

Farbstoffe durch Amin—HCN-Austauschreaktion am 2-Dicyanomethylen-1,3-indandion, 2. Mitt.

Synthesen mit Nitrilen, 39. Mitt.

Von

H. Fischer-Colbric, H. Aigner und H. Junek

Aus der Abteilung für Organische Chemie I, Institut für Organische Chemie
der Universität in Graz, Österreich

(Eingegangen am 17. März 1975)

Syntheses with Nitriles, XXXIX: Dyes Obtained from Dicyanomethylene-1.3-indandione by Amine—HCN-Exchange, II

Further examples for the amine—HCN-exchange reaction of dicyanomethylene-1.3-indandione are given. With aminonaphthoquinones and aminoanthraquinones, resp., thermolabile adducts are isolated, which eliminate HCN to anthrachinoyl-amino-dioxo-indanylidene-acetonitriles and dioxo-indanylidene-naphthochinoyl-amino-acetonitriles, resp. The reaction of dicyanomethylene-1.3-indandione with amino-pyrazoles yields indeno-pyrazolo-pyridines, formed by elimination of HCN and condensation. In the presence of piperidine or morpholine malononitrile is added to dicyanomethylene-indandione and orange-red amino-dioxo-indanylidene-piperidino- (morpholino-) propene-dicarbonitriles are formed.

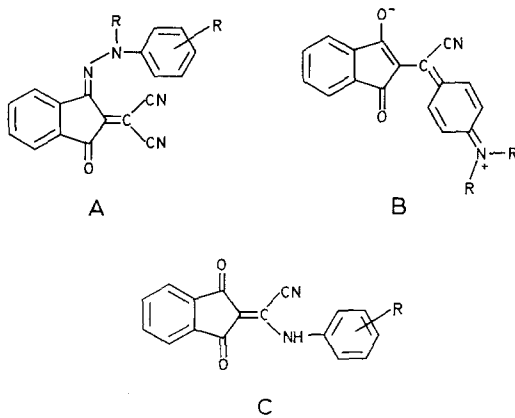
Seit einigen Jahren gewinnt die Chemie der Alkylidenmalonitrile steigendes Interesse im industriellen Bereich. In Kombination mit geeigneten Strukturelementen erweist sich die Dicyanomethylengruppe als sehr brauchbare Akzeptorkomponente, die günstige Farbstoffeigenschaften hervorbringt. Eine deutliche bathochrome Verschiebung der ersten Absorptionsbande im Vergleich mit diesen Alkylidenmalonitrilen zeigen Imino- bzw. Anilinomethylen-malonitrile. Dafür finden sich Anwendungsbereiche als Farbstoffe¹, UV-Lichtfilter² und Kopiermaterial³.

In Fortführung eines seit längerem bestehenden Konzeptes beschäftigt sich die vorliegende Arbeit mit der Ausarbeitung weiterer Farbstofftypen, ausgehend vom 2-Dicyanomethylen-1,3-indandion (1). Dazu stehen mehrere Wege offen:

1. Durch Umwandlung einer Carbonylfunktion in **1** in das entsprechende Phenylhydrazon wird eine Donor—Akzeptor-Wechselwirkung erzielt, wodurch tiefblau bis grün gefärbte Körper erhalten werden (**A**)⁴.

2. N-substituierte Aniline greifen **1** in p-Stellung an und verdrängen in **1** eine Nitrilgruppe⁵. Dadurch entstehen violette Merocyanine (**B**).

3. Durch die Amin—HCN-Austauschreaktion an **1** gelingt es, mit Aminen durch einen nukleophilen Angriff eine Cyangruppe in **1** so durch eine Donorgruppe zu ersetzen, daß unsymm. Indigoide entstehen (**C**)^{6, 7}.



