

Beiträge zur Chemie der Pyrrolpigmente, 19. Mitt.¹:

**Die elektrochemische Oxidation von Pyrromethenonen und
Pyrromethenen (Gallenpigment-Partialstrukturen)**

Von

Heinz Falk und Alfred Leodolter

Institut für Organische Chemie, Universität Wien, Österreich

und

Georg Schade

Institut für Physikalische Chemie, Universität Wien, Österreich

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 1. Juni 1977)

On the Chemistry of Pyrrole Pigments, XIX.: The Electrochemical Oxidation of Pyrromethenones and Pyrromethenes (Bile Pigment Partial Structures)

The electrochemical oxidation of arylmethylene-pyrrolinones, pyrromethenones and pyrromethenes as representative bile pigment partial structure models was investigated by means of a rotating disc platinum electrode using acetonitrile as the solvent. Two different oxidation reactions were found. The first reaction being a reversible one-electron oxidation with compounds of the arylmethylene-pyrrolinone series and pyrromethenones which are unsubstituted in position 5 of the pyrrole ring. A two step reaction (the first one reversible, the second irreversible) on the other hand was found to be typical for pyrromethenones bearing a methyl group in this position.

Through protonation the first step is at a higher potential, whereas the second one is lowered and becomes reversible. The resulting oxidation pattern can be interpreted analogous to the oxidation of hydroquinones in aprotic solvents.

The geometrical isomers of a pyrromethenone were oxidized at appr. the same potential, but there is a strong dependence of the potential of the first oxidation step on the substitution: a higher degree of alkylation favours oxidation by lowering the oxidation potential.

Einleitung

In unseren bisherigen Studien über die Chemie von Gallenpigment-Partialstrukturen¹ war insbesondere bei den Pyrromethenonen eine starke Abhängigkeit der Empfindlichkeit dieser Verbindungen gegen-

über Sauerstoff vom Alkylierungsgrad aufgefallen. Eine diesbezügliche Vermutung war auch von *Lightner*² anlässlich einer Studie über die Photooxidation von Bilirubin und Pyrromethenonen ausgesprochen worden. Diese Beobachtungen und auch der mechanistische Aspekt einer kürzlich mitgeteilten³ Synthese von formal C_{2v} -symmetrisch substituierten Gallenfarbstoffen, bei der die Oxidation eines Pyrromethenons der Schlüsselschritt ist, haben uns veranlaßt, die anodische Oxidation dieser Verbindungsklasse zu studieren. Die Ergebnisse, die aus der Untersuchung mit Hilfe der Voltametrie an einer rotierenden Platinelektrode erhalten wurden, sind Gegenstand der vorliegenden Mitteilung.

Methodik

Die Methode der Wahl zum Studium von Elektronenübertragungsreaktionen an organischen Systemen ist die cyclische Voltametrie⁴ an statischer Elektrode. Allerdings konnten die erforderlichen Konzentrationen in geeigneten Lösungsmitteln nicht erreicht werden, so daß brauchbare Resultate, die über Hinweise hinausgingen, nicht erzielt werden konnten.

Für die Voltametrie an der rotierenden Platinelektrode^{4, 5} wählten wir das System Acetonitril/0,1*M*-Tetraethylammoniumperchlorat mit einer Kalomelektrode als Bezugspotential. Die Auswertung⁵ der dabei erhaltenen Strom—Spannungskurven erfolgte in Hinblick auf drei Informationen: Das *Halbstufenpotential* $E_{1/2}$ schätzte man zunächst graphisch ab und verwendete es für die Berechnung des aus der Umformung der bekannten Beziehung (1) hervorgegangenen *Reversibilitätskriteriums* $a \cdot n$ (2) unter Verwendung von wenig-

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{a \cdot n \cdot F} \cdot \ln \frac{I_g - I}{I} \quad (1)$$

$$a \cdot n = \frac{RT}{F(E - E_{1/2})} \cdot \ln \frac{I_g - I}{I} \quad (2)$$

stens zehn Wertepaaren (E, I). Durch Variation von $E_{1/2}$ und Wiederholung dieses Vorganges ließ sich das Halbstufenpotential bei Minimisierung des Fehlers von $a \cdot n$ gegenüber $\overline{a \cdot n}$ verbessern. Für die Beurteilung von $\overline{a \cdot n}$ war es weiters notwendig, die *Anzahl* der pro Schritt umgesetzten *Elektronen* (n) abzuschätzen, was über den Vergleich des Grenzstromes (der Stufenhöhe) von Lösungen mit gleichen (molaren) Konzentrationen des zu unter-

suchenden Pigments und Ferrocen erreicht werden konnte. Ist a in der Größenordnung von $1 (\pm 0,3)$, handelt es sich um einen reversiblen Vorgang, sinkt dieser Wert jedoch unter $0,7$ ab, so hat man es mit einem irreversiblen Vorgang zu tun.

