

Ylide von Heterocyclen, III¹ Pyridinium-Ylide von Malonylheterocyclen

Thomas Kappe*, Mehdi Hariri und Erik Pongratz

Institut für Organische Chemie, Universität Graz,
A-8010 Graz, Österreich

(Eingegangen 23. Februar 1981. Angenommen 16. März 1981)

Ylides of Heterocycles, III. Pyridinium Ylides of Malonylheterocycles

Reaction of isatoic anhydride with the betaine esters **2** or **3** represents a new synthesis of pyridinium ylides of type **5**, which have been previously obtained by several other ways. Treatment of the ylide **5** with inorganic acids results in the formation of their pyridinium salts **5 a—d**. Hydrogenation or dehydrogenation of **5** with Pd/C give the piperidylquinoline **9** or the betaine **10**, respectively. Both of them can be prepared by an alternative way. The *pK* values of some pyridinium ylides were determined.

(*Keywords:* Cyclodehydrogenation; Isatoic anhydride; Palladium; *pK* Values; Pyridiniummalonate betaine; Pyridinium ylides of quinolinediones)

Einleitung

Ylide von Malonylheterocyclen gewinnen in letzter Zeit zunehmendes Interesse (eine neuere Literaturübersicht siehe Lit.¹). Eine vergleichende Betrachtung und theoretische Berechnungen bringt *Surpateanu*². Von uns wurden in letzter Zeit besonders Pyridinium-Ylide synthetisiert und untersucht^{1,3,4}. Die Darstellung dieser Verbindungsklasse kann sowohl aus Dichlormalonyl-³ als auch aus Monochlormalonylderivaten⁴ erfolgen. Sehr elegant ist die Herstellung durch Umylidierung aus Iodonium-Yliden¹. Auf wenige Fälle beschränkt scheint (wegen der Schwierigkeit, entsprechende Ausgangssubstanzen zu erhalten) die Umsetzung von Epoxiden mit Pyridin⁵ oder substituierten Pyridinen^{6,7} zu Pyridinium-Yliden. Im folgenden soll eine neue Synthese des Pyridinium-Ylids **5**, ausgehend von Isatosäureanhydrid (**1**), die Darstellung von **8 a, b** nach dem bekannten Monochlormalonyl-Verfahren⁴ sowie die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse behandelt werden.

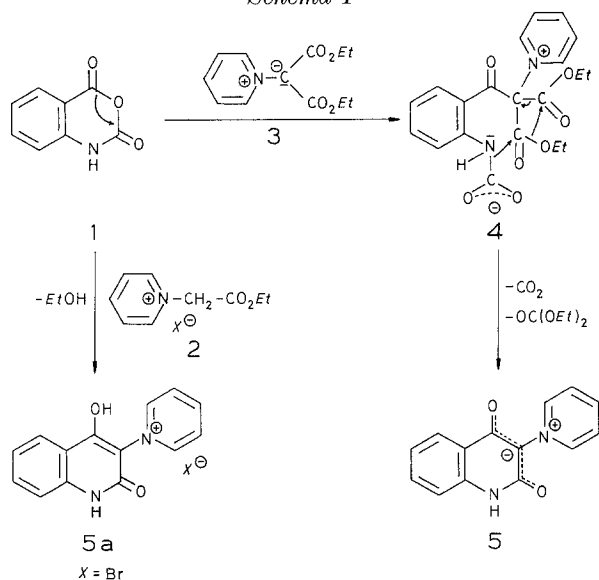
Ergebnisse und Diskussion

Synthesen

Isatosäureanhydrid (**1**) ist ein vielseitiges Synthon^{8,9} insbesondere für die Herstellung von Chinazolin- und Chinolinderivaten. Nach Connor¹⁰ entsteht aus **1** und Ethoxycarbonyltriphenylphosphoran ein Triphenylphosphonium-Ylid des 2-Chinolons. Ein entsprechendes Essigester-Ylid des Pyridins ist instabil, bekannt ist nur das Salz **2**; wohl aber ist seit Kröhnkes Arbeiten¹¹ das Malonesterbetain **3** bekannt. Wir haben nun die Umsetzung von **2** und **3** mit Isatosäureanhydrid (**1**) untersucht.