Die letztgenannte Reaktion wurde in der vorliegenden Arbeit an speziellen Beispielen weiter untersucht und eine Abgrenzung ihrer Anwendungsfähigkeit durchgeführt. So werden bei der Umsetzung von **1** mit 1-Amino- bzw. 1-Amino-4-hydroxy-anthrachinon (**2 a, b**) als Primärprodukte die Addukte **3 a, b** gefaßt. Beim Erhitzen in hochsiedenden Lösungsmitteln wird HCN eliminiert und man gelangt zu den erwarteten Endprodukten **4 a, b**.

In allen untersuchten Umsetzungen arom. Amine, bei denen der Stickstoff an **1** nukleophil angreift, ist es bisher nicht gelungen, diese Addukte präparativ zu fassen^{7, 8}. Ein weiterer Unterschied im Verhalten der Aminoanthrachinone **2 a, b** gegenüber **1** ist darin zu bemerken, daß der Farbstoffcharakter in den Endprodukten **4 a, b** viel weniger ausgeprägt ist als in den Addukten **3 a, b**.

Wie die in Tab. 1 wiedergegebenen Elektronenspektren zeigen, wird bei der thermischen Umwandlung von **3 b** in **4 b** im Bereich des langwelligeren Maximums (530 nm) eine starke hypochrome Veränderung beobachtet. Weiters ist ersichtlich, daß im selben Bereich sowohl das eingesetzte Chinon **2 b**, als auch das Addukt **3 b** und das Endprodukt **4 b** ihre längstwellige

Absorptionsbande aufweisen. Daraus geht hervor, daß der Farbstoffcharakter von **3 b** ausschließlich auf dem chromogenen System des Chinons **2 b** beruht und auch nach HCN-Eliminierung zu **4 b** keine Farbstoffbildung wie unter **C** angegeben erfolgt. Es kann angenommen werden, daß der Chinoncharakter des eingesetztenamins die zur Bildung eines unsymm. Indigoids notwendige Donorwirkung des Aminstickstoffs so stark abschwächt, daß eine Konjugation verhindert wird.

Tabelle 1. *Angaben zu den Elektronenspektren von 2 b, 3 b und 4 b (in CH₃OH)*

2 b						
λ (nm)	245	—	280 (sh)	500 (sh)	530	565 (sh)
ε	30 900	—	6 600	7 500	10 500	8 650
3 b						
λ (nm)	245	270	280 (sh)	500 (sh)	530	565 (sh)
ε	41 500	26 000	8 400	7 500	10 500	8 650
4 b						
λ (nm)	240	—	300	—	530	550 (sh)
ε	15 900	—	2 400	—	3 200	2 100

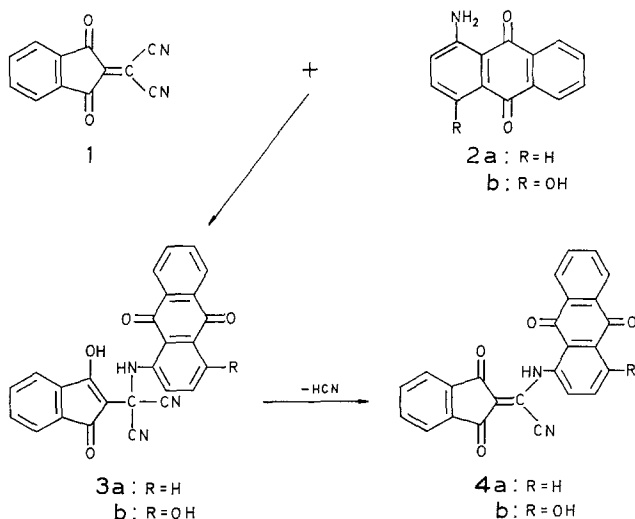
Tabelle 2. *Angaben zu den Elektronenspektren von 7 im neutralen und alkalischen Bereich (in CH₃OH)*

neutral						
λ (nm)	230	275	350	—	435	—
ε	48 400	59 500	6 800	—	8 000	—
alkalisch						
λ (nm)	230	300	350	380	—	600
ε	50 000	50 000	7 200	10 000	—	11 200

Analog den Aminoanthrachinonen reagiert 2-Aminonaphthochinon (**5**) zunächst zur Additionsverbindung **6**, die unter HCN-Abspaltung beim Erhitzen in Nitrobenzol in **7** übergeht.

