

2. Etwa 0.1 mg 1,3-Dinitro-benzol in 3 ccm Methanol versetzt man mit etwa 0.1 mg der Substanz und 4 Tropfen 15-proz. Natronlauge. Es entsteht eine gefärbte Lösung.
3. Auf der Tüpfelplatte werden etwa 50 µg der zu untersuchenden Substanz mit 3 Tropfen 80-proz. Schwefelsäure verrieben. Es entstehen farbige Flecke.
4. Wie bei 3. verreibt man etwa 50 µg Substanz mit 3 Tropfen 80-proz. Schwefelsäure mit einem vorher in eine 5-proz. Lösung von Furfurol in Chloroform getauchten Glasstab¹³⁾. Es bilden sich ebenfalls farbige Flecke.

Tab. 2. Farbreaktionen der Verbindungen IV—VII innerhalb der ersten 5 Min.

	Methode 1	Methode 2	Methode 3	Methode 4
IV	grünlichgelb	violett	gelborange (anfangs grünlichgelb)	ocker (anfangs gelbbraun)
V	rosa	farblos	braun → rotbraun (anfangs grünlichbraun)	rotbraun
VI	grüngebl	rosaviolett	hellgrünlichgelb	gelb
VII	rosa	grau	orangerot → bräunlichrot	rotbraun (anfangs gelbbraun; nach 30 Min. dunkelviolett)

¹³⁾ K.-H. SEGEL, Mikrochem. verein. Mikrochim. Acta 1960, 27.

KARL FREUDENBERG und CHEN-LOUNG CHEN

Methylierte Phenolcarbonsäuren aus Lignin

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität und dem Forschungsinstitut
für die Chemie des Holzes und der Polysaccharide, Heidelberg *)

(Eingegangen am 24. Juni 1960)

Herrn Wilhelm Treibs zum 70. Geburtstag

Ein Abbauverfahren des Lignins, das zu methylierten Phenolcarbonsäuren führt und früher neben Veratrumsäure (I) die Isohemipinsäure (II) und Dehydrodiveratrumsäure (III) ergeben hatte, wurde neu bearbeitet. Es fanden sich zahlreiche weitere Säuren, von denen mehrere identifiziert wurden.

Früher wurde gefunden¹⁾, daß methyliertes Fichtenholzmehl nach der Behandlung mit starkem Alkali, erneuten Methylierung und Oxydation neben Veratrumsäure (I) einige Prozente Isohemipinsäure (4,5-Dimethoxy-isophthalsäure, II) und Dehydrodiveratrumsäure (III) liefert. In sehr geringer Menge tritt Trimethylgallussäure auf¹⁾. H. RICHTZENHAIN²⁾ hat die Reihe dieser Säuren durch die Metahemipinsäure (4,5-

¹⁾ Dem VERBAND DER CHEMISCHEN INDUSTRIE danken wir für die Zuwendung von Mitteln. Herr G. CARDINALE hat eine Anzahl synthetischer Vergleichspräparate hergestellt.

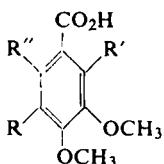
²⁾ K. FREUDENBERG, K. ENGLER, E. FLICKINGER, A. SOBECK und F. KLINK, Ber. dtsch. chem. Ges. 71, 1810 [1938].

²⁾ Svensk Papperstidn. 53, 644 [1950].

Dimethoxy-phthalsäure, IV) erweitert, die er in greifbarer Menge aus dem mit Säure behandelten Fichtenlignin gewinnen konnte, während sie nach dem Abbau des nicht mit Säure behandelten Lignins nur in sehr geringen Mengen auftritt.

Durch ein anderes Oxydationsverfahren, das in der Behandlung des Lignins mit Nitrobenzol in alkalischerem Medium besteht³⁾, werden aus Coniferenlignin 25% Vanillin, einige Prozente Vanillinsäure, geringe Mengen von 5-Formyl-vanillin⁴⁾, Dehydro-divanillin^{4,6)} und Spuren von Hydroxy-benzaldehyd^{4,5,7)} und Syringaldehyd^{4,5)} nebst den zugehörigen Säuren erhalten. Durch robuste Oxydation sind früher aus Lignin Mellithsäure und andere Benzol-polycarbonsäuren gewonnen worden^{8,9)}.