Erhitzen von **1** und **2** in DMF gibt in 41% Ausbeute das Salz **5a**, woraus in bekannter Weise^{3,4} mit Natriumbicarbonat das freie Ylid **5** erhalten wird. Eine etwas bessere Ausbeute (59%) an **5** erhält man bei der Reaktion von **1** mit dem „Kröhnke-Ester“ **3** bei 160–180 °C.

Schema 1

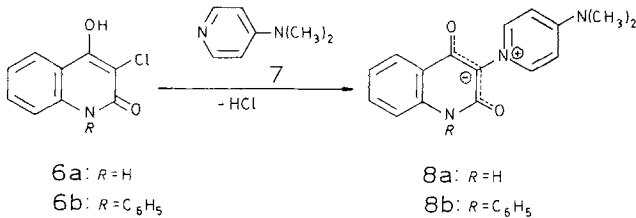


Nach gaschromatographischen Untersuchungen zur Aufklärung des Reaktionsablaufes von **1** mit **3** findet man etwa 25% Diethylcarbonat und 8% Picolinsäureester. Danach kann man den ersten Schritt der Reaktion als nucleophilen Angriff des Esteranions auf das C-4-Atom des Anhydridrings unter gleichzeitiger Öffnung desselben und Bildung der intermediären Zwischenstufe **4** formulieren (vgl. Schema 1). Diese stabilisiert sich unter Abspaltung von CO₂ und Diethylcarbonat zu **5**. Der Picolinerster rührt von der teilweisen Thermolyse

von **3** her, das sich nach *Wittmann* et al.¹² beim Erhitzen über den Schmelzpunkt außer zu Pyridin, Ethanol und Malonester auch zu Diethylcarbonat, 2-Picolinsäureester und wenig Fumarsäureester zerlegt.

Vor kurzem beschrieben *Wittmann* und *Siegel*⁶ die Darstellung von **8b** aus 2,4-Dioxo-1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-3-spiro-2'-oxiran. Zur Konstitutionsbestätigung und zu Vergleichszwecken (*pK*-Werte) synthetisierten wir **8a** und **8b** aus den entsprechenden 3-Chlor-4-hydroxy-2-chinolonen **6a, b** und **7**.

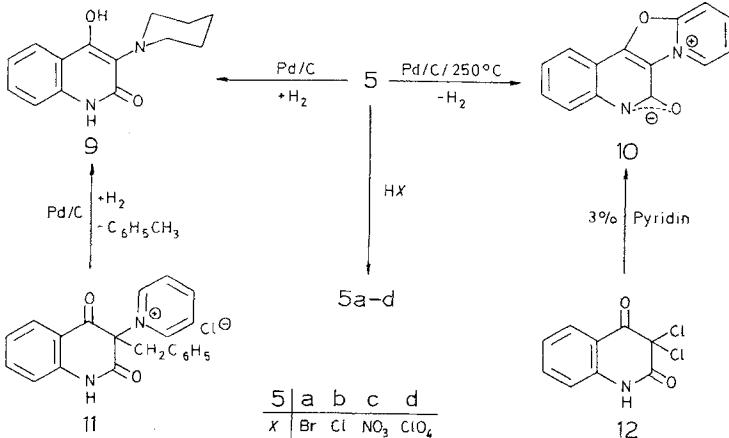
Schema 2



Reaktionen

Während man in der Literatur eine große Zahl von Umsetzungen mit den relativ empfindlichen I-, S- und P-Yliden findet¹, scheinen Pyridinium-Ylide kaum als Ausgangsprodukte weiterer Synthesen auf, was wahrscheinlich an ihrer geringen Reaktivität liegt. Hier werden am Beispiel des Betains **5** die Bildung von Salzen anorganischer Säuren und das Verhalten bei der Hydrierung und der Dehydrierung untersucht.

Schema 3



Die Unempfindlichkeit von **5** gegenüber anorganischen Säuren und Laugen weist ebenfalls auf seine Reaktionsträgheit hin. Während **5** nach mehrstündigem Erhitzen mit 2*N* NaOH unverändert zurückgewonnen werden kann, bildet es mit molaren Mengen konzentrierter wäßriger Lösungen von HCl, HBr, HNO₃ und HClO₄ die entsprechenden Salze **5 a—d**. Diese gehen mit einem Überschuß an Säure wieder in Lösung, aus der sie durch Verdünnen mit Wasser unverändert zurückgewonnen werden können. Unter den Reaktionsbedingungen hat selbst konz. HNO₃ keine oxidierende Wirkung auf **5**.

