

## Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 9. Mitt.<sup>1</sup>:

Bildung, Struktur und Konfiguration von  
*Z*- und *E*-Arylmethyliden-3,4-dimethyl-3-pyrrolin-2-onen

Von

**H. Falk, K. Grubmayr und O. Hofer**

Aus der Lehrkanzel für Organische Chemie der Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 4. November 1974)

*On the Chemistry of Pyrrole Pigments, IX.: Syntheses, Structures and Configurations of Z- and E-arylmethylidene-3,4-dimethyl-3-pyrroline-2-ones*

The condensation of 3,4-dimethyl-3-pyrrolin-2-one with *p*-methyl-, *p*-chloro-benzaldehyde and ferrocenealdehyde yields the *Z*- and *E*-isomers of the corresponding condensates. Due to kinetic control the *Z*-isomers are obtained almost exclusively in this reaction. The *E*-isomers of the two first-mentioned products can be produced by photochemical isomerization. The structures (tautomeric forms) and configurations of the isomers were established by the Lanthanide-induced-shift-technique and by evaluating the Nuclear-Overhauser-Effect.

### Einleitung

Bei den bisherigen Untersuchungen<sup>1-8</sup> sind wir davon ausgegangen, das Verständnis der Stereochemie und Chemie von Gallenpigmenten zunächst durch ein sorgfältiges Studium von Partialstrukturen zu vertiefen. Für das Pyrromethensystem konnte durch Anwendung spektroskopischer und quantenchemischer Verfahren auf die bevorzugte Konformation im gelösten Zustand, die Lage des Gleichgewichtes bei unsymmetrisch substituierten Verbindungen und die Beziehung zwischen Konformation und Absorptionsspektren ebenso geschlossen werden, wie auf die dynamischen Prozesse des *inter*- und *intramolekularen* Protonentransfers.

Eine weitere solche Partialstruktur von Gallenpigmenten findet sich in den Pyrromethenonen. Es zeigt sich, daß hier offenbar zwei Typen zu unterscheiden sind, solche, bei denen der mit Sauerstoff substituierte Ring in ein Wasserstoffbrückensystem einbezogen wer-

den kann, und solche, in denen er diese Art von Bindungen nicht betätigen kann. Wir haben uns dieser letzteren Substanzklasse zugewendet und hier wiederum nach einfachsten Modellsystemen gesucht, bei denen die interessierenden Phänomene, wie das Auftreten geometrischer Isomere, die Umwandlung dieser Isomere ineinander und der Zusammenhang von Lichtabsorption und Struktur in möglichst übersichtlicher und eindeutiger Weise studiert werden können.

Die Literatur enthält u. W.<sup>9, 10</sup> trotz zahlreicher Angaben über die Darstellung und Eigenschaften von Pyromethenonen kaum Angaben über das Problem der geometrischen Isomerie oder eine Konformationsanalyse dieser Systeme. Ebenso stellen die Vorstellungen über Isomerie und Konformationszustände von Gallenpigmenten der verschiedensten Strukturen zumeist Hypothesen auf der Basis von Vermutungen dar. Erst 1970 findet sich ein Hinweis auf geometrische Isomere: die Konfiguration der 3,3-Dimethyl-5-(3,4-dimethyl-2-pyrrolylmethylen)-pyrrolidin-2,4-dione und der daraus abgeleiteten Gallenpigment-analoga konnte auf chemischem Wege ermittelt werden<sup>11</sup>.

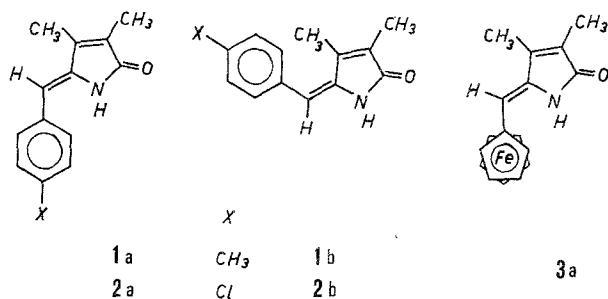
Da einerseits die Tautomerie des „Hydroxypyrrol“-Teils und andererseits die Eigenschaften des Pyrrolrestes das Bild sehr verwirrend gestalten und zudem einfach substituierte Pyromethenone in den üblichen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind, haben wir auf substituierte Arylmethylidenderivate des 3-Pyrrolin-2-ons zurückgegriffen. Solche Verbindungen wurden schon dargestellt, in Hinblick auf das Vorliegen tautomerer Formen wurden Indizien für die Laktamstruktur gesammelt, jedoch die Möglichkeit der geometrischen Isomerie außer acht gelassen<sup>12</sup>. Nur im Fall der Totalsynthese des *Chamaemelum Nobile*-Thiophenlactons wurden die beiden, als Nebenprodukte angefallenen geometrischen Isomere des p-Methoxybenzal-3-pyrrolin-2-ons charakterisiert<sup>13</sup>.