In der vorliegenden Arbeit¹⁰⁾ wurde das erste Verfahren genauer untersucht mit dem Bestreben, alle vorkommenden methylierten Phenolcarbonsäuren zu erfassen und sie für Versuche mit radioaktivem Material, die im Gange sind, zugänglich zu machen. Bei der chromatographischen Trennung der Säuren und ihrer Methylester fanden sich außer den genannten methylierten Phenolcarbonsäuren in Spuren Hemipinsäure (3,4-Dimethoxy-phthalsäure, V) sowie Anissäure (VI), 4-Methoxy-isophthalsäure (VII) und Methoxy-trimesinsäure (2-Methoxy-benzol-tricarbonsäure-(1,3,5), VIII). Auch Bernsteinsäure, die schon des öfteren bei der Oxydation des Lignins und Vanillins angetroffen wurde¹¹⁻¹³⁾, ist in sehr geringer Menge unter den Oxydationsprodukten vorhanden. Das Gleiche trifft für die Benzol-pentacarbonsäure zu.

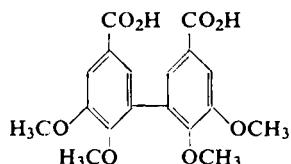


I, R, R', R'' = H:
Veratrumsäure

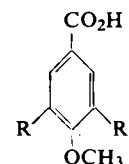
II, R', R'' = H, R = CO₂H:
Isohemipinsäure

IV, R, R' = H, R'' = CO₂H:
Metahemipinsäure

V, R, R'' = H, R' = CO₂H:
Hemipinsäure



III
Dehydro-diveratrumsäure



VI, R, R' = H: Anissäure
VII, R = H, R' = CO₂H:
4-Methoxy-isophthalsäure
VIII, R, R' = CO₂H:
Methoxy-trimesinsäure

³⁾ K. FREUDENBERG, W. LAUTSCH und K. ENGLER, Ber. dtsch. chem. Ges. **73**, 317 [1940].

⁴⁾ B. LEOPOLD, Acta chem. scand. **6**, 38 [1952]; B. LEOPOLD und J. L. MALMSTRÖM, ebenda **6**, 49 [1952].

⁵⁾ D. E. BLAND, G. HO und W. E. COHEN, Austral. J. sci. Res., Ser. A **3**, 642 [1950].

⁶⁾ J. C. PEW, J. Amer. chem. Soc. **77**, 2831 [1955].

⁷⁾ F. F. NORD und G. DE STEVENS, Naturwissenschaften **39**, 479 [1952].

⁸⁾ F. FISCHER, F. SCHRADER und A. FRIEDRICH, Gesammelte Abh. Kenntn. Kohle **6**, 1 [1922].

⁹⁾ W. A. BONE, L. G. B. PARSONS, R. H. SAPIRÓ und C. M. GROOCOCK, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **148**, 492 [1935].

¹⁰⁾ Vorgetragen in Dresden am 18. 3. 1960. Mitteilungsblatt der Chem. Ges. D. D. R. **7**, Heft 6 [1960].

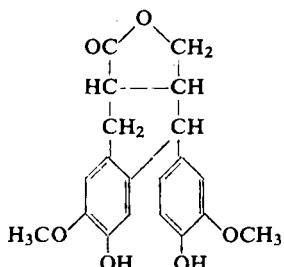
¹¹⁾ O. ANDERZÉN und BR. HOLMBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, 2044 [1923].

¹²⁾ E. HÄGGLUND und C. B. BJÖRKMAN, Biochem. Z. **147**, 74 [1924].

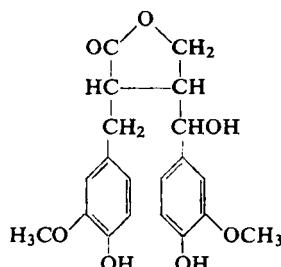
¹³⁾ H. RICHTZENHAIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **75**, 269 [1941].

Sie ist auch nach anderen Oxydationsverfahren aus Lignin gewonnen worden^{8,9)}. Sie kann aus eingebautem Conidendrin (IX)¹⁴⁾ stammen; dasselbe kann für die Metahemipinsäure vermutet werden. Wie erwähnt, tritt die Metahemipinsäure in vermehrter Menge auf, wenn das Lignin vorher mit Säure behandelt ist. Zur Erklärung dieses Verhaltens kann angenommen werden, daß eine kleine Menge Conidendrin im Lignin eingebaut ist, neben Hydroxy-matairesinol (X)¹⁵⁾, das erst durch Säurewirkung das im Conidendrin enthaltene Tetralinsystem bildet. Beide Lignane kommen frei im Fichtenholz vor¹⁵⁾. Daraus läßt sich vermuten, daß neben Conidendrin auch Hydroxy-matairesinol eingebaut ist und daß dieses bei der Säurebehandlung in die Conidendrinanordnung übergeht.

Das Vorkommen der Mono-methoxy-carbonsäuren (VI—VIII) läßt darauf schließen, daß die *p*-Hydroxy-zimtalkohol-Komponente zum großen Teil in der 3- und 5-Stellung ihres Benzolkerns im Lignin kondensiert vorliegt, während sich für eine



IX, Conidendrin



X, Hydroxy-matairesinol

Kernkondensation der Sinapinalkohol-Komponente keine Anzeichen vorfinden. Von der ursprünglichen *p*-Hydroxy-zimtalkohol-Komponente wird deshalb beim Abbau mit Nitrobenzol nur sehr wenig *p*-Hydroxy-benzaldehyd gefunden. Man darf annehmen, daß die *p*-Hydroxy-zimtalkohol-Komponente im Coniferenlignin wesentlich stärker vorhanden ist als die Sinapinalkohol-Komponente. Bekanntlich finden sich im Coniferenlignin durchschnittlich nur 0.92 Methoxyl auf eine Einheit. Ein solcher Methoxylgehalt würde sich ergeben, wenn das Coniferenlignin zu 88% aus der Coniferylalkohol-Komponente, zu 10% aus der *p*-Hydroxy-zimtalkohol- und zu 2% aus der Sinapinalkohol-Komponente bestünde. Die Trimethylgallussäure entstammt ohne Zweifel zum Teil eingebautem Sinapinalkohol, zu einem anderen Teil kann sie auch aus einem Dehydrierungsprodukt des Coniferylalkohols entstehen, das in 5-Stellung eine Aroxylgruppe besitzt.

Von allen erwähnten Säuren ist einzig die Entstehung der Hemipinsäure (V) noch nicht zu erklären.

Die genannten Methoxy-benzolcarbonsäuren sind noch von einigen weiteren, in äußerst geringer Menge auftretenden Säuren begleitet, deren Identifizierung nicht abgeschlossen ist. Zur Orientierung und Erkennung der einzelnen Säuren werden Papierchromatogramme in 2 Lösungsgemischen hergestellt.

¹⁴⁾ F. E. BRAUNS, The Chemistry of Lignin, Acad. Press, New York 669 [1952].

¹⁵⁾ K. FREUDENBERG und L. KNOF, Chem. Ber. 90, 2857 [1957].

Die sehr schwer lösliche Dehydro-diveratrumsäure (1.3% des Lignins) wird bis auf Spuren unmittelbar aus dem Gemisch abgetrennt. Säulenchromatographie erlaubt die Isohemipinsäure (2.7%) abzusondern. Das restliche Gemisch wird in Gestalt der Methylester chromatographisch aufgeteilt. Veratrumsäure (12%) überwiegt darin.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Für die *Methylierung des Fichtenholzes* wurde Sägemehl aus gesunden Fichtenstämmen verwendet, das zur Entfernung des „löslichen Lignins“ mit einer Mischung von Aceton und Wasser (85:15 Vol.) kalt extrahiert und fein gemahlen war. Die alte Vorschrift¹⁾ wurde vereinfacht. 100 g (Trockengewicht) Holzmehl werden in einer Lösung von 590 g KOH in 720 ccm Wasser (oder 900 ccm einer Lösung von 1800 g KOH in 2200 ccm) suspendiert. Unter starkem Rühren läßt man im Verlauf von 5 Stdn. 900 ccm Dimethylsulfat zutropfen. Wegen Schäumens muß die Reaktionsmischung unter 30° gehalten werden. Nach der Reaktion soll die Lösung alkalisch sein. Um noch vorhandenes Dimethylsulfat zu zerstören, wird die Mischung noch 2 Stdn. alkalisch gehalten und gerührt. Danach wird filtriert, ausgewaschen und erneut in der gleichen Weise methyliert. Das gut gewaschene methylierte Holz wird an der Luft getrocknet. Eine i. Vak. bei 100° getrocknete Probe enthält 25 Methoxyl. Ausb. 100 g, ber. 110 g. Demnach sind 10 g, vermutlich methylierte Kohlenhydrate, in Lösung gegangen.