Dieses Produkt zeigt enge strukturelle Verwandtschaft zu den von *Ollinger*, *Remp* und *Junek*⁹ beschriebenen Bis-Enaminoketonen mit Indikatoreigenschaften. Nach der Ablösung des Protons vom Stickstoff im alkalischen Medium wird die langwellige Absorptions-

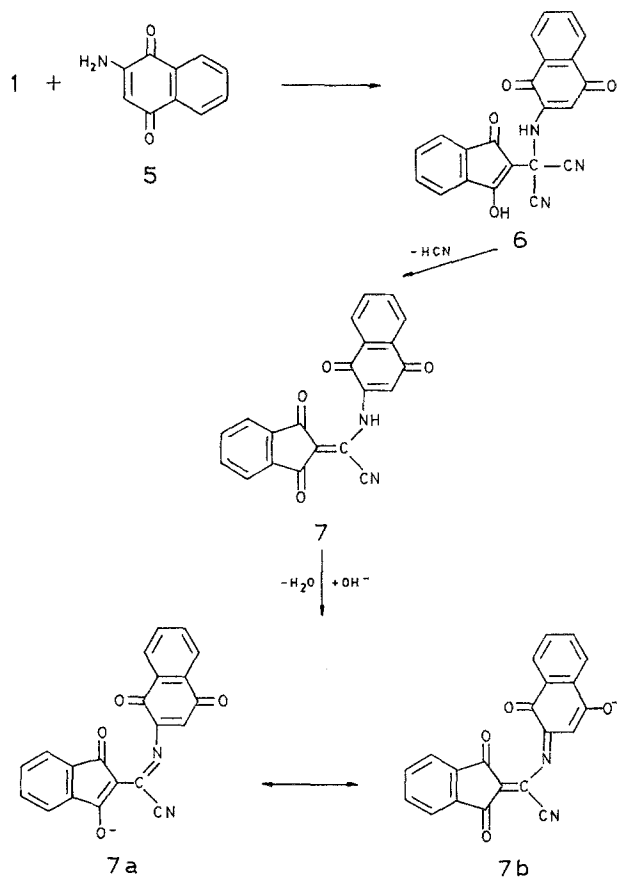
bande bathochrom verschoben^{10, 11}, beruhend auf einer Vergrößerung des Chromophors. Im Falle von **7** ist ein Farbumschlag von gelb nach tiefblau (**7 a—b**) zu beobachten, das langwellige Maximum wird um 165 nm von 435 nm auf 600 nm verschoben (siehe Tab. 2).



Die Reaktion von **1** mit Aminoantipyrin ist bereits untersucht worden und zeigt den beschriebenen Amin—HCN-Austausch⁶. In weiterer Folge sind nun das 5-Amino-1-phenyl-pyrazol (**8 a**), sowie das 5-Amino-3-methyl-1-phenyl-pyrazol (**8 b**) in die Untersuchungen einbezogen worden. In beiden Fällen bleibt die Reaktion nicht beim Amin—HCN-Austausch stehen, sondern es kommt zu einem zusätzlichen nukleophilen Angriff der Methylengruppe des Pyrazols (aus der Iminform von **8 a, b**) auf die Carbonylgruppe des Indandion-ringes unter Kondensation. Die so gebildeten Indeno[1,2-*d*]pyrazolo[3,4-*b*]pyridine **9 a, b** besitzen naturgemäß keinen Farbstoffcharakter. Durch alkalische Hydrolyse gelingt es, die sehr reaktive Nitrilgruppe in **9 b** durch eine Hydroxylgruppe zu substituieren (**9 c**).