In der vorliegenden Mitteilung soll nun über die Synthese, Struktur- und Konfigurationsermittlung der geometrischen Isomere von Arylmethyliden-3,4-dimethyl-3-pyrrolin-2-onen berichtet werden.

### Darstellung, Analytik und Photoisomerisierung von Arylmethyliden-3-pyrrolin-2-onen

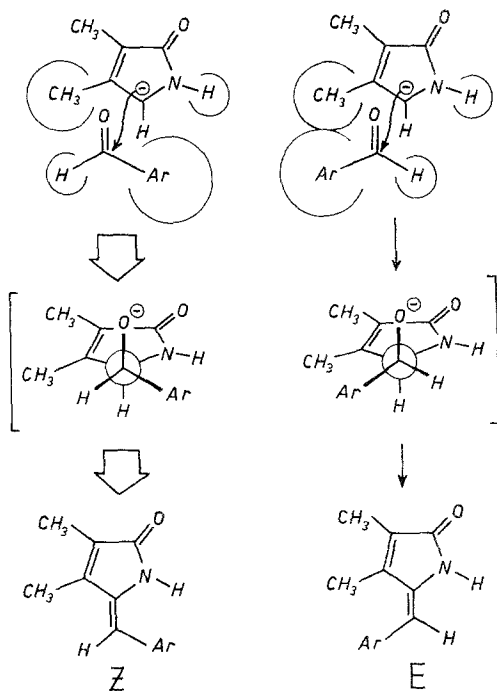
Bei der Darstellung der Isomerengemische — wie sich im Verlauf der Untersuchungen herausstellte und unten ausführlich dokumentiert wird, handelt es sich um weitgehend reine *Z*-Isomere — hielten wir uns an die in der Literatur beschriebene<sup>12</sup> Kondensation von aromatischen Aldehyden mit 3,4-Dimethyl-3-pyrrolin-2-on in wäßrig-methanol. Lauge. Das Rohprodukt zeigte bei den Verbindungen 1—3 ein *Z/E*-Verhältnis von 9,4, 48,0 bzw. > 100.

Unter den Synthesebedingungen sind sowohl **1 a** als auch **1 b** konfigurationsstabil, womit bewiesen ist, daß die bei der Synthese erzielten Isomerenverhältnisse das Resultat einer kinetischen Reak-



tionskontrolle sind. Das Ergebnis in bezug auf die hohe Stereoselektivität läßt sich demnach mit Hilfe eines „steric-approach-control“-Modells rationalisieren (vgl. Schema 1).

Schema 1



Die Differenz der freien Aktivierungsenthalpie,  $\Delta \Delta G^\ddagger$  (1,51 kcal/Mol für **1 a**—**1 b**; 2,60 kcal/Mol für **2 a**—**2 b**; 70 °C), die aus dem

Isomerenverhältnis folgt, spiegelt den Größenunterschied zwischen den „Pyrrolinonliganden“, C—CH<sub>3</sub> und N—H wieder.

Die analytische bzw. präparative Trennung der geometrischen Isomeren ist durch Dünnschichtchromatographie an Kieselgel möglich (z. B. Kieselgel HF<sub>254</sub>, CHCl<sub>3</sub>/CH<sub>3</sub>OH = 30/1;  $R_f^{1a} = 0,83$ ,  $R_f^{1b} = 0,56$ ). Für die quantitative Auswertung bedient man sich zweckmäßig der schnellen Hochdruck-Flüssigkeitschromatographie (vgl. exper. Teil).