Alkalische Hydrolyse und erneute Methylierung: 30 g dieses teilweise methylierten Holzes (Trockengewicht 27 g) werden in eine Lösung von 180 g Kaliumhydroxyd in 80 g Wasser eingetragen und sorgfältig vermischt. Die Masse wird am Rückflußkühler unter Rühren 90 Min. auf 165—170° erhitzt. Unter starkem Schäumen verfärbt sie sich. Nach dem Erkalten wird mit 400 ccm Wasser verdünnt. Man läßt bei Raumtemperatur während 90 Min. 280 ccm Dimethylsulfat unter Rühren eintropfen. Um einen Überschuß an Dimethylsulfat zu zerstören, wird Alkali zugesetzt und die Mischung weitere 2 Stdn. gerührt. Danach wird auf p_{H} 2 angesäuert und abgesaugt. Das nasse Material wird zwecks feiner Verteilung mit Aceton angeteigt, mit 1 l Wasser versetzt, und die Mischung auf 800 ccm eingekocht. Sie wird mit KMnO₄ in Portionen von 2 g versetzt. Jede Portion wird nach Verbrauch der vorhergehenden zugegeben. Dabei wird gerührt und die Temperatur auf etwa 55° gehalten. Durch tropfenweise Zugabe von Schwefelsäure wird mit Hilfe eines Ionographen dafür gesorgt, daß p_{H} 6—7 eingehalten wird. Wenn insgesamt 56 g KMnO₄ zugesetzt sind, bleibt die Permanganatsfarbe ungefähr 20 Min. erhalten. Jetzt wird nach Zugabe von weiteren 2 g KMnO₄ die Temperatur 15 Min. auf 93° gehalten. Im ganzen dauert das Eintragen von 58 g KMnO₄ 2 bis $2\frac{1}{2}$ Stdn. Die Reste des Holzmehles und das Mangandioxyd werden in der Wärme abgesaugt. Das Filtrat wird auf p_{H} 7 gebracht und ungeachtet einer unbedeutenden Trübung 2 Tage mit Äther extrahiert. Der Äther nimmt neutrale Substanzen auf. Danach wird auf p_{H} 2 gebracht und wieder extrahiert. Der Äther enthält ungefähr 2.5 g Rückstand. Das abgetrennte Mangandioxyd mitsamt den Resten des Holzpulvers wird noch naß in Wasser suspendiert und mit Schwefeldioxyd bis zum Verschwinden des Mangandioxyds behandelt. Die Flüssigkeit mitsamt den Resten des Holzmehles wird 2 Tage extrahiert und der Extrakt (0.05 g) den obigen 2.5 g zugesetzt. Der ungelöste Rückstand wird mit einer Mischung von 85 Vol.-Tin. Aceton und 15 Vol.-Tin. Wasser extrahiert. Dabei geht eine geringe Menge von Dehydro-diveratrumsäure in Lösung.

Chromatographie: Verwendet wird das Papier von Schleicher & Schüll 2043 b mgl und die obere Phase eines Gemisches von Benzol, Eisessig und Wasser (8:11:4 Vol.). Um die Flecke sichtbar zu machen, wird mit einer Lösung von Rhodamin B in Methanol besprüht. Die

Fluoreszenz dieses Farbstoffs wird durch die Substanzen gelöscht. Sie erscheinen im ultravioletten Licht als dunkle Flecke. Das Ergebnis zeigt Tab. 1.

Tab. 1.

R_F der Spaltstücke	Vergleichssubstanzen	R_F
Startfleck	Mellithsäure	0.00
	Dehydro-diveratumsäure (III)	0.00
0.06		
0.11	Methoxy-trimesinsäure (VIII)	0.11
Verlängerter Fleck		
0.25	Bernsteinsäure	0.28
0.33	Metahemipinsäure (IV)	0.34
0.42	Hemipinsäure (V)	0.42
0.50	4-Methoxy-isophthalsäure (VII)	0.50
0.58	Isohemipinsäure (II)	0.58
Verlängerter Fleck		
0.85	$\begin{cases} \text{Veratumsäure (I)} \\ \text{Trimethylgallussäure} \\ \text{Anissäure (VI)} \end{cases}$	$\begin{cases} 0.84 \\ 0.85 \\ 0.86 \end{cases}$
Kleiner Fleck ca. 0.9		

Der Fleck R_F 0.85 ist der größte, er enthält die 3 danebenstehenden Säuren, die in diesem Lösungsmittel nicht zu trennen sind. Der nächst große Fleck wird von der Isohemipinsäure gebildet.

Eine entsprechende Zusammenstellung findet sich in Tab. 2. Hier wird die organische Phase einer Mischung von n-Butanol/Morpholin/Wasser (5:1:4 Vol.) verwendet, nachdem ihr pro 100 ccm 1 ccm n-Butanol zugesetzt war.