Was die Lage des Halbstufenpotentials anbelangt, haben wir keine Korrekturen vorgenommen. Sie sind deshalb als Relativwerte zu verstehen. Durch die Angabe des unter denselben Bedingungen gemessenen Wertes für Ferrocen und 1,1'-Diacetylferrocen, welche unter Standardbedingungen vermessen worden sind⁶, sind sie jedoch mit der Absolutwertskala korreliert.

Ergebnisse

Die Tab. 1 enthält die Daten der in der Formelübersicht zusammengestellten Verbindungen 1—13.

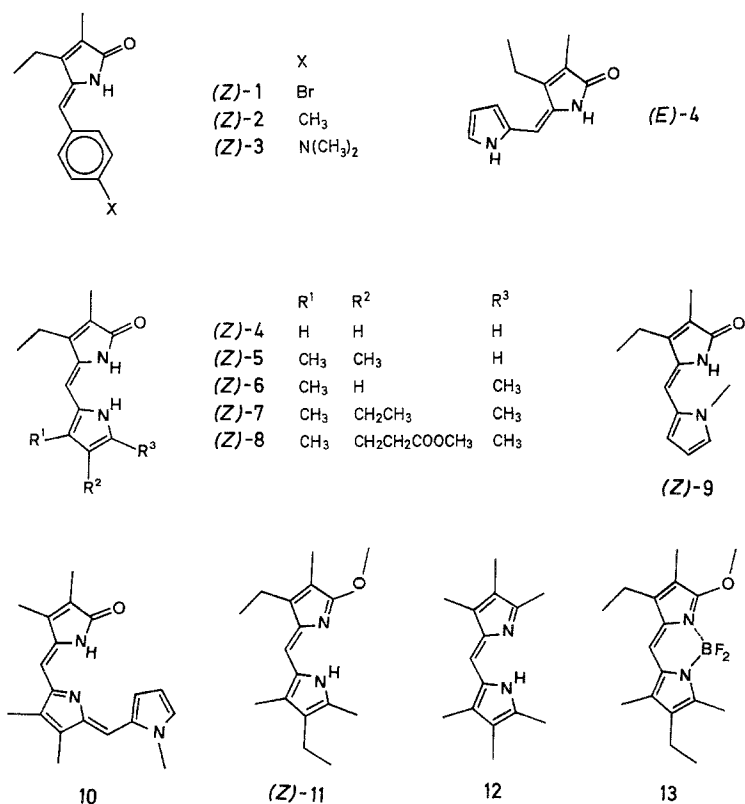


Tabelle 1. *Anodische Oxidation von Verbindungen 1—13*

Verbindung	$E_{1/2}$, V	$a \cdot n^*$	$+ H^+$: $E_{1/2}$, V	$a \cdot n^*$
Ferrocen	0,27	0,88		
1,1'-Diacetyl-ferrocen	0,73	0,87		
(Z)-1	1,32	0,80		
(Z)-2	1,20	0,80		
(Z)-3	0,49	0,81		
(Z)-4	0,66	0,82	0,69	0,80
(E)-4	0,67	0,80	0,68	0,80
(Z)-5	0,52	0,88	0,66	0,80
(Z)-6	0,43	0,80	0,63	0,80
	0,87	0,6	0,74	0,80
(Z)-7	0,39	0,85	0,57	0,80
	1,00	0,5	0,71	0,80
(Z)-8	0,41	0,78		
	1,00	0,5		
(Z)-9	0,63	1,01		
10	0,68	0,82		
	1,12	0,80		
(Z)-11	0,46	0,92		
	1,15	0,70		
12	0,49	0,75		
	1,05	0,50		
13	0,66	0,83		

* $n = 1,0 \pm 0,1$ (aus dem Vergleich der Stufenhöhen mit der des Ferrocens bei gleicher molarer Konzentration).