Durch Einstrahlen von Licht im Bereich der intensiven, langwelligen Absorptionsbande (etwa 340 nm) erreicht man im Falle der Verbindungen **1 a**, **1 b** (1 : 2,8) und **2 a**, **2 b** (1 : 0,7) die Einstellung eines photostationären Zustandes. PPP-SCF-LCAO-MO-Rechnungen (worüber in einer folgenden Mitteilung berichtet werden soll) an diesen Systemen deuten darauf hin, daß die Bindungsordnung für diesen langwelligen Übergang an der Stelle der Grundzustands-Doppelbindung Einfachbindungscharakter annimmt, d. h. für die Photoisomerisierung ein Singlett-Mechanismus möglich sein sollte. Setzt man bei der Photoisomerisierung von **1 a**—**1 b** Ferrocen zu (von diesem ist bekannt, daß es Triplet-Zustände über einen weiten Energiebereich sehr effektiv desaktiviert<sup>14</sup>), so tritt keine Verzögerung der Isomerisierungsgeschwindigkeit ein. Ebenso deutet der Umstand, daß der Ausschluß von Sauerstoff nicht zur Beschleunigung der Isomerisierung führt, darauf hin, daß diese Reaktion über einen Singlettzustand verläuft (Sauerstoff führt jedoch zur langsamen Photozersetzung der Produkte). Daß im Falle der Verbindung **3 a** keine Photoisomerisierung beobachtbar ist, führt jedoch zur gegenteiligen Folgerung\* — um so mehr als sich zeigen ließ, daß Ferrocenyl-Analoga von Stilbenen glatt photoisomerisierbar<sup>15</sup> sind.

### Struktur- und Konfigurationszuordnung

Arylmethyliden-3-pyrrolin-2-one vom Typ der Verbindung **1** ergeben auf der Basis einer Inkrement-Schätzung der Bindungsenergien<sup>16</sup> die in Schema 2 gezeigte Tautomeriehyperfläche (kcal/Mol).

Zur Ausbildung geometrischer Isomere sind hierbei a priori lediglich  $T_1$  und  $T_3$  befähigt,  $T_2$  hat keine *meso*-ständige Doppelbindung und für  $T_4$  sind die geometrischen Isomere wegen der  $C_{2v}$ -Symmetrie des entstehenden chinoiden Systems identisch.

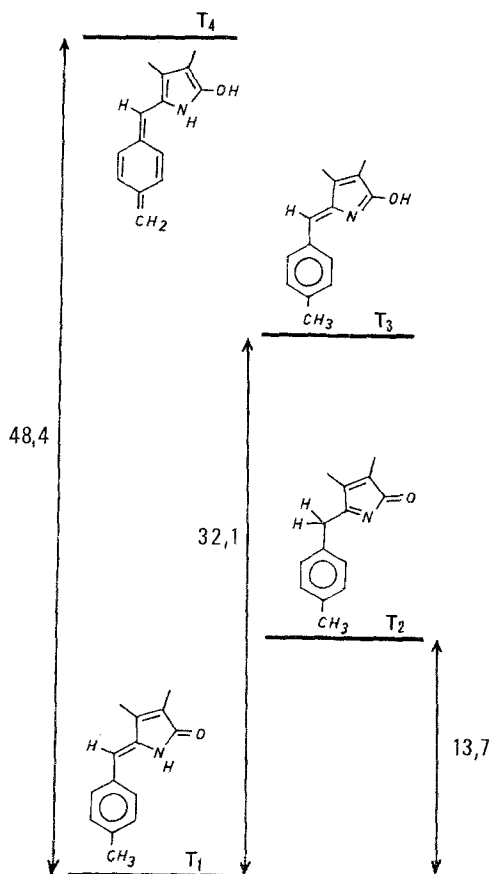
Da, wie oben beschrieben, beide Isomere (z. B. **1 a** und **1 b**) zugänglich sind, erübrigt sich zunächst die Diskussion der Formen  $T_2$  und  $T_4$  (diese sind ja auch schon auf Grund des NMR-Spektrums auszuschließen). Hinsichtlich der Strukturen  $T_1$  und  $T_3$  wurden in der Literatur<sup>13</sup> für das

\* Dieser Befund könnte natürlich auch aus einer evtl. Konfigurationslabilität der *E*-Form resultieren.

Benzalkondensat Indizien zugunsten von  $T_1$  im kristallinen Zustand und von  $T_3$  in methanol. Lösung gefunden.

Die Struktur und Konfiguration der Isomeren **1 a**, **1 b**, **2 a**, **2 b** und **3 b** folgt eindeutig (und sogar überbestimmt) aus den folgenden Kernresonanzexperimenten:

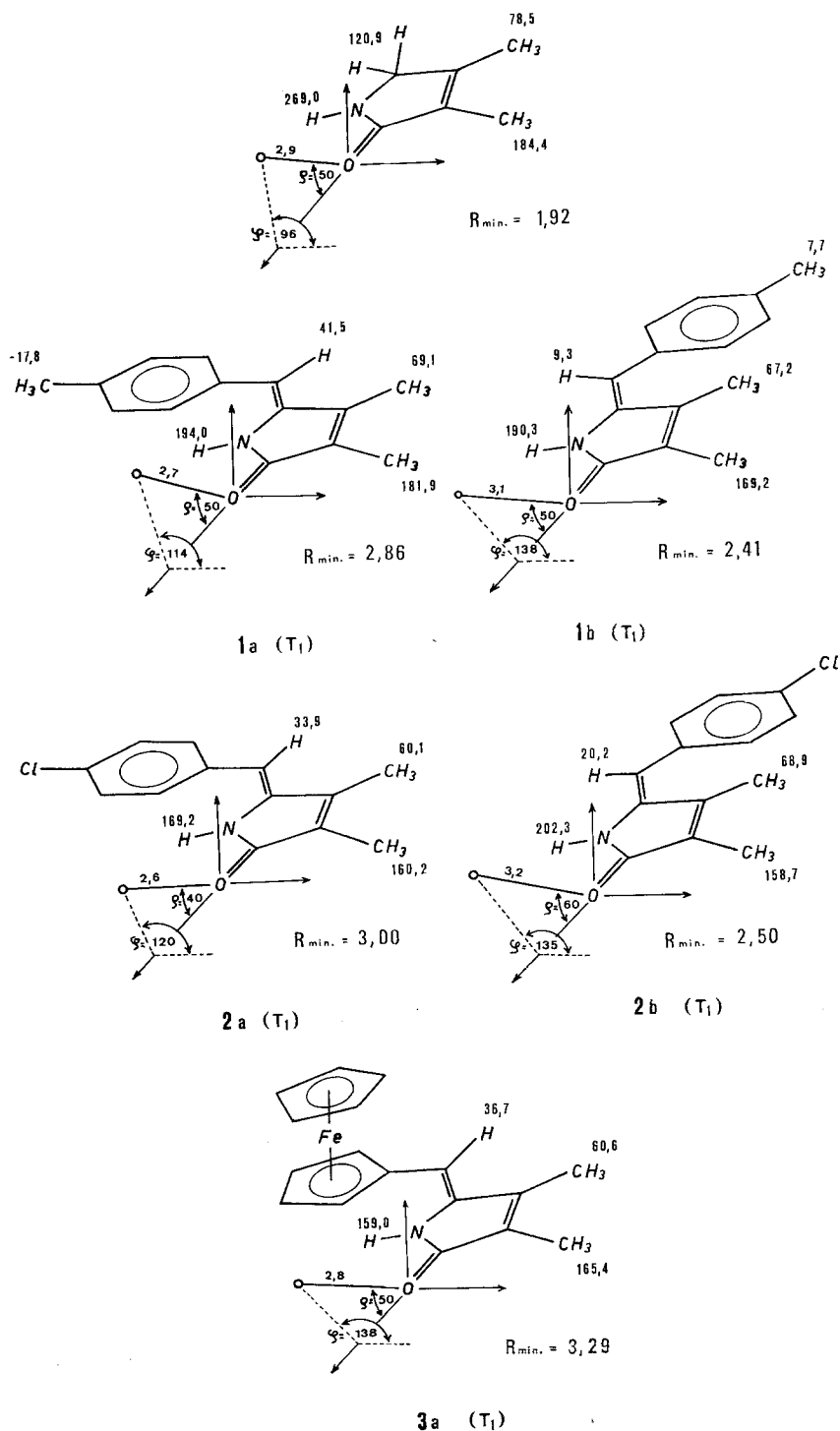
Schema 2



a) Lanthanid-induzierte Verschiebungen

Wie auch schon in einer vorangegangenen Untersuchung<sup>6</sup> haben wir die durch den Zusatz von Tris[dipivalomethanato]-Europium<sup>III</sup> hervorgerufene Verschiebung der Protonenresonanzsignale mit Hilfe

### Schema 3



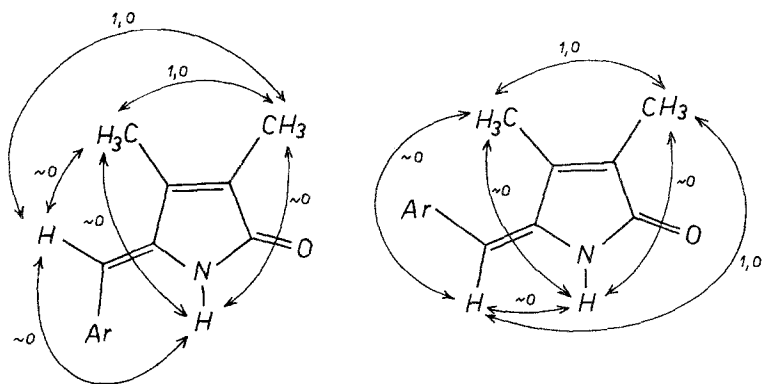
des Verfahrens von *Davis* und *Willcott III*<sup>17</sup> (Fortran-IV-Rechenprogramm PDIGM) ausgewertet und die Resultate für die einzelnen Hypothesen einem Signifikanztest<sup>18</sup> unterworfen. Als Koordinationszentrum ergibt nur die Wahl des Sauerstoffs (Amid) sinnvolle Resultate. Auf diese Weise kann man für die Verbindungen 1—3 sowohl die Signalzuordnung kontrollieren, als auch die Feststellung der tautomeren Form ( $T_1$ ) sowie die Konfigurationszuordnung treffen:

Die in Schema 3 eingetragenen Daten liegen hinsichtlich des Zutreffens von Signalzuordnungs-, Struktur- und Konfigurations-Hypothesen im Wahrscheinlichkeitsbereich oberhalb 95%! Setzt man z. B. die Daten von 1 a für die Tautomeriehypothese  $T_3$  an, so wird  $R_{\min.} = 53\%$ ; für die Hypothese einer *E*-Konfiguration erhält man  $R_{\min.} = 12\%$ ; vertauscht man die Zuordnung der  $\text{CH}_3$ -Gruppensignale, ist  $R_{\min.} = 32\%$ . Entsprechend verhält es sich mit den weiteren möglichen Kombinationen.

#### b) Kern-Overhauser-Effekte

Hier seien zunächst in Schema 4 die für die untersuchten Verbindungen gefundenen Kopplungscharakteristika (Kopplungskonstanten in Hz) skizziert.

Schema 4



Sie wurden durch Entkopplungs- und Deuteriumaustauschexperimente (100 MHz) ermittelt. Auffällig ist die nicht konfigurations-spezifische Kopplung des vinylichen Protons mit der 3ständigen Methylgruppe.

Einstrahlen der Frequenz der 4ständigen Methylgruppe (95 db) führt zu den folgenden Kern-*Overhauser*-Effekten:

Verbindung	Integralzunahme für das „vinylische“ Proton (%)
<b>1 a</b>	23 ± 3
<b>1 b</b>	0 ± 1
<b>2 a</b>	23 ± 3
<b>2 b</b>	0 ± 1
<b>3 a</b>	20 ± 5

Der Kern-*Overhauser*-Effekt bestätigt demnach ausgezeichnet die unter a) getroffene Konfigurationszuordnung und ist als diagnostisches Hilfsmittel für solche Zuordnungen dann zu verwenden, wenn im Molekül weitere funktionelle Gruppen vorliegen, die mit dem Lanthanidreagens koordinieren können.

#### Ausblick

Die Isolierung und Photoisomerisierung der *Z*- und *E*-Isomeren führte bei Arylmethyliden-3-pyrrolin-2-onen, die in Stellung „4“ des Pyrrolinonringes einen Alkylrest (Methyl) tragen, erstmals zu einer verbindlichen Aussage über die Struktur und Konfiguration dieser Isomeren. Für die Struktur- und Konfigurationszuordnung bei diesem Verbindungstyp sind im wesentlichen zwei Verfahren anwendbar: die Lanthanid-induzierte Verschiebung (sofern nicht zusätzlich zum Lactam koordinierende Gruppen im Molekül vorliegen) und die Messung des Kern-*Overhauser*-Effektes. In der Folge sollen nun die sterischen Verhältnisse an der Aryl—Methin-Bindung in den beiden Isomeren, die Eigentümlichkeiten der Lichtabsorption und die Möglichkeiten der thermischen und chemischen Isomerisierung abgeklärt werden, um so schließlich zu einem besseren Verständnis der Eigenschaften von Pyrromethenonen zu gelangen.

#### Dank

Für die Durchführung der „Lanthanidenexperimente“ danken wir Frl. *H. Martinek* sehr herzlich; unser Dank gilt aber vor allem Frau Dr. *U. Herzig* für die Aufnahme der 100 MHz-Spektren (Entkopplung, *NOE*) — sie wurden uns freundlicherweise von Herrn Prof. Dr. *U. Schmidt* auf dem aus Mitteln des Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich angekauften Gerät gestattet;

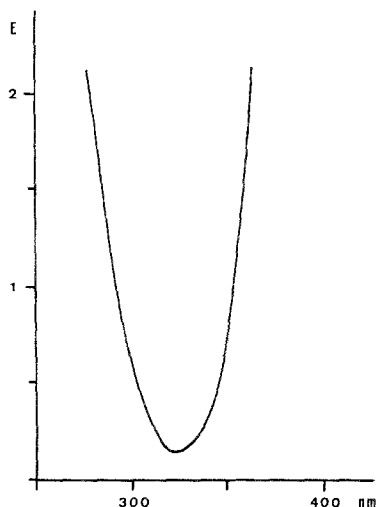


aus denselben Fondsmitteln wurde auch die Anschaffung des Flüssigkeitschromatographen UFC-1000/06 ermöglicht. Das vorliegende Projekt wird von der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien finanziell unterstützt.

### Experimenteller Teil

Die Protonenresonanzspektren erhielt man auf den Varian-A 60 A- und XL 100-Spektrometern (*TMS* als innerer Standard). Die Lanthanid-induzierten Verschiebungen bestimmte man in der üblichen Weise (vgl. <sup>6</sup>)

Schema 5



durch Zusatz von Tris[dipivalomethano]Eu<sup>III</sup> („Merck“) zu Lösungen der Isomeren in  $\text{CDCl}_3$  — das Mengenverhältnis von Substrat und Reagens wurde durch Integration geeigneter Signale bestimmt; die in der Übersicht (S. 306) angegebenen Daten gelten für ein Molverhältnis von 1 : 0,33. Die Messung der Kern-*Overhauser*-Effekte erfolgte an verdünnten, sorgfältig mit Argon gespülten Lösungen in  $\text{CDCl}_3$  und  $\text{CD}_3\text{OD}$ . Die Massenspektren wurden auf einem Varian-MAT-CH 7-Spektrometer gemessen.

Zur analytischen und präparativen dünn-schichtchromatographischen Trennung der geometrischen Isomeren fand Kieselgel  $\text{HF}_{254}$  nach *Stahl* („Merck“) mit dem Lösungsmittelgemisch  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{OH} = 30/1$  Verwendung. Die Verbindungen geben sich hierbei durch kräftige Fluoreszenzlösung (254 nm) zu erkennen. Für die quantitative Auswertung stand ein Universalflüssigkeitschromatograph UFC 1000/06 (*Hupe* und *Busch*, nunnmehr *Hewlett-Packard*) zur Verfügung; Säule: 1 m  $\times$  3,2 mm Sil-X-II; Laufmittel: n-Hexan/ $\text{CHCl}_3 = 80/20$ ; UV-Detektor: 254 nm (die molaren Extinktionskoeffizienten bei dieser Wellenlänge finden sich in der Beschreibung der einzelnen Isomeren, sie sind vom Lösungsmittel weitgehend unabhängig); bei einem Säulenvordruck von 70 atü gab dies eine

Durchlaufgeschwindigkeit von 0,7 ml/min, wobei z. B. für die Isomeren **1 a** und **1 b** Retentionszeiten von 3,5 und 9,0 Min. beobachtet wurden.

Die Schmelzpunkte bestimmte man mit Hilfe eines *Kofler*-Heiztischmikroskops; sie sind unkorrigiert.

Für die Isomerisierungsversuche wurde eine Quecksilber-Hochdrucklampe („Hanau“, TQ 150) unter Einsatz der Filterkombination: 2 mm Pyrexglas/50 mm einer wäßr. Lösung von 100 g  $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  pro Liter (vgl. Schema 5 für die Filtereigenschaften) verwendet. Die Lösungen von **1**, **2** und **3** in Benzol (p. A. „Merck“) (0,25 mMol/50 ml) wurden sorgfältig entgast und unter Argonschutz bestrahlt. Der Reaktionsverlauf wurde durch Probennahme (Durchstichstopfen/Injektionsspritze) und schnelle Flüssigkeitschromatographie verfolgt.

Die verwendeten Lösungsmittel waren jeweils analysenreine handelsübliche Ware.

Bei der Kondensation von 3,4-Dimethyl-3-pyrrolin-2-on (dargestellt nach Lit.<sup>19)</sup> mit p-Tolylaldehyd, p-Chlorbenzaldehyd und Ferrocenlaldehyd („Fluka“) wurde in folgender Weise vorgegangen (vgl. <sup>12)</sup>):

222 mg (2 mMol) 3,4-Dimethyl-3-pyrrolin-2-on löste man in einer Mischung von 4 ml 4*n*-NaOH (16 mMol) und 2 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Hiezu fügte man 2 mMol des entspr. Aldehyds, gelöst in 2 ml  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Nach 4—5 Min. Rückflußkochen (unter Argonatmosphäre wird die Bildung von Zersetzungsprodukten unterdrückt) kristallisiert das Produkt aus. Abkühlen, Absaugen, Waschen mit Wasser und wäßr. Methanol gibt das Rohprodukt (für die Bestimmung des gebildeten Isomerenverhältnisses wurde ein gesamter Ansatz, der unter Lichtausschluß durchgeführt worden war, abgedampft und ohne weitere Reinigungsoperation analysiert; ebenso verfuhr man mit den reinen Isomeren zur Festlegung der kinetischen Reaktionskontrolle — auch nach einer Reaktionszeit von 1 Stde. konnte keine Verschiebung von Isomerenverhältnissen beobachtet werden). Das Produkt ist im Falle der Benzalkondensate gelb gefärbt — es sei darauf hingewiesen, daß die farbige Verunreinigung nicht durch Kristallisation oder Sublimation abzutrennen war; nur nach Chromatographie an Silicagel erhält man die rein weißen Kondensate (vgl. hiezu <sup>12)</sup>); das Ferrocenylderivat ist rotbraun.

Bei diesem Verfahren erhielt man die in der folgenden Aufstellung enthaltenen Ausbeuten (% d. Th.) an Rohkristallisaten; bei der Photoisomerisierung stellte sich nach den angegebenen Zeiten der Stationärzustand (% **a**-Isomer) ein.

Verbindung	Ausb.	Dauer, Min.	% <b>a</b> -Isomer
<b>1 (a + b)</b>	68	180	26
<b>2 (a + b)</b>	81	120	58
<b>3 a</b>	38	180	100

Die Isomeren wurden durch präparative Dünnschichtchromatographie aufgetrennt. Im Fall von **3 a** wurde auch ohne Filter und mit einer HPK-125 W-Lampe (Philips) (vgl. <sup>15)</sup> versucht, eine Isomerisierung zu erreichen, jedoch ohne Erfolg. Für die „Quench-Experimente“ wurden dem Bestrahlungsansatz 10 Mol% Ferrocen zugegeben. Die unten im einzelnen beschriebenen Produkte gaben nach Kristallisation aus Methanol/Wasser befriedigende Elementaranalysen.

*Z-3,4-Dimethyl-5-(4-methylphenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on (1 a,*  
 $C_{14}H_{15}NO$ ), Schmp. 203—204°.

NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , 60 MHz): 7,90 (breit, NH), 7,31 (Schwerpunkt des aromatischen  $AA'BB'$ -Systems, 4 H), 6,12 (singlettartig, =CH—), 2,39 (s,  $CH_3^{aromat.}$ ), 2,11 (verbreitertes s,  $CH_3^4$ ), 1,94 ppm (verbreitertes s,  $CH_3^3$ ).

MS (70 eV, 50°):  $M^+ = 213$ , Fragmentierung in Einklang mit der Struktur.

IR (KBr): 1670  $cm^{-1}$  (C=O).

$\epsilon_{254}$  (Äthanol): 7190.

*E-3,4-Dimethyl-5-(4-methylphenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on (1 b,*  
 $C_{14}H_{15}NO$ ), Schmp. 207—211°

NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , 60 MHz): 8,50 (breit, NH), 7,22 (Schwerpunkt des aromat.  $AA'BB'$ -Systems), 6,62 (singlettartig, =CH—), 2,40 (s,  $CH_3^{aromat.}$ ), 1,92 (verbreitertes s,  $CH_3^3$ ), 1,78 ppm (verbreitertes s,  $CH_3^4$ ).

MS (70 eV, 25°):  $M^+ = 213$ , Fragmentierung in Einklang mit der Struktur.

IR (KBr): 1675  $cm^{-1}$  (C=O).

$\epsilon_{254}$  (Äthanol): 5730.

*Z-3,4-Dimethyl-5-(4-chlorphenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on (2 a,*  
 $C_{13}H_{12}ClNO$ ), Schmp. 225—228°

NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , 60 MHz): 8,29 (breit, NH), 7,44 (Schwerpunkt des aromat.  $AA'BB'$ -Systems), 6,11 (singlettartig, =CH—), 2,13 (verbreitertes s,  $CH_3^4$ ), 1,97 ppm (verbreitertes s,  $CH_3^3$ ).

MS (70 eV, 90°):  $M^+ = 233$ , Fragmentierung in Einklang mit der Struktur.

IR (KBr): 1670  $cm^{-1}$  (C=O).

$\epsilon_{254}$  (Äthanol): 2550.

*E-3,4-Dimethyl-5-(4-chlorphenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on (2 b,*  
 $C_{13}H_{12}ClNO$ ), Schmp. 217—221°

NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , 60 MHz): 8,12 (breit, NH), 7,24 (Schwerpunkt des  $AA'BB'$ -Systems), 6,43 (singlettartig, =CH—), 1,88 (verbreitertes s,  $CH_3^3$ ), 1,72 ppm (verbreitertes s,  $CH_3^4$ ).

MS (70 eV, 70°):  $M^+ = 233$ , Fragmentierung in Einklang mit der Struktur.