Als gegenüber **1** überaus reaktionsfähiges Amin erweist sich Morpholin. Im Gegensatz zu dem bereits untersuchten Diäthylamin¹² führt die Umsetzung mit **1** unter den für die Amin—HCN-Austauschreaktion üblichen Standardbedingungen (Erhitzen in Benzol, Äthanol oder Acetonitril) zum Ersatz beider Nitrilgruppen und es wird das 2-Dimorpholinomethylen-1,3-indandion (**10**) erhalten. Dies ist um so bemerkenswerter, als selbst Tetracyanäthylen, unter denselben Bedingungen mit Morpholin umgesetzt, nur *eine* Nitrilgruppe austauscht

(11); erst bei höheren Temperaturen erfolgt Disubstitution^{13, 14}. Aus **10**, das auch als Bis-enaminoketon aufgefaßt werden kann, läßt sich durch alkalische Hydrolyse ein Morpholinrest entfernen; so entsteht das Hydroxymethylenderivat **12**.

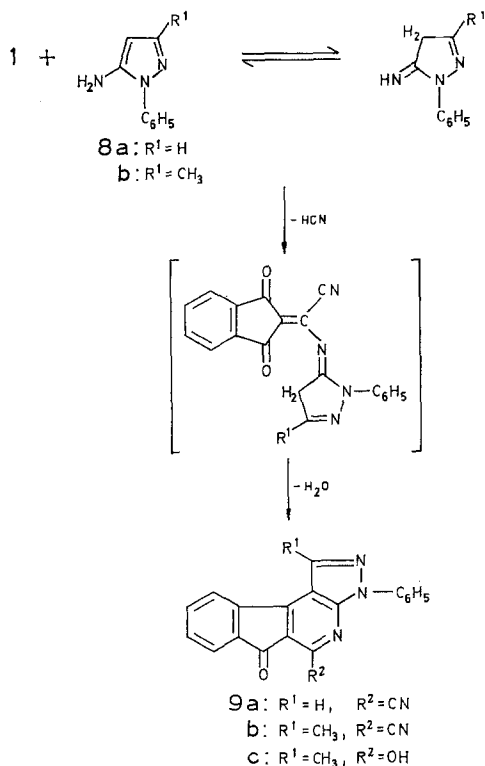


Die Umsetzung von **1** mit Morpholin oder Piperidin unter Eiskühlung ergibt schließlich die gewünschte Monosubstitution, es wird nur ein Nitrilrest ausgetauscht. Die Verbindungen **13 a—b** sind gelb und ebenfalls als unsymm. Indigoide aufzufassen.

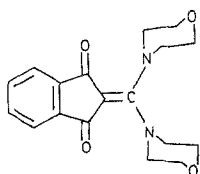
In Gegenwart geeigneter Basen, wie Morpholin oder Piperidin, gelingt es, an die Nitrilgruppe von **1** Malonitril zu addieren. In den erhaltenen Endprodukten dieser Reaktion ist dann die Teilstruktur des dimeren Malonitrils enthalten. Eine Cyangruppe von **1** wird hierbei durch die Base ausgetauscht, so daß der Morpholin- bzw.

Piperidinrest eingebaut wird. Da **14 a—b** auch erhalten werden, indem man **13 a—b** mit Malonitril umsetzt, erscheint die Struktur des Endproduktes gesichert.