Diskussion

Zunächst zeigt sich, daß offenbar die Pyrrolinongruppierung einer reversiblen Einelektronenoxidation zugänglich ist. Wie in Abb. 1 dargestellt, ist das Halbstufenpotential dieses Vorganges von der Fähigkeit des Arylliganden, Elektronen an den Lactamring abzugeben, abhängig.

Hier erweist sich einmal mehr die Analogie zwischen der p-Dimethylaminophenylgruppierung und dem Pyrrolrest⁷; die Lage des Oxidationspotentials von (Z)-4 — (Z)-9 für diesen Schritt fällt unmittelbar in den Bereich des für (Z)-3 gemessenen Wertes. Die Bildung eines Radikalkations bei Pyromethenonen ist weiters, wie erwartet, eng mit dem Substitutionsgrad verknüpft. Steigende Alkylierung führt zu leichterer Oxidierbarkeit. Die Stereochemie an der exocyclischen Doppelbindung des Lactamringes hat jedoch, wie der Vergleich von (Z)- und (E)-4 lehrt, keinen Einfluß auf diesen Vorgang. Es sei

aber hier darauf hingewiesen, daß dieser Sachverhalt natürlich nur für das stark polare, entassoziierende Lösungsmittel Acetonitril gilt — in Lösungsmitteln, in denen (*Z*)-konfigurierte Derivate dimer vorliegen können¹, wäre es denkbar, daß diese Möglichkeit zu einer Stabilisierung des (*Z*)-Isomeren gegenüber oxidativen Einflüssen führt. Eine kürzlich durchgeführte Untersuchung¹ hat gezeigt, daß der Unterschied in der „Empfindlichkeit“ der geometrischen Isomeren [wie (*Z*)- und (*E*)-4] in erster Linie im Bereich der Photooxidation zu suchen ist.

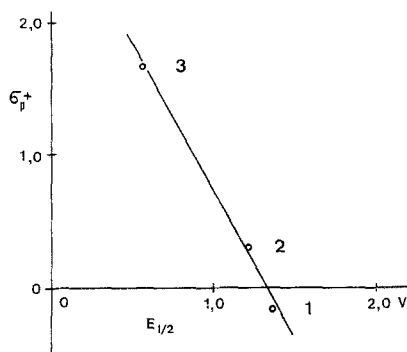
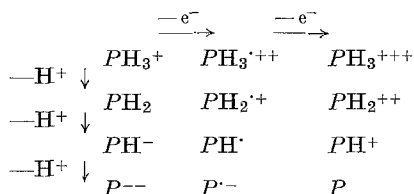


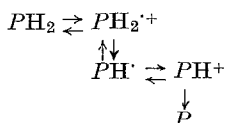
Abb. 1. Korrelation von $E_{1/2}$ der Verbindungen (*Z*)-1—(*Z*)-3 mit σ_p^+ des Substituenten X

Eine dramatische Änderung erfährt das gesamte Oxidationsverhalten von Pyromethenonen durch die Alkylierung der Position 5 des Pyrrolringes. Geht man von (*Z*)-5 zum isomeren (*Z*)-6 [bzw. zu den Homologen (*Z*)-7 und (*Z*)-8] über, so beobachtet man zusätzlich zur Bildung des Radikalkations einen zweiten Eielektronenschritt, der jedoch irreversibel verläuft. Die Lactam—Lactim-Tautomerie hat, wie das Ergebnis bei **11** nahelegt, keinen Zusammenhang mit diesem Phänomen: die Lactimform wird (wenn man von der „Methylierungsnäherung“ absieht) etwas weniger leicht oxidiert als die Lactamform; das Oxidationsverhalten bleibt dem Typ nach unverändert. Daß dieser zweite Oxidationsschritt offensichtlich mit der Abstraktion eines „beweglichen“ Protons zusammenhängt, legt der Vergleich der Verbindungen **11** und **13** nahe. Bei **13** kann dieser Vorgang (bedingt durch die Komplexierung) nicht mehr eintreten. Eine weitere Gallenpigment-partialstruktur, wie sie durch **10** repräsentiert wird, zeigt ebenfalls das typische Zweistufenbild der in Stellung 5 substituierten Pyromethenone — dasselbe gilt für den Repräsentanten der dritten Partialstruktur, das Pyromethen **12**.