Wegen seiner geringen Löslichkeit in Ethanol kann das Perchlorat **5 d** zur Isolierung von **5** aus Produktgemischen verwendet werden, indem man diese in Ethanol löst und mit Perchlorsäure versetzt. Die Salze **5 a—d** geben mit Bicarbonatlösung wieder das freie Ylid **5**.

Phenylmalonylheterocyclen unterliegen beim Erhitzen mit Pd/C in Diphenylether der Cyclodehydrierung zu Benzofuranen^{13, 14}. Beim Versuch, das Verfahren auf **5** auszudehnen, das als entsprechendes Heteroanaloges ein Pyrido-Oxazol geben sollte, kann die Bildung einer geringen Menge einer fluoreszierenden Verbindung beobachtet werden. Diese konnte im DC als das Betain **10**, das auch als Nebenprodukt bei der Herstellung von **5** aus 3,3-Dichlortetrahydrochinolindion (**12**) und Pyridin in isolierbarer Menge (3% d. Th.) gefunden wird, identifiziert werden.

Verbindung **10** wurde sowohl aus dem Salz **5 a** als auch aus dem freien Ylid **5** erhalten, aus letzterem aber nur bei großem Überschuß an Pd und großer Verdünnung. In diesen Fällen konnte **10** jedoch nicht rein isoliert werden. Dehydrierungsversuche von **5** mit Pd, Dichlordicyanobenzochinon, Selen, dem Dichlorchinolindion **12** und Palladiumacetat/Kupferacetat in Xylol sowie mit **12** in Pyridin und in Diphenylether blieben erfolglos.

Das Ylid **5** liefert bei der katalytischen Hydrierung mit Pd/C das 1-Piperidyl-Chinolon **9**, dessen IR-Spektrum, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe¹⁵ identisch sind. Auch bei der katalytischen Hydrierung des Benzyl-chinolinyl-pyridiniumchlorids **11**¹⁶, dessen Benzylgruppe hydrogenolytisch (vgl. Lit.¹⁷) abgespalten wird, entsteht Verbindung **9**.

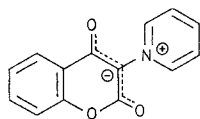
pK-Werte und UV-Spektren

Die Kenntnis der Dissoziationskonstanten von Betainen wie den Pyridinium-Yliden ist für ihre richtige Formulierung bei gegebenem *pH*-Wert ebenso von Interesse wie für die Erklärung oder Vorhersage ihrer Reaktionen unter bestimmten Bedingungen. Außerdem sind einige Pyridinium-Ylide bekannt^{4, 18}, die Verwandtschaft zu physiolo-

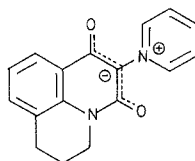
gisch interessanten Stoffen zeigen, deren Wirkungsweise bekanntlich von ihrem Ladungszustand abhängt.

Als Grundkörper der entsprechenden Klassen von Pyridinium-Yliden wurden zuerst die pK -Werte des Chinolins **5** und des Benzopyrans **13**¹ bestimmt. An den Verbindungen **8 a** und **14**³ kann der Einfluß von Elektronendonatorsubstituenten studiert werden.

Schema 4



13



14

Tabelle 1. pK -Werte und UV-Spektren der Pyridinium-Ylide **5**, **8 a**, **13** und **14**

Nr.	pK_a -Wert in H_2O	Molekül- art	pH -Wert	UV-Absorptionsspektrum λ_{max} in nm (ϵ in $M^{-1} cm^{-1}$)		
5	$1,27 \pm 0,11$	0	4,0	280 (13 460)	316 sh (5 150)	350 sh (2 900)
		+	0	271 (12 940)	321 (7 640)	
8 a	$2,45 \pm 0,3$	0	6,0		301 (2 140)	
		+	1,0		300 (2 350)	
13	$-0,74 \pm 0,04$	0	1,0		335 (3 220)	
		+	-1,95		295 sh (16 730)	
14	$1,69 \pm 0,08$	0	7,0	282 (8 320)	311 sh (4 170)	
		+	0	263 (8 910)	323 sh (4 360)	

+ = Kation, 0 = Neutramolekül, sh = Schulter.