IR (KBr): 1680  $cm^{-1}$  (C=O).

$\epsilon_{254}$  (Äthanol): 6940.

*Z-3,4-Dimethyl-5-(ferrocenylmethyliden)-3-pyrrolin-2-on (3 a,*  
 $C_{17}H_{17}FeNO$ ), Schmp. 197—198°

NMR ( $CDCl_3$ ,  $\delta$ , 60 MHz): 7,70 (breit, NH), 5,89 (singlettartig, =CH—), 4,44 (Schwerpunkt des Ferrocenyl- $AA'BB'$ -Systems), 4,18 (s, 5 H), 2,06 (verbreitertes s,  $CH_3^4$ ), 1,91 ppm (verbreitertes s,  $CH_3^3$ ).

MS (70 eV, 60°):  $M^+ = 307$ , Fragmentierung in Einklang mit der Struktur.

IR (KBr): 1660  $cm^{-1}$  (C=O).

UV (Äthanol): 487 (1490), 348 (19 320, sh), 335 (21 800), 276 (7000), nm ( $\epsilon$ ).

## Literatur

- <sup>1</sup> 8. Mitt.: *H. Falk* und *O. Hofer*, *Mh. Chem.* **106**, 115 (1975).
- <sup>2</sup> *H. Falk*, *O. Hofer* und *H. Lehner*, *Mh. Chem.* **105**, 169 (1974).
- <sup>3</sup> *H. Falk*, *O. Hofer* und *H. Lehner*, *Mh. Chem.* **105**, 366 (1974).
- <sup>4</sup> *H. Falk*, *S. Gergely* und *O. Hofer*, *Mh. Chem.* **105**, 853 (1974).
- <sup>5</sup> *H. Falk* und *O. Hofer*, *Mh. Chem.* **105**, 995 (1974).
- <sup>6</sup> *H. Falk*, *S. Gergely* und *O. Hofer*, *Mh. Chem.* **105**, 1004 (1974); in dieser Mitt. wurden ebenfalls die „shift“-Werte für ein Molverhältnis 1 : 0,33 angegeben, jedoch irrtümlich als 1 : 1-Daten zitiert.
- <sup>7</sup> *H. Falk*, *S. Gergely* und *O. Hofer*, *Mh. Chem.* **105**, 1019 (1974).
- <sup>8</sup> *H. Falk* und *O. Hofer*, *Mh. Chem.* **106**, 97 (1975).
- <sup>9</sup> *W. Rüdiger*, *Fortschr. Chem. Org. Naturst.* **29**, 61 (1971).
- <sup>10</sup> *A. Gossauer*, *Die Chemie der Pyrrole*. Berlin-Heidelberg-New York: Springer. 1974.
- <sup>11</sup> *A. Gossauer* und *H. H. Inhoffen*, *Ann. Chem.* **738**, 18 (1970).
- <sup>12</sup> *H. Plieninger*, *H. Bauer* und *A. R. Katritzky*, *Ann. Chem.* **654**, 165 (1962).
- <sup>13</sup> *K. Yamada*, *Y. Togawa*, *T. Kato* und *Y. Hirata*, *Tetrahedron* **27**, 5445 (1971).
- <sup>14</sup> *A. J. Fry*, *R. S. H. Liu* und *G. S. Hammond*, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 4781 (1966); *M. Kikuchi*, *K. Kikuchi* und *H. Kokobun*, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **47**, 1331 (1974).
- <sup>15</sup> *R. Eberhardt*, *H. Lehner* und *K. Schlögl*, *Mh. Chem.* **104**, 1409 (1973).
- <sup>16</sup> *L. Pauling*, *The Nature of the Chemical Bond*. Ithaca: Cornell Univ. Press. 1960.
- <sup>17</sup> *M. R. Willcott III*, *R. E. Lenkinski* und *R. E. Davis*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 1742 (1972); für die Überlassung eines Programm-decks des PDIGM-Programms danken wir Herrn Prof. *R. E. Davis* sehr herzlich.
- <sup>18</sup> *W. C. Hamilton*, *Acta Cryst.* **18**, 502 (1965); *R. E. Davis* und *M. R. Willcott III*, *J. Amer. Chem. Soc.* **94**, 1744 (1972).
- <sup>19</sup> *J. H. Atkinson*, *R. S. Atkinson* und *A. W. Johnson*, *J. Chem. Soc.* **1964**, 5999.

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Doz. Dr. H. Falk*  
*Lehrkanzel für Organische Chemie*  
*Universität Wien*  
*Währinger Straße 38*  
*A-1090 Wien*  
*Österreich*