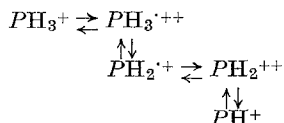
Was die mechanistische Interpretation dieser Gegebenheiten anbelangt, ist es für Arylmethylenpyrrolinone unter Einbeziehung der Pyrrolyderivate **4** und **5** nicht schwierig, sich als Reaktionsprodukt der Einelektronenoxidation das entsprechende Radikalkation vorzustellen. Bei den Ergebnissen für die in Stellung 5 des Pyrrolringes methylierten Derivate liegt es nahe, ihre formale Analogie zu Hydrochinonen⁸ heranzuziehen: Die für diese Pyrrromethenone möglichen Redox- und Protonierungsgleichgewichte der neutralen Species PH_2 [z. B. (*Z*)-**6**] veranschaulicht das folgende Schema



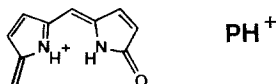
Für den Fall der neutralen aprotischen Lösung ist der zur Hydrochinonoxidation analoge Prozeß als eine Abfolge der Reaktionen



anzusehen. Nach Zusatz von Säure nimmt dies — da die hohe Protonenaktivität des Mediums die Bildung der neutralen Species verhindert — dann die Form



an. Daß dabei die protonierte Form PH_3^+ als Ausgangsmaterial vorliegt, folgt aus dem gut untersuchten Protonierungsgleichgewicht (bathochrome Verschiebung der langwelligen Absorptionsbande) von Pyrrromethenonen⁹. Das in jedem Fall gebildete Produkt PH^+ läßt sich, wie formelmäßig gezeigt, als Teilchen mit einer protonierten Azafulvenstruktur auffassen. Es zerfällt im neutralen Milieu zum chinon-



analogen Produkt P , wogegen es im sauren Bereich als protonierte Species stabil ist.

Diese Vorstellungen sind in Übereinstimmung mit den Beobach-

tungen bei der *chemischen* Oxidation von Pyrromethenonen³ (Synthese von Bilatrienen-*abc*): diese verläuft ausgehend von z. B. (*Z*)-7 mit Dichlordicyanobenzochinon nur in Gegenwart von Säure. Sie ist, wie sich nunmehr herausstellt, nötig, um das Oxidationspotential für den zweiten Elektronenabstraktionsprozeß abzusenken und in zweiter Linie, um das starke Elektrophil PH^+ zu stabilisieren. Zur elektrochemischen Oxidation von Bilirubin¹⁰ besteht ebenfalls eine weitgehende Analogie, da auch dort letztlich eine chinoide Azafulvenstruktur das Resultat einer Zweielektronenoxidation ist.

Dank

Unser Dank gilt vor allem Frau Doz. Dr. *N. Brinda-Konopik* (Institut für Physikalische Chemie) für die großzügige Ermöglichung der Messungen an den Geräten ihrer Abteilung. Die Untersuchung wurde finanziell durch den Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nr. 2732) unterstützt. Das EM-360-NMR-Spektrometer wurde aus Mitteln des Jubiläumsfonds (Projekt-Nr. 996) der Oesterreichischen Nationalbank beschafft.

Experimenteller Teil

Für die Aufnahme der spektroskopischen Daten der Verbindungen **1—13** standen die Cary-15-, EM-360-, Perkin Elmer-237 und Varian-MAT-CH 7-Spektrometer zur Verfügung. Die Schmelzpunkte bestimmte man mit einem *Kofler*-Heiztischmikroskop, sie sind unkorrigiert. Alle neu beschriebenen Derivate gaben zufriedenstellende analytische Daten.

Das Potential der rotierenden Platin-Scheibenelektrode (1000 U/Min.; Gegenelektrode: Platinring; Fa. Jaissle) wurde über einen Jaissle Potentiostaten 60 T—B gesteuert. Die Geschwindigkeit der Spannungsänderung im Bereich zwischen — 0,9 und 1,8 V betrug 1,6 V/Min. Als Referenz verwendete man eine 0,1*N*-wäßr. Kalomelektrode/0,1*N*-*Et*₄*N* · ClO₄ in Acetonitril. Acetonitril (p. A.) wurde vor Verwendung je einmal über P₂O₅ und K₂CO₃ destilliert. Die Konzentration der zu untersuchenden Verbindungen in der 0,1*N*-*Et*₄*N* · ClO₄—Acetonitrillösung (etwa 100 ml Meßlösung) betrug 10⁻⁵ Mol/l.