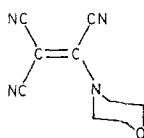
Bezüglich des Farbstoffcharakters von **13 a—b** und **14 a—b** ist zu bemerken, daß, wie aus Tab. 3 ersichtlich, bei **13 a—b** praktisch



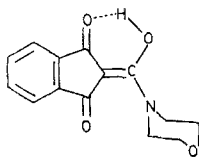
dieselben Absorptionswerte gefunden werden wie im bereits beschriebenen Diäthylamino-(1,3-dioxo-2-indanylidene)-acetonitril¹². Die Malonitriladdukte **14 a** und **b** jedoch sind orangefarbene Verbindungen. Das in Tab. 3 wiedergegebene Elektronenspektrum von **14 a** zeigt gegenüber **13 a** sowohl einen bathochromen shift als auch eine Erhöhung des ϵ -Wertes. Damit ist ein Zugang zu einer neuen Klasse von gelben bis gelborangen Carbonylfarbstoffen gegeben. Die erwähnten Produkte weisen z. T. sehr gute Lichtechtheiten, sowie gutes Ziehvermögen und Sublimationsechtheiten auf. Die Qualitäten entsprechen in ihrer Gesamtheit jedoch nicht allen heutigen technischen Anforderungen. Der CIBA-Geigy AG, Basel, sei an dieser Stelle für die durchgeführten Prüfungen gedankt.



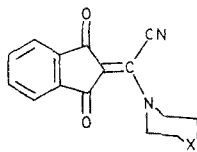
10



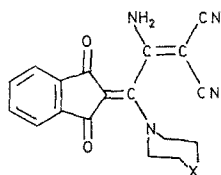
11



12



13 a: X = O

b: X = CH₂

14 a: X = O

b: X = CH₂Tabelle 3. Angaben zu den Elektronenspektren von **13 a** und **14 a** (in CH₃OH)

13 a					
λ (nm)	235	310 (sh)	—	385	
ϵ	24 000	2 600	—	22 800	
14 a					
λ (nm)	240	—	340 (sh)	—	430 (sh) 450
ϵ	36 400	—	4 600	—	31 700 38 100

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind unkorrigiert und mit einem Gerät nach Dr. *Tottoli* bestimmt, die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte auf einem Perkin-Elmer 421-Spektralphotometer in KBr, die der ¹H-NMR-Spektren auf einem Varian A 60 (δ -Werte in ppm, TMS als innerer Standard). Für die UV-VIS-Spektren wurde ein Beckman DB-Gerät verwendet.

(1-Anthrachinoyl-amino)-(3-hydroxy-1-oxo-2-indenyl)-malonsäure-dinitril (3 a)

0,5 g **1** werden in 35 ml Eisessig suspendiert und mit 0,6 g 1-Amino-anthrachinon (**2 a**) kurz erhitzt (5 Min. 100°); nach dem Erkalten wird abgesaugt. Rostrote Prismen (0,7 g = 70% d. Th.), Schmp. (aus Chlorbenzol) 180° (Zers.).

$C_{26}H_{13}N_3O_4$. Ber. C 72,39, H 3,04, N 9,74.
Gef. C 72,90, H 3,22, N 9,15.

IR (KBr): OH 3380 cm^{-1} , CO 1700 cm^{-1} , C=O-Chinon 1660 cm^{-1} .

[(4-Hydroxy-1-anthrachinoyl)-amino]-(3-hydroxy-1-oxo-indenyl)-malonsäuredinitril (3 b)

0,5 g **1** und 0,7 g 1-Amino-4-hydroxy-anthrachinon (**2 b**) wie oben. Rotviolette Plättchen mit metallischem Glanz (0,7 g = 70% d. Th.), Schmp. (aus Chlorbenzol) 160° (Zers.).

$C_{26}H_{13}N_3O_5$. Ber. C 69,80, H 2,92, N 9,39.
Gef. C 69,80, H 2,80, N 10,07.

(1-Anthrachinoyl-amino)-(1,3-dioxo-2-indanylidene)-acetonitril (4 a)

0,5 g **1** und 0,6 g 1-Aminoanthrachinon (**2 a**) werden 2 Stdn. in Nitrobenzol zum Sieden erhitzt. Goldbraune Nadeln (0,3 g = 31% d. Th.), Schmp. (aus Nitrobenzol) 363° (Zers.).