Die pK_a -Werte wurden nach der spektroskopischen Methode bestimmt¹⁹ und sind mit den UV-Spektren der Zwitterionen und der Kationen in Tabelle 1 angegeben.

Als Beispiel für die Bestimmung zeigt Abb. 1 die UV-Spektren der Stammverbindung **5** bei verschiedenen pH -Werten.

Die Erniedrigung des pK -Wertes des Benzopyrans **13** gegenüber dem des Chinolin-Betains **5** findet sich auch bei den entsprechenden Grundkörpern²⁰ und ist durch die verringerte Elektronendichte im O-Heterocyclen bedingt. Wie erwartet, liegen die pK -Werte der Ylide **8 a** und **14** wegen der Elektronendonatorsubstituenten höher als die des Grundkörpers **5**.

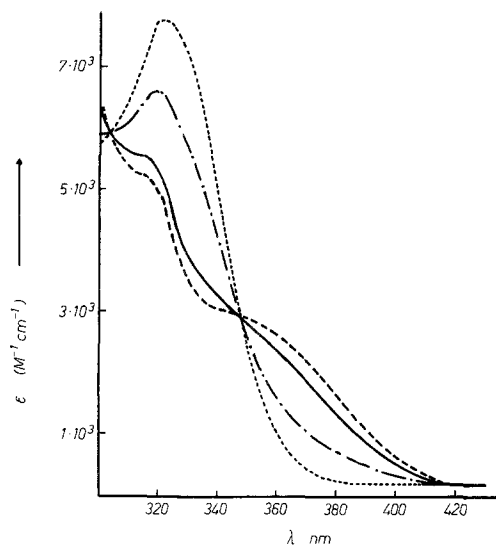


Abb. 1. UV-Absorptionsspektren von 2-Oxo-3-(1-pyridinium)-1,2-dihydrochinolin-4-olat (**5**), $2 \times 10^{-4} M$: ----- 1 N HCl; - - - - - pH 1,0; ———— pH 2,0; ———— pH 4,0

Für die Unterstützung eines Teils dieser Arbeit danken wir dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich, Proj. Nr. 4129.

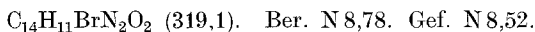
Experimenteller Teil

Schmp.: *Tottoli*-Apparat (Büchi) bzw. Metallheizblock (über 200 °C), nicht korrigiert. IR-Spektren: Perkin-Elmer 421; Massenspektren: AEI MS 20 (70 eV) und Varian MAT 111 (80 eV); ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60 A (*TMS* interner Standard); Gaschromatogramme: Hewlett-Packard 5930 A GC MS.

1-(4-Hydroxy-2-oxo-1,2-dihydrochinolin-3-yl)-pyridiniumbromid (**5a**)

a) 1,63 g (10 mmol) Isatosäureanhydrid (**1**) und 2,46 g (10 mmol) 1-(Carboethoxymethyl)-pyridinium-bromid (**2**)¹¹ werden 15 h in 50 ml *DMF* unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen und Anreiben mit CHCl_3 saugt man ab und wäscht mit wenig CHCl_3 . Ausb.: 1,3 g (41%) hellbraune Tafeln (aus HBr-hältigem Methanol), Schmp. 230 °C (Zers.).

b) Aus **5** und HBr vgl. die allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Pyridiniumsalze weiter unten.



IR (KBr): 3 600—3 300 b, m (OH), 3 100—2 800 m (NH), 1 645 s (C=O), 1 615 w, 1 585 cm^{-1} m.

2-Oxo-3-(1-pyridinium)-1,2-dihydrochinolin-4-olat (**5**)

1,63 g (10 mmol) Isatosäureanhydrid (**1**) und 2,37 g (10 mmol) 1-[(Bis-ethoxycarbonyl)-methyl]-pyridiniumenolbetain (**3**)¹¹ werden zuerst auf 160 °C,

dann langsam auf 180 °C erhitzt. Nach Anreiben mit 1-Propanol 0,65 g (27%) gelbe Prismen, Schmp. 320 °C.

Durch Versetzen des Filtrates mit 1 ml konz. HClO₄ und Behandeln des ausgefallenen Perchlorates mit 20 ml gesättigter, wäßriger NaHCO₃-Lösung erhält man weitere 0,6 g **5**, insgesamt 1,25 g (53%) gelbe Prismen aus 1-Propanol, Schmp. 310—320 °C (Zers.) (Lit. Zers.-P. 320 °C¹). DC, Mischschmelzpunkt und IR identisch mit einer authentischen Probe¹. Gaschromatographische Untersuchungen der Mutterlaugen ergeben 25% Diethylcarbonat und 8% Picolinsäureethylester.

*Allgemeine Herstellungsvorschrift für die p-Dimethylaminopyridinium-Ylide **8a, b***

1 mmol des entsprechenden 3-Chlor-4-hydroxy-2-oxochinolins (**6**)²¹ und 0,22 g (1,8 mmol) 4-Dimethylaminopyridin (**7**) werden in 0,5 ml DMF 20 h unter Rückfluß erhitzt. Der entstandene Niederschlag wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und mit 15 ml gesättigter wäßriger NaHCO₃-Lösung digeriert.

*3-[1-(4-Dimethylaminopyridinium)]-2-oxo-1,2-dihydrochinolin-4-olat (**8a**)*

Aus 0,2 g **6a**²¹ 0,25 g (88%) farblose Prismen (aus Ethanol), Schmp. 425 °C (Zers.).

C₁₆H₁₅N₃O₂ (281,3). Ber. C 68,31, H 5,37, N 14,94.
Gef. C 67,91, H 5,35, N 14,78.

IR (KBr): 3 600—2 600 s, b, 1 660 s (4—C=O), 1 630 s (Amid—C=O), 1 600 s, 1 580 s, 1 500 cm⁻¹ s.

MS: *m/e* = 282 (8), 281 (39, M⁺), 280 (22), 264 (8), 254 (14), 253 (13), 241 (5), 237 (14, M-N(CH₃)₂), 236 (13), 213 (14), 91 (70), 83 (44), 71 (80), 69 (55), 57 (95), 55 (81), 43 (100).

*3-[1-(4-Dimethylaminopyridinium)]-2-oxo-1-phenyl-1,2-dihydrochinolin-4-olat (**8b**)*

Aus 0,27 g **6b**²¹ 0,31 g (87%) farblose Prismen (DMF). Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt, DC und IR identisch mit einer authentischen Probe⁶.

*Allgemeine Vorschrift zur Herstellung der Pyridinium-Salze **5a—d***

0,24 g (1 mmol) **5** werden in 2 ml H₂O mit 1,5 mmol konzentrierter Säure (HBr, HCl, HNO₃ oder HClO₄) verrieben. Nach Verdünnen mit der doppelten Menge Wasser saugt man ab und kristallisiert aus säurehaltigem Methanol um.

*1-(4-Hydroxy-2-oxo-1,2-dihydrochinolin-3-yl)-pyridiniumbromid (**5a**)*

0,25 g (78%) hellbraune Tafeln, Schmp. 230 °C (Zers.). IR und Mischschmelzpunkt identisch mit der aus **1** und **2** hergestellten Verbindung.

*1-(4-Hydroxy-2-oxo-1,2-dihydrochinolin-3-yl)-pyridiniumchlorid (**5b**)*

0,18 g (66%) hellgelbe Tafeln, Schmp. 255—260 °C (Zers.). IR, Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt identisch mit einem authentischen Präparat³.

*1-(4-Hydroxy-2-oxo-1,2-dihydrochinolin-3-yl)-pyridiniumnitrat (**5c**)*

0,26 g (86%) hellgelbe Nadeln, Schmp. 205 °C (Zers.).

C₁₄H₁₁N₃O₅ (301,6). Ber. N 13,95. Gef. N 12,92.

IR (KBr): 3 500—3 300 b, m (OH), 3 100—2 800 m (NH), 1 645 s (C=O), 1 615 w, 1 585 m, 1 330 cm^{-1} s (Nitrat).

1-(4-Hydroxy-2-oxo-1,2-dihydrochinolin-3-yl)-pyridiniumperchlorat (5d)

Man löst **5** statt in H_2O in wenig 1-Propanol. 0,28 g (83%) beige-gelbe Plättchen, Schmp. 290 °C.

IR (KBr): 3 600 w (OH), 3 200—2 800 m (NH), 1 640 s (C=O), 1 615 w, 1 585 m, 1 030—1 140 cm^{-1} b, s (Perchlorat).

$\text{C}_{14}\text{H}_{11}\text{ClN}_2\text{O}_6$ (338,7). Ber. N 8,27. Gef. N 9,25.

4-Hydroxy-3-(1-piperidinyl)-1,2-dihydrochinolin-2-on (9)

a) 1,2 g (5 mmol) **5** werden in 200 ml Methanol mit 2,0 g Pd/Aktivkohle (5%) 6 h bei 20 °C unter Normaldruck hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators nimmt man zur Trockene, digeriert mit Wasser, saugt ab und erhält 0,5 g (41%) farblose Nadeln (aus Methanol), Schmp. 229 °C (Lit. Schmp. 228—231 °C¹⁵).

b) 0,17 g (0,5 mmol) 1-(3-Benzyl-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-3-yl)-pyridinium-chlorid¹⁶ (**11**) werden in 100 ml H_2O mit 0,1 g Pd/Aktivkohle (5%) 4 h bei 2–3 bar H_2 -Druck hydriert. Der Katalysator wird abfiltriert und mit DMF nachgewaschen. Nach Einengen zur Trockene reibt man mit Methanol/Aceton an, filtriert ab und erhält 0,06 g (50%) farblose Prismen, Schmp. 230 °C (aus Methanol).

IR (KBr): 3 200—2 600 s, b (OH, NH, CH), 1 630 s (C=O), 1 590 s, 1 540 cm^{-1} s.

¹H-NMR ($\text{DMSO}-d_6$): δ = 1,7 (m, 6 β - und γ -H am Piperidin), 3,4 (m, 4 α -H am Piperidin), 6,8–7,4 (m, 3 arom. H), 7,7 (dd, H an C-5, J = 1,5 und 7 Hz), 10,6 (s, 1 acides H).

DC, Mischschmelzpunkt und IR der nach a) bzw. b) erhaltenen Produkte sind identisch mit denen einer authentischen Probe¹⁵.

Pyrido[2',1':2,3]oxazolo[4,5-c]chinolin-7-ium-6-olat (10)

a) Die bei der Herstellung von **5** (nach Lit.³) aus 6,9 g (30 mmol) 3,3-Dichlor-2,4-dioxo-1,2,3,4-tetrahydrochinolin (**12**) und Pyridin anfallenden methanolischen Mutterlaugen werden vereinigt, zur Trockene genommen und mit DMF digeriert. Nach Absaugen und Umkristallisieren des verbleibenden Rückstandes aus DMF 0,12 g (3%) gelbe Plättchen, Schmp. 280 °C (Zers.).

$\text{C}_{14}\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_2$ (236,2). Ber. C 71,18, H 3,41, N 11,86.
Gef. C 69,40, H 3,53, N 11,92.

IR (KBr): 1 630 s (C=O), 1 610 sh, 1 590 cm^{-1} s.

MS: m/e = 237 (17, $M^+ + 1$), 236 (100, M^+), 180 (7, $M^+ - 2\text{C=O}$), 179 (11), 130 (5), 118 (7), 104 (6), 102 (8), 52 (5), 51 (4).

b) 0,12 g (0,5 mmol) **5** und 0,25 g Pd/Aktivkohle (5%) werden 60 h in Diphenylether zum Sieden erhitzt. Nach Abfiltrieren des Katalysators zeigte das Reaktionsgemisch im DC die Anwesenheit von **10**. Die Isolierung von **10** war weder durch Ausfällen noch durch Säulenchromatographie erfolgreich.

Durchführung der pK-Wert-Bestimmung

Das 2-Oxo-3-(1-pyridinium)-2H-[1]benzopyran-4-olat (**13**) und das 3-Oxo-2-(1-pyridinium)-6,7-dihydro-3H,5H-benzo[*i*]-chinolizin-1-olat (**14**) wurden

wie in der Literatur^{1,3} beschrieben dargestellt. Für die pH -Werte von 1,0—13,0 verwendeten wir die Puffer-Titrisol-Lösungen (Merck), für die Werte unterhalb von pH 1,0 gestellte H_2SO_4 -Lösungen, deren pH -Werte von *Hammett*²² übernommen wurden. Die Stammlösungen von **5**, **8 a**, **13** und **14** wurden mit Ethanol Uvasol Merck hergestellt und zur Messung mit Puffer oder Säure auf das 10fache verdünnt. Die UV-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Hitachi-200-UV-Spektrometer aufgenommen. Für die Berechnung der pK -Werte nach der bekannten Gleichung¹⁹ wurden die Extinktionen bei den folgenden analytischen Wellenlängen (in nm) gemessen (isobestische Punkte in Klammern): **5**: 310, 320, 330, 360 (347); **8 a**: 300, 305, 330, 335 (347); **13**: 310, 320, 330, 350, 360, 370 (338); **14**: 325, 340, 365, 380 (303, 352).

Literatur

- ¹ II. Mitteilung: *Kappe Th., Korbuly G., Stadlbauer W.*, Chem. Ber. **111**, 3857 (1978).
- ² *Surpateanu G., Cateau J. P., Karafiloglon P., Lablache-Combiere A.*, Tetrahedron **32**, 2647 (1976).
- ³ *Kappe Th., Korchid-Zadeh R., Steininger H.*, Z. Naturforsch. **30 b**, 773 (1975).
- ⁴ *Schindler G., Kappe Th.*, Synthesis **1977**, 243.
- ⁵ *Junek H., Hermetter A., Fischer-Colbrie H.*, Angew. Chem. **86**, 380 (1974).
- ⁶ *Wittmann H., Siegel H.*, Z. Naturforsch. **33 b**, 429 (1978).
- ⁷ *Adamson B. Ya., Neilands O. Ya.*, Zh. Org. Khim. **16**, 830 (1980); *Robert A., Thomas M. T., Foucaud A.*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1979**, 1048; *Raiskuma I. K., Pukitis G. G., Neilands O. Ya.*, Khim. Geterotsikl. Soedin. **1978**, 889.
- ⁸ *Coppola G. M.*, Synthesis **1980**, 505.
- ⁹ *Kappe T., Stadlbauer W.*, Adv. Heterocycl. Chem. **28** (1981), im Druck.
- ¹⁰ *Connor D. T., Strandtmann M. v.*, J. Org. Chem. **38**, 1047 (1973).
- ¹¹ *Kröhnke F.*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **70**, 543 (1937).
- ¹² *Wittmann H., Kuhnenfeld J., Binder H., Sterk H., Ziegler E.*, Mh. Chem. **102**, 404 (1971).
- ¹³ *Kappe Th., Schmidt H.*, Org. Prep. Proc. Int. **4**, 233 (1972).
- ¹⁴ *Stadlbauer W., Schmut O., Kappe Th.*, Mh. Chem. **111**, 1005 (1980), und dort zitierte Literatur.
- ¹⁵ *Kappe Th., Lender E., Ziegler E.*, Mh. Chem. **99**, 2163 (1968).
- ¹⁶ *Witoszynskij Th.*, Dissertation Univ. Graz **1972**, S. 118.
- ¹⁷ *Kappe Th., Ziegler E.*, Synthesis **1969**, 74.
- ¹⁸ *Peichl E.*, Dissertation Univ. Graz **1976**, S. 7.
- ¹⁹ *Albert A., Serjeant E. P.*, The Determination of Ionization Constants, 2. Aufl., S. 44. London: Chapman and Hall. 1971.
- ²⁰ *Wolfbeis O. S., Uray G.*, Mh. Chem. **109**, 123 (1978).
- ²¹ *Ziegler E., Salvador R., Kappe Th.*, Mh. Chem. **94**, 1376 (1962).
- ²² *Hammett L. P.*, Physical Organic Chemistry, 2. Aufl., S. 271. New York: McGraw-Hill. 1970.

Eigentümer: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien. — Herausgeber: Österreichische Akademie der Wissenschaften, Dr. Ignaz Seipel-Platz 2, A-1010 Wien, und Verein Österreichischer Chemiker, Eschenbachgasse 9, A-1010 Wien. — Verlag: Springer-Verlag, Mülkerbastei 5, A-1011 Wien. — Für den Textteil verantwortlich: Doz. Dr. Otmar Hofer, Währinger Straße 38, A-1090 Wien. — Für den Anzeigenteil verantwortlich: Mag. Bruno Schweder, Mülkerbastei 5, A-1011 Wien. — Druck: Adolf Holzhausens Nachfolger, Kandlgasse 19-21, A-1070 Wien.