(*Z*)-5-(4-Bromphenylmethyl)-4-ethyl-3-methyl-3-pyrrolin-2-on [(*Z*)-**1**];
C₁₄H₁₄BrNO

Die Darstellung erfolgte durch basische Kondensation von 4-Ethyl-3-methyl-3-pyrrolin-2-on (**14**)¹¹ mit 4-Brombenzaldehyd in Analogie zu Lit.¹²; Ausb. 52% d. Th., Schmp. 198°.

NMR (CDCl₃, δ, 60 MHz): 8,32 (breit, NH), 7,42 (Schwerpunkt des *AA'**BB'*-Systems, 4 H), 6,02 (s, —CH=), 2,54 (q, *J* = 7 Hz, CH₂CH₃), 1,95 (s, CH₃), 1,20 (t, *J* = 7 Hz, CH₂CH₃).

UV (*Et*OH): λ_{max} = 336 (25 800), 325 (24 800, sh), 357 (15 500, sh), 233 (10 000) nm (ε).

IR (CHCl₃): ν̄_{max} = 1690 cm⁻¹.

(Z)-4-Ethyl-3-methyl-5-(4-methylphenylmethyl)-3-pyrrolin-2-on [(*Z*)-**2**;
C₁₅H₁₇NO]

Die Darstellung aus **14** und 4-Methylbenzaldehyd in Analogie zu Lit.¹² gab 81% d. Th.; Schmp. 178°.

NMR (CDCl₃, δ, 60 MHz): 7,95 (breit, NH), 7,28 (Schwerpunkt des AA'BB'-Systems, 4 H), 6,10 (s, —CH=), 2,55 (q, *J* = 7 Hz, CH₂CH₃), 2,38 (s, CH₃-4), 1,94 (s, CH₃-3), 1,21 (t, *J* = 7 Hz, CH₂CH₃).

UV (EtOH): λ_{max} = 355 (15 700, sh), 337 (25 000), 325 (23 500, sh), 245 (6 200), 237 (8 400), 231 (8 900) nm (ε).

IR (CHCl₃): ν_{max} = 1685 cm⁻¹.

(Z)-5-(4-Dimethylaminophenylmethyl)-4-ethyl-3-methyl-3-pyrrolin-2-on
[(*Z*)-**3**; C₁₆H₂₀N₂O]

Die Darstellung erfolgte aus **14** und p-Dimethylaminobenzaldehyd in Analogie zu Lit.¹²; Ausb. 64% d. Th.; Schmp. 214°.

NMR (CDCl₃, δ, 60 MHz): 7,70 (breit, NH), 6,97 (Schwerpunkt des AA'BB'-Systems, 4 H), 6,04 (s, —CH=), 3,00 [s, N(CH₃)₂], 2,25 (q, *J* = 7 Hz, CH₂CH₃), 1,95 (s, CH₃), 1,20 (t, *J* = 7 Hz, CH₂CH₃).

UV-VIS (EtOH): λ_{max} = 396 (26 400), 280 (6 000, sh), 262 (10 500) nm (ε).

IR (CHCl₃): ν_{max} = 1680 cm⁻¹.

(Z)-4-Ethyl-3-methyl-5-(pyrrol-2-ylmethyl)-3-pyrrolin-2-on [(*Z*)-**4**;
C₁₂H₁₄N₂O]

Die Darstellung aus **14** und Pyrrol-2-aldehyd erfolgte in Analogie zu Lit.¹², Ausb. 60% d. Th.; Schmp. 194°.

NMR (CDCl₃, δ, 60 MHz): 11,5 (breit, NH), 11,3 (breit, NH), 7,60 (m, H-5'), 6,94 (m, H-3'), 6,79 (m, H-4'), 6,64 (s, —CH=), 2,73 (q, *J* = 7 Hz, CH₂CH₃), 2,08 (s, CH₃), 1,25 (t, *J* = 7 Hz, CH₂CH₃).

UV-VIS (EtOH): λ_{max} = 383 (25 200), 260 (5 400), 226 (6 200) nm (ε).

MS (70 eV, 60°): *m/e* (*M*⁺) = 202, Fragmentierung in Einklang mit der Struktur.