$C_{25}H_{12}N_2O_4$. Ber. C 74,25, H 2,99, N 6,93.
Gef. C 73,73, H 3,10, N 7,44.

IR (KBr): C=O 1705 cm^{-1} , C=O-Chinon 1665 cm^{-1} , C=C 1635 cm^{-1} .

(1,3-Dioxo-2-indanylidene)-[(4-hydroxy-1-anthrachinoyl)-amino]-acetonitril (4 b)

0,5 g **1** und 0,7 g 1-Amino-4-hydroxyanthrachinon (**2 b**) wie oben. Rostrote Nadelbüschel (0,3 g = 36% d. Th.), Schmp. (aus Nitrobenzol) 361° (Zers.).

$C_{25}H_{12}N_2O_5$ (420,4). Ber. C 71,43, H 2,88, N 6,66.
Gef. C 70,88, H 3,02, N 6,78.

(3-Hydroxy-1-oxo-2-indenyl)-[(2-[1,4]naphthochinoyl)-amino]-malonsäuredinitril (6)

1,0 g **1** und 0,8 g 2-Aminonaphthochinon (**5**) werden 1 Stde. in 30 ml Chlorbenzol zum Sieden erhitzt; aus Chlorbenzol hellbraune Nadeln, Ausb. 1,2 g (65% d. Th.), Schmp. 254° (Zers.).

$C_{22}H_{11}N_3O_4$. Ber. C 69,36, H 2,91, N 11,03.
Gef. C 69,26, H 3,09, N 10,98.

IR (KBr): 3400—3200 cm^{-1} OH, NH, 2200 CN, 1780, 1700 C=O.

(1,3-Dioxo-indanylidene)-[(2-[1,4]naphthochinoyl)-amino]-acetonitril (7)

1,0 g **5** wird 30 Min. in 40 ml Nitrobenzol zum Sieden erhitzt; braune, feinkristalline Prismen, Ausb. 0,7 g (75,2% d. Th.), Schmp. (aus Nitrobenzol) über 350°.

$C_{21}H_{10}N_2O_4$. Ber. C 71,25, H 2,84, N 7,91.
Gef. C 72,88, H 3,19, N 8,31.

IR (KBr): 3400 cm^{-1} NH, 2200 CN 1670, 1650 C=O.

6-Oxo-3-phenyl-3,6-dihydro-1H-indeno[1,2-d]pyrazolo[3,4-b]pyridin-5-carbonitril (9 a)

0,5 g **1** und 0,4 g 5-Amino-1-phenyl-pyrazol (**8 a**) werden in 50 ml Äthanol 30 Min. zum Sieden erhitzt; blaßgelbe Nadeln (0,5 g = 60% d. Th.), Schmp. (aus Eisessig) 220° (Zers.).

C₂₀H₁₀N₄O. Ber. C 74,52, H 3,13, N 17,38.
Gef. C 74,79, H 3,11, N 17,55.

IR (KBr): C=O 1720 cm⁻¹.
¹H-NMR (CDCl₃): 7,4—8,5 Aromat.

1-Methyl-6-oxo-3-phenyl-3,6-dihydro-indeno[1,2-d]pyrazolo[3,4-b]pyridin-5-carbonitril (9 b)

0,5 g **1** und 0,4 g 3-Methyl-1-phenyl-pyrazolon-imin (**8 b**) werden 5 Min. in Chlorbenzol unter Rückfluß erhitzt; feine gelbe Nadeln (0,5 g = 62% d. Th.), Schmp. (aus Eisessig) 227° (Zers.).

C₂₁H₁₂N₄O. Ber. C 74,98, H 3,59, N 16,66.
Gef. C 75,11, H 3,59, N 16,77.

IR (KBr): C=O 1710 cm⁻¹.
¹H-NMR (CDCl₃): 7,5—8,5 Aromat, 2,7 CH₃.

5-Hydroxy-1-methyl-3-phenyl-indeno[1,2-d]pyrazolo[3,4-b]pyridin-6(3H)-on (9 c)

0,5 g **9 b** werden in 10 ml 10proz. äthanol. NaOH 24 Stdn. auf 100° erhitzt. Nach dem Neutralisieren mit verd. HCl wird abgesaugt und mit heißem Wasser gewaschen. Gelbe Nadeln (0,4 g = 83% d. Th.), Schmp. (aus Eisessig) 245°.

C₂₀H₁₃N₃O₂. Ber. C 73,40, H 3,95, N 12,85.
Gef. C 73,57, H 4,03, N 12,91.

IR (KBr): OH 3300 cm⁻¹, C=O 1700 cm⁻¹.

2-Dimorpholinomethylen-1,3-indandion (10)

0,4 g **1** werden in 15 ml Äthanol suspendiert, mit 0,5 ml Morpholin versetzt und 1 Stde. unter Rückfluß erhitzt. Gelbe Nadeln (0,3 g = 41% d. Th.), Schmp. (aus Dioxan) 272°.

C₁₈H₂₀N₂O₄. Ber. C 72,94, H 4,59, N 12,76.
Gef. C 73,30, H 4,42, N 12,94.

IR (KBr): CH 3040—2840 cm⁻¹, C=C 1640, 1630 cm⁻¹, Aromat 1580, 1520 cm⁻¹.

¹H-NMR (DMSO): CH₂ 3,5—3,9 Aromat 7,63.

2-Morpholino-äthylen-1,1,2-tricarbonitril (11)

1,4 ml Morpholin und 1,2 g Tetracyanäthylen werden in 20 ml THF 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt und anschließend zur Trockene gebracht. Der Rückstand wird in Äther aufgenommen und abgesaugt. Blaßgelbe Plättchen (1,2 g = 65% d. Th.), Schmp. (aus Äthanol) 113°.

C₉H₈N₄O. Ber. C 57,44, H 4,28, N 29,74.
Gef. C 57,42, H 4,21, N 29,24.

2-(Hydroxy-morpholinomethylen)-1,3-indandion (12)

0,5 g **10** werden 2 Stdn. mit 25 ml 10proz. NaOH unter Rückfluß erhitzt und die erkaltete Lösung mit verd. HCl neutralisiert. Gelbgrüne Nadeln (0,25 g = 48% d. Th.), Schmp. (aus H₂O) 117°.

C₁₄H₁₃NO₄. Ber. C 64,86, H 5,05, N 5,40.
Gef. C 65,19, H 5,02, N 5,31.

IR (KBr): CH, OH 3000—2860 cm⁻¹, C=O 1670 cm⁻¹.
¹H-NMR (CDCl₃): OH 13,7, Aromat 7,6, CH₂ 3,5—3,9.

(1,3-Dioxo-2-indanylidene)-piperidino-acetonitril (13 a)

0,5 g **1** werden in 5 ml Äthanol suspendiert und unter Eiskühlung mit 0,2 ml Piperidin versetzt. Die Mutterlauge färbt sich grün und die suspendierte Substanz geht in Lösung. Wenn die Farbe nach gelb umgeschlagen hat (etwa 3 Stdn.) wird abgesaugt und mit kaltem CCl₄ nachgewaschen. Gelbe Nadeln (0,1 g = 19% d. Th.), Schmp. (aus Isopropylalkohol) 117°.

C₁₆H₁₄N₂O₂. Ber. C 72,16, H 5,30, N 10,52.
Gef. C 72,14, H 5,23, N 10,50.

IR (KBr): C=O 1650, 1700 cm⁻¹.
¹H-NMR (CDCl₃): 7,5—7,9 Aromat, 3,8—4,2 und 1,7—2,2 CH₂.

(1,3-Dioxo-2-indanylidene)-morpholino-acetonitril (13 b)

0,5 g **1** und 0,2 ml Morpholin wie oben. Blaßgelbe Sternchen (0,14 g = 22% d. Th.), Schmp. (aus Isopropylalkohol) 164°.

C₁₅H₁₂N₂O₃. Ber. C 67,16, H 4,51, N 10,44.
Gef. C 67,19, H 4,51, N 10,45.

IR (KBr): CN 2220 cm⁻¹, C=O 1660, 1700 cm⁻¹.
¹H-NMR (CDCl₃): 7,6—7,8 Aromat, 3,8—4,0 CH₂.

2-Amino-3-(1,3-dioxo-2-indanylidene)-3-piperidino-1-propen-1,1-dicarbonitril (14 a)

1,0 g **1** und 2,5 g Malonsäuredinitril werden in 10 ml Äthanol aufgenommen und in einem Eisbad gerührt. Man gibt langsam 1,0 ml Piperidin dazu und läßt 3 Stdn. weiterrühren. Der Niederschlag wird abgesaugt und mit kaltem CCl₄ gewaschen. Orangerote Nadeln (0,8 g = 47% d. Th.), Schmp. (aus Isopropylalkohol/Äthanol 2 : 1) 216° (Zers.).

C₁₉H₁₆N₄O₂. Ber. C 68,66, H 4,85, N 16,85.
Gef. C 68,73, H 5,02, N 16,96.

2-Amino-3-(1,3-dioxo-2-indanylidene)-3-morpholino-1-propen-1,1-dicarbonitril (14 b)

1,0 g **1**, 2,5 g Malonsäuredinitril und 0,8 ml Morpholin wie oben. Orangerote Nadeln (1,1 g = 67% d. Th.), Schmp. (aus Äthanol/Wasser 1 : 1) 230° (Zers.).

C₁₈H₁₄N₄O₃. Ber. C 64,66, H 4,22, N 16,76.
Gef. C 64,83, H 4,31, N 16,62.

Literatur

- ¹ Bayer AG. Brit. Pat. 1 131 005 (16. 10. 1968), 1 141 630 (29. 1. 1969).
- ² Bayer AG. US-Pat. 3 278 448 (11. 10. 1966).
- ³ Kalle AG. Franz. Pat. 1 513 907 (16. 2. 1968).
- ⁴ *H. Junek, H. Fischer-Colbrie, H. Aigner und A. M. Braun*, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1459 (1972).
- ⁵ *H. Junek, A. Hermetter, H. Fischer-Colbrie und H. Aigner*, *Tetrahedron Letters* **32**, 2993 (1973).
- ⁶ *H. Junek, H. Aigner und H. Fischer-Colbrie*, *Mh. Chem.* **103**, 639 (1972).
- ⁷ *Z. Rappoport und D. Ladkani*, *J. Chem. Soc. [London] Perkin II*, 1045 (1973).
- ⁸ *H. Aigner, H. Junek und H. Sterk*, *Mh. Chem.* **101**, 1145 (1970).
- ⁹ *P. Ollinger, W. Remp und H. Junek*, *Mh. Chem.* **105**, 346 (1974).
- ¹⁰ *H. Junek und W. Remp*, *Mh. Chem.* **104**, 433 (1973).
- ¹¹ *H. Sterk, W. Remp und H. Junek*, *Tetrahedron* **28**, 2065 (1972).
- ¹² *H. Aigner, H. Junek und H. Sterk*, *Mh. Chem.* **101**, 1145 (1970).
- ¹³ *R. E. Heckert*, US-Pat. 2 762 832 (1957).
- ¹⁴ *W. J. Middleton und V. A. Engelhardt*, *J. Amer. Chem. Soc.* **80**, 2788 (1958).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. H. Junek
Institut für Organische Chemie
Universität Graz
Heinrichstraße 28
A-8010 Graz
Österreich