Tab. 2.

R_F der Spaltstücke	Vergleichssubstanzen	R_F
Startfleck	Mellithsäure	0.00
0.02	Methoxy-trimesinsäure (VIII)	0.03
0.05		
0.08	4-Methoxy-isophthalsäure (VII)	0.07
0.12	Isohemipinsäure (II)	0.11
0.14	Bernsteinsäure	0.14
0.16	Metahemipinsäure (IV)	0.16
0.18	Hemipinsäure (V)	0.18
0.27	Dehydro-diveratumsäure (III)	0.26
0.32		
0.35		
0.43	Veratumsäure (I)	0.43
0.54	Trimethylgallussäure	0.54
0.61	Anissäure (VI)	0.61
0.66		
0.72		
0.89	$\begin{cases} \text{Anisol} \\ \text{Veratrol} \end{cases}$	$\begin{cases} 0.85 \\ 0.89 \end{cases}$

Die noch nicht identifizierten Substanzen, R_F 0.05, 0.32, 0.35, 0.66 und 0.72, treten in sehr geringen Mengen auf. Die Substanzen vom R_F 0.66, 0.72 und die nicht unbedeutenden von 0.89 sind neutrale Stoffe.

Abtrennung der Dehydro-diveratumsäure: Die beiden Ätherextrakte und der Acetonextrakt werden vereinigt, i. Vak. eingedampft und getrocknet. Der Rückstand wird mit 20 ccm Aceton übergossen und 15 Stdn. bei 0° gehalten. Dabei bleiben 80 mg fast reine Dehydro-diveratumsäure ungelöst. Sie werden abfiltriert und mit kaltem Aceton gewaschen, bis sie chromatographisch rein sind. Filtrat und Waschflüssigkeiten werden eingedampft, getrocknet und chromatographisch geprüft. Wenn noch Dehydro-diveratumsäure anwesend ist, wird erneut mit einer geringeren Menge Aceton aufgenommen, bis das Filtrat frei von Dehydro-diveratumsäure ist, von der zusammen 110 mg in reinem Zustand gewonnen werden.

Das von Dehydro-diveratumsäure fast ganz befreite Gemisch (2.45 g) wird auf einer Säule getrennt. Als Füllung dient mit Chloressigsäure umgesetzte Cellulose, welche die Eigenschaften eines Kationenaustauschers hat (CAM-Pulver von Schleicher & Schüll)¹⁶⁾. Der innere Durchmesser der Säule beträgt 2.4 cm, sie besteht aus 5 durch Schliff verbundenen Stücken von je 20 cm Länge. Als Elutionsmittel wird die organische Phase einer Mischung von Benzol/Eisessig/Wasser (8:11:4 Vol.) verwendet. Für die Feststellung der R_F -Werte dient das Butanol/Morpholin/Wasser-Gemisch der oben beschriebenen Zusammensetzung (flüssige Phase). Das Ergebnis zeigt Tab. 3.

Tab. 3.

Frakt.	a	b	c	d	e	f	g	
Ausb.(g)	1.16	0.29	0.21	0.16	0.14	0.16	0.06	2.18 g
R_F	0.89—0.32	0.43—0.03	0.18—0.02	0.18—0.02	0.14—0.02	0.05—0.00	0.00	

Der Hauptbestandteil der Fraktion a ist Veratumsäure (R_F 0.43). Frakt. b enthält vorwiegend Isohemipinsäure (R_F 0.11). Durch Umkristallisation dieser Fraktion aus heißem Wasser werden 218 mg reine Isohemipinsäure (Schmp. 251—253°) erhalten.

Die Fraktionen c bis g hinterlassen, in wenig Aceton aufgenommen, erhebliche Anteile unlöslicher Substanzen, die R_F -Werte von 0.03 bis 0.00 aufweisen. Aus dem in Aceton löslichen Teil der Frakt. c lässt sich durch Kristallisation aus Wasser 4-Methoxy-isophthalsäure (VII) kristallinisch in chromatographisch reinem Zustand gewinnen. In entsprechender Weise ergibt Frakt. e kristallinische Bernsteinsäure (R_F 0.14). Diese und die übrigen in den Tabellen 1—3 aufgeführten Substanzen wurden durch Chromatographie in den zwei oben geschilderten Lösungsmitteln mit authentischen Präparaten identifiziert. Ein Teil ist kristallinisch isoliert worden.

Die löslichen Anteile der Fraktionen c—g, ferner die Mutterlauge von der Isohemipinsäure aus der Frakt. b sowie Frakt. a werden in der folgenden Weise weiter behandelt.

Chromatographische Trennung der Methylester: Als Beispiel diente eine Fraktion, die der oben genannten Frakt. a entspricht, aber aus einer anderen Darstellung stammt. Die Fraktion wird mit äther. Diazomethan methyliert und die Lösung nach der Filtration eingedampft. Zur Chromatographie dient Papier, das 20 Minuten in einer 20-proz. Lösung von Dimethylformamid in Aceton eingetaucht und bei Raumtemperatur an der Luft getrocknet war. Das Chromatogramm wird absteigend mit einer Mischung von Dimethylformamid und Cyclohexan (1:40 Vol.) entwickelt. Auf diese Weise lässt sich das Estergemisch auch auf der Säule trennen.

In der linken Spalte der Tab. 4 sind die R_F -Werte der in der Fraktion a enthaltenen Substanzen angeführt. Veratumsäure-methylester ist der Menge nach der wichtigste Anteil.

¹⁶⁾ A. GRÜNE, Chimia [Zürich] 11, 193 [1957].

In der mittleren Spalte sind die Ester der Säuren angeführt, die in diesem Zusammenhang in Betracht kommen. Ihre R_F -Werte sind in der letzten Spalte wiedergegeben.

Tab. 4. Trennung der Methylester (Frakt. a)

R_F der Spaltstücke	Vergleichssubstanzen	R_F
Startfleck 0.10	Mellithsäure-hexamethylester	0.00
0.15	{ Isohemipinsäure-dimethylester Metahemipinsäure-dimethylester	0.13 0.14
0.22	Hemipinsäure-dimethylester	0.17
0.26	4-Methoxy-isophthalsäure-dimethylester	0.20
0.30	Dehydro-diveratumsäure-dimethylester	0.26
0.33	Veratrumsäure-methylester	0.30
0.38	Methoxytrimesinsäure-trimethylester	0.33
0.50	Trimethylgallussäure-methylester	0.38
0.58	Anissäure-methylester	0.58

ALFRED TREIBS und ROSWITHA ZIMMER-GALLER

Über Ferrocen-pyrrol-methinfarbstoffe

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München
(Eingegangen am 11. Juni 1960)

Wilhelm Treibs zum 70. Geburtstag gewidmet

Pyrrolaldehyde kondensieren mit Ferrocen, Ferrocenaldehyde mit Pyrroliderivaten zu Ferrocenyl-pyrrolyl-methinfarbstoffen.

Von Ferrocen sind eine Reihe elektrophiler Substitutionsreaktionen bekannt. Die Umsetzung mit Formaldehyd¹⁾ zeigt, daß es eine aktivierten aromatischen Verbindungen entsprechende Reaktionsfähigkeit besitzt. RINEHART²⁾ berichtete, daß dabei nicht das zuerst vermutete Bis-ferrocenyl-bis-methanderivat entsteht, sondern 1,1-Bis-ferrocenyl-äthan, und nimmt Dimerisierung einer über ein Ferrocenylmethyl-Kation gebildeten Radikalstufe an. Auch Benzaldehyd bildet das entsprechende 1,1-Diferrocenyl-2,2-diphenyl-äthan. Das Bis-ferrocenyl-äthan gibt bei der Oxydation ein blaugrünes, wasserlösliches Fe^{III}-Kation.

Nach diesen Ergebnissen konnte man eine Reaktion von Pyrrolaldehyden mit Ferrocen erwarten, jedoch war die Bildung eines entsprechenden Äthanderivates unwahrscheinlich. Reaktionen, die die Annahme von Pyrrolylmethyl-Radikalen erfordern, sind nicht bekannt und sollten infolge der Fähigkeit zur Bildung des Pyrrolensystems nicht begünstigt sein.

¹⁾ V. WEINMAYR, J. Amer. chem. Soc. 77, 3009 [1955]; A. N. NESMEYANOV und I. I. KRITSKAYA, Izvest. Akad. Nauk S.S.R., Otdel. Khim. Nauk 1956, 253; C. A. 50, 13886 [1956].

²⁾ IUPAC-Kongreß München 1959, Kurzreferate S. 28, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr.; s. a. K. L. RINEHART, C. J. MICHEJDA und P. A. KITTLE, J. Amer. chem. Soc. 81, 3162 [1959]; Angew. Chem. 72, 38 [1960].