(E)-4-Ethyl-3-methyl-5-(pyrrol-2-ylmethyl)-3-pyrrolin-2-on [(*E*)-**4**;
C₁₂H₁₄N₂O]

Photoisomerisierung nach Lit.¹³ gab (*E*)-**4**, Schmp. 175° (Zers.).

NMR (DMSO-*d*₆, δ, 60 MHz): 11,0 (breit, NH), 9,70 (breit, NH), 6,28 (s, —CH=), 6,84 (m, H-5'), 6,15 (m, 2 H), 2,5 (q, *J* = 7 Hz, CH₂CH₃), 1,82 (s, CH₃), 0,90 (t, *J* = 7 Hz, CH₂CH₃).

MS (70 eV, 60°): deckungsgleich mit dem von (*Z*)-**4**.

(Z)-4-Ethyl-3-methyl-5-(3,4-dimethylpyrrol-2-ylmethyl)-3-pyrrolin-2-on
[(*Z*)-**5**; C₁₄H₁₈N₂O]

Die Darstellung erfolgte aus 4-Ethyl-3-methyl-5-brommethyl-3-pyrrolin-2-on (**15**)¹⁴ und 3,4-Dimethylpyrrol¹⁵ analog zu Lit.¹⁴; Ausb. 25% d. Th.; Schmp. 255° (Zers.).

NMR (*DMSO-d*₆, δ , 60 MHz): 10,5 (breit, NH), 19,5 (breit, NH), 6,82 (verbr. s, H-5'), 6,05 (s, —CH=), 2,5 (q, $J = 7$ Hz, CH₂CH₃), 2,08 (s, CH₃-3'), 2,00 (s, CH₃-4'), 1,84 (s, CH₃), 1,14 (t, $J = 7$ Hz, CH₂CH₃).

(*Z*)-4-Ethyl-3-methyl-5-(3,5-dimethylpyrrol-2-ylmethylen)-3-pyrrolin-2-on
[(*Z*)-**6**; C₁₄H₁₈N₂O]

Die Darstellung erfolgte aus **15** und 2,4-Dimethylpyrrol¹⁶ in Analogie zu Lit.¹⁴, Ausb. 70% d. Th.; Schmp. 250°.

NMR (*DMSO-d*₆, δ , 60 MHz): 10,3 (breit, NH), 9,76 (breit, NH), 6,63 (s, —CH=), 5,83 (verbr. s, H-4'), 2,50 (q, $J = 7$ Hz, CH₂CH₃), 2,26 (s, CH₃-5'), 2,10 (s, CH₃-3'), 1,82 (s, CH₃), 1,10 (t, $J = 7$ Hz, CH₂CH₃).

Die Verbindungen (*Z*)-**7**¹, (*Z*)-**8**¹⁴, **10**¹⁷ und **12**¹⁸ sind bekannt.

(*Z*)-4-Ethyl-3-methyl-5-(1-methyl-pyrrol-2-ylmethylen)-3-pyrrolin-2-on
[(*Z*)-**9**; C₁₃H₁₆N₂O]

Die Darstellung aus **14** und 1-Methylpyrrol-2-aldehyd erfolgte analog zu Lit.¹²; Ausb. 85% d. Th.; Schmp. 195°.

NMR (CDCl₃, δ , 60 MHz): 8,10 (breit, NH), 7,07 (m, H-5'), 6,66 (m, H-3' und H-4'), 6,22 (s, —CH=), 3,83 (s, N—CH₃), 2,62 (q, $J = 7$ Hz, CH₂CH₃), 2,00 (s, CH₃), 1,19 (t, $J = 7$ Hz, CH₂CH₃).

UV-VIS (*EtOH*): $\lambda_{\max} = 383$ (23 400), 392 (23 200, sh), 260 (4 600), 235 (5 100) nm (ϵ).

4-Ethyl-3-methyl-2-methoxy-5-(4-ethyl-3,5-dimethyl-pyrrolyl-2-methylen)-5H-pyrrol [**11**; C₁₇H₂₄N₂O]

Die Darstellung erfolgte durch Alkylierung von (*Z*)-**7** mit Trimethyloxoniumtetrafluoroborat nach Lit.⁹. Kristallisation aus n-Hexan und Sublimation bei 100°/10⁻³ lieferte 60% d. Th.; Schmp. 74°.

NMR (CDCl₃, δ , 60 MHz): 10,9 (breit, NH), 6,37 (s, —CH=), 4,00 (s, OCH₃), 2,50 (q, $J = 7$ Hz, CH₂CH₃-4), 2,37 (q, $J = 7$ Hz, CH₂CH₃-4'), 2,22 (s, CH₃-5'), 2,10 (s, CH₃-3'), 1,85 (s, CH₃-3), 1,10 (t, $J = 7$ Hz, CH₂CH₃-4), 1,02 (t, $J = 7$ Hz, CH₂CH₃-4').

UV (*EtOH*): $\lambda_{\max} = 412$ (31 500) nm (ϵ).

N,N-Difluoroboryl-4,4'-diethyl-2-methoxy-3,3',5'-trimethyl-(2,2')-dipyrrylmethen [**13**; C₁₇H₂₃BF₂N₂O]

Die Darstellung erfolgte aus **11** in Analogie zu Lit.¹⁹; Ausb. 80% d. Th.; Schmp. 134°.

NMR (CDCl₃, δ , 60 MHz): 6,83 (s, —CH=), 4,28 (s, OCH₃), 2,57 (q, $J = 7$ Hz, CH₂CH₃), 2,48 (s, CH₃-5'), 2,40 (q, $J = 7$ Hz, CH₂CH₃), 2,17 (s, CH₃-3'), 1,98 (s, CH₃-3), 1,16 (t, $J = 7$ Hz, CH₂CH₃), 1,03 (t, $J = 7$ Hz, CH₂CH₃).

UV-VIS (*EtOH*): $\lambda_{\max} = 528$ (56 000) nm (ϵ).

MS (70 eV, 25°): m/e (M^+) = 320, Fragmentierung in Einklang mit der Struktur.

Literatur

- ¹ 18. Mitt.: *H. Falk, K. Grubmayr, G. Höllbacher, O. Hofer, A. Leodolter, F. Neufingerl* und *J. M. Ribó*, *Mh. Chem.* **108**, 1113 (1977).
- ² *D. A. Lightner* und *Y. T. Park*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2209.
- ³ *H. Falk* und *K. Grubmayr*, *Synthesis* **1977**, 614.
- ⁴ *F. Beck*, *Elektroorganische Chemie*. Weinheim: Verlag Chemie. 1974.
- ⁵ *P. Delahay*, *New Instrumental Methods in Electrochemistry*. New York: Interscience. 1954.
- ⁶ *J. Tirouflet, E. Laviron, R. Dabard* und *J. Komenda*, *Bull. Soc. Chim. France* **1963**, 857; s. a. *J. L. Luisier*, Dissertation Nr. 5423 (ETH), Juris, Zürich, 1975.
- ⁷ *H. Falk, K. Grubmayr, O. Hofer, F. Neufingerl* und *J. M. Ribó*, *Mh. Chem.* **107**, 831 (1976).
- ⁸ *J. Bessard, J. Cauquis* und *D. Serve*, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3103.
- ⁹ *H. Falk, S. Gergely, K. Grubmayr* und *O. Hofer*, *Ann. Chem.* **1977**, 565.
- ¹⁰ *C. Sliřstein* und *M. Ariel*, *Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.* **48**, 447 (1973).
- ¹¹ *H. Plieninger* und *J. Kurze*, *Ann. Chem.* **680**, 60 (1965).
- ¹² *H. Plieninger, H. Bauer* und *A. R. Katritzky*, *Ann. Chem.* **654**, 165 (1962).
- ¹³ *H. Falk, K. Grubmayr, U. Herzig* und *O. Hofer*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 559.
- ¹⁴ *J. O. Grunewald, R. Cullen, J. Bredfeldt* und *E. R. Strope*, *Org. Prep. and Proc. Int.* **7**, 103 (1975).
- ¹⁵ *H. Booth, A. W. Johnson, F. Johnson* und *R. A. Langdale-Smith*, *J. Chem. Soc.* **1963**, 650.
- ¹⁶ *H. Fischer* und *B. Walach*, *Ann. Chem.* **450**, 109 (1926).
- ¹⁷ *H. Falk* und *K. Grubmayr*, *Mh. Chem.* **108**, 625 (1977).
- ¹⁸ *A. W. Johnson, I. T. Kay, E. Markham, R. Price* und *K. B. Shaw*, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3416.
- ¹⁹ *H. Falk, S. Gergely* und *O. Hofer*, *Mh. Chem.* **105**, 1004 (1974).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. H. Falk
Organisch-Chemisches Institut
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich