

WILHELM SANDERMANN und KURT STRIESOW
REDUKTION VON DIENADDUKTEN DER LÄVOPIMARSÄURE
UND ANDERER VERBINDUNGEN MIT
LITHIUMALUMINIUMHYDRID ¹⁾

Aus der Bundesforschungsanstalt für Forst- und Holzwirtschaft,
Institut für Holz- und Zellstoffchemie, Reinbek, Bez. Hamburg

(Eingegangen am 6. Februar 1957)

Bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid ging das Maleinsäureanhydrid-Addukt der Lävopimarsäure über ein Lacton in ein Triol über und das entsprechende Chinonaddukt in eine ungesättigte Trihydroxyverbindung. Die Methylimide der Maleinsäureanhydrid-Addukte der Lävopimarsäure, des α -Phellandrens, des Thebains und der Eläostearinsäure wurden unter den gleichen Bedingungen zu den entsprechenden Pyrrolidinen hydriert.

Die vorliegende Arbeit wurde durchgeführt, um, von den billigen Harzsäuren der Kiefer ausgehend, Zwischenprodukte für weitere Synthesen zu erhalten. Dabei wurden auch einige analog gebaute Verbindungen mit in die Untersuchung einbezogen.

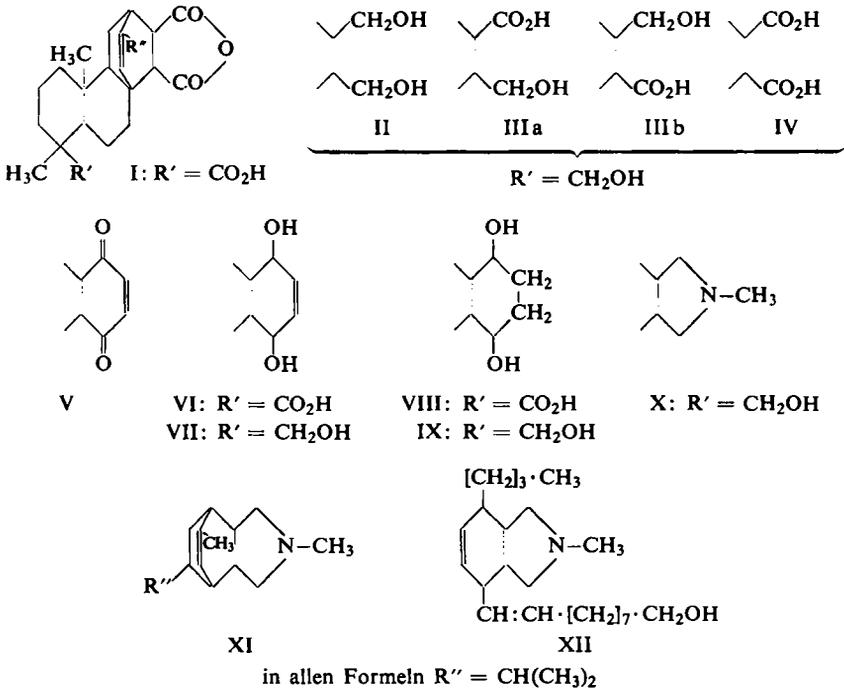
Nach dem Schrifttum geben Säureanhydride bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in guter Ausbeute Dialkohole²⁾. Dieser Reaktionsverlauf war auch für das Maleinsäureanhydrid-Addukt der Lävopimarsäure (I) zu erwarten. In der Tat wurde auch dieses Endprodukt der Hydrierung, ein Trialkohol (II), erhalten. Als Zwischenprodukt entstand daneben jedoch noch ein Lactonalkohol, der allerdings nicht als solcher, sondern nach Verseifung der Neutralteile in Form der Säure IIIa bzw. IIIb gefaßt wurde. Ein Zwischenprodukt der Konstitution IV wurde nicht erhalten. IV entstand aber leicht aus Abietinol und Maleinsäureanhydrid.

Das Chinonaddukt der Lävopimarsäure (V) ging bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid über eine ungesättigte Dihydroxysäure (VI) in das Triol (VII) über. Daß VI und VII ungesättigt sind, ergab sich daraus, daß sie mit Permanganat in Aceton sofort reagierten, im Gegensatz zu den aus V durch Reduktion mit Zink und anschließend mit Lithiumaluminiumhydrid erhaltenen gesättigten Verbindungen VIII und IX. Die Äthylenbindung in VII muß die angegebene Lage haben. Eine Enolgruppierung liegt nicht vor, da alle dafür typischen Reaktionen fehlen, wie schnelle Entfärbung von Brom, Löslichkeit in Alkali, Reaktion mit Diazomethan usw. Eine Ketogruppe konnte in keinem der Reduktionsprodukte nachgewiesen werden. Hingegen konnten die drei Hydroxylgruppen von VII durch ein Triacetat und als Tris-2,4-dinitrobenzoat und die des Triols IX ebenfalls durch ein Tribenzoat der zuletzt genannten Art bestimmt werden. Eine weitere Stütze erhält die Formel VII durch

¹⁾ Studien über Harze, XVI. Mitteil.; XV. Mitteil.: Holz-Roh- und Werkstoff **9**, 378 [1951].

²⁾ R. F. NYSTROM und W. G. BROWN, J. Amer. chem. Soc. **69**, 1197 [1947]; F. WEYGAND, K. G. KINKEL und D. TIETJEN, Chem. Ber. **83**, 394 [1950].

frühere Arbeiten von R. B. WOODWARD und Mitarbb.³⁾ Diese fanden, daß die entsprechende Reduktion des Adduktes von Methoxytoluchinin an Butadien ebenfalls eine analog VII gebaute ungesättigte Verbindung ergibt.



Von besonderem Interesse ist die Überführung von Addukten der Harzsäuren und einiger anderer Naturstoffe in stickstoffhaltige Verbindungen. Ein einfacher Weg ist die Herstellung von Pyrrolidinen aus Maleinsäureanhydrid-Addukten. Die Umwandlung cyclischer Dicarbonsäureanhydride in Pyrrolidine kann man nach früheren Vorschlägen durch recht kräftige katalytische oder elektrolytische Reduktion der Imide vornehmen⁴⁾. Weit einfacher gelingt diese Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid. So wurden auf diese Weise Pyrrolidincarbonsäureester in die entsprechenden Pyrrolidinalkohole⁵⁾, Phthalimid in Isoindol⁶⁾, *N*-Phenylsuccinimid in Phenylpyrrolidin⁷⁾ und ein kompliziertes Indolinon in eine Verbindung mit dem Ringsystem des Yohimbins umgewandelt⁸⁾.

³⁾ R. B. WOODWARD, F. SONDEIMER, D. TAUB, K. HEUSLER und W. M. McLAMORE, J. Amer. chem. Soc. 73, 2403 [1951]; RESEARCH CORP., Erf.: R. B. WOODWARD, Amer. Pat. 2672482, C. A. 48, 7648 f [1954]; 2681366 [1952], C. A. 49, 7598 h [1955].

⁴⁾ FR. FICHTER, Organische Elektrochemie, Verlag Steinkopff, Dresden und Leipzig, 1942, S. 230 und 270.

⁵⁾ P. KARRER und P. PORTMANN, Helv. chim. Acta 31, 2088 [1948].

⁶⁾ G. R. CLEMO, R. RAPER und W. S. SHORT, J. chem. Soc. [London] 1949, 663.

⁷⁾ Nach: N. G. GAYLORD, Reduction with Complex Metal Hydrides, Interscience Publishers, Inc., New York, 1956, S. 630. Dort weiteres Schrifttum über Imid-Reduktionen.

⁸⁾ P. L. JULIAN und A. MAGNANI, J. Amer. chem. Soc. 71, 3207 [1949]; P. L. JULIAN und H. C. PRINTY, ebenda 71, 3206 [1949].

Die Untersuchung erstreckte sich auf Maleinsäureanhydrid-Addukte der Lävopimarsäure⁹⁾, des α -Phellandrens¹⁰⁾, des Thebains¹¹⁾ und der Eläostearinsäure des Holzöls¹²⁾. Alle Addukte wurden auf bekannte Weise in Methylimide übergeführt und mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. In allen Fällen konnten die entsprechenden Pyrrolidine erhalten werden.

Die Herstellung von Imiden durch direkte Anlagerung von Maleinsäureimid gelang nicht bei Abietinsäure und bei Lävopimarsäure nur in geringer Ausbeute. Aus diesem Grunde wurde der Weg über die Addukte mit Maleinsäureanhydrid gewählt. So wurden folgende Pyrrolidine erhalten: X aus Lävopimarsäure, XI aus α -Phellandren, XII aus Eläostearinsäure, ferner eine entsprechende Verbindung aus Thebain. X und XI wurden durch ihre Pikrate charakterisiert.

Bei der Formulierung XII wurde die Konstitution der α -Eläostearinsäure zu Grunde gelegt. Es besteht aber kein Zweifel, daß ein Gemisch der α - und β -Amino-alkohole vorliegt. Daneben wurde ein neutraler, nicht in Salzsäure löslicher Stoff gefunden, in dem wohl schon die Carboxylgruppe, nicht hingegen die Imidgruppe vollständig hydriert ist.

Der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT danken wir für die Überlassung von Sachmitteln. Herrn R. CASTEN gilt unser Dank für experimentelle Mitarbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Trialkohol II und Dihydroxycarbonsäure III aus I: 11.5 g Lithiumaluminiumhydrid wurden 3 Stdn. in 1.5 l trockenem Äther gekocht, bis nur noch ein geringer Bodensatz zurückblieb. Zu der auf 500 ccm eingegangenen Lösung wurde innerhalb von 9 Stdn. eine Lösung von 30 g *Maleinsäureanhydrid-Addukt I* in 1.5 l Äther bei Zimmertemperatur und unter Rühren zugegeben. Anschließend wurde noch 2 Stdn. gerührt und über Nacht stehengelassen. Dann wurde der Überschuß an Reagens durch Zugabe von 100 ccm Wasser zerstört und der entstandene Niederschlag mit 200 ccm 10-proz. Schwefelsäure gelöst. Die äther. Lösung wurde der Reihe nach mit Säure, Wasser und 5-proz. Natronlauge — zwecks Entfernung unveränderter Säure — gewaschen. Dann wurde die Ätherlösung neutral gewaschen, getrocknet und auf 100 ccm eingedampft. Die ausgeschiedenen Kristalle (4.3 g) wurden mit *n*/2 butylalkohol. KOH durch ½ stdg. Kochen verseift. Durch Ausäthern der Seife wurde der Neutralanteil abgetrennt. Durch Kristallisation aus Äther gab er 2.5 g reinen *Trialkohol II*, Schmp. 169–170°.



Nach Ansäuern der alkalischen Auszüge, Ausäthern und weiterer Aufarbeitung wurden 0.8 g Kristalle erhalten (*III*); Schmp. 171–173°.



⁹⁾ L. RUZICKA, P. ANKERSMIT und B. FRANK, *Helv. chim. Acta* **15**, 1289 [1932]; B. A. ARBUSOV, *J. gen. Chem. (U.S.S.R.)* **2**, 806 [1932]; R. G. R. BACON und L. RUZICKA, *Chem. and Ind.* **55**, 546 [1936]; H. WIENHAUS und W. SANDERMANN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **69**, 2202 [1936].

¹⁰⁾ O. DIELS und K. ALDER, *Liebigs Ann. Chem.* **460**, 116 [1928].

¹¹⁾ CL. SCHÖPF, K. v. GOTTBURG und W. PETRI, *Liebigs Ann. Chem.* **536**, 216 [1938]; W. SANDERMANN, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **71**, 648 [1938].

¹²⁾ R. S. MORRELL und H. SAMUELS, *J. chem. Soc. [London]* **1932**, 2251; R. S. MORRELL und W. R. DAVIS, *J. Soc. chem. Ind.* **55**, 237 T, 261 T [1936].

Dicarbonensäure IV: 5 g *Abietinol* und 4 g *Maleinsäureanhydrid* wurden im zugeschmolzenen Reagenzglas 6 Stdn. auf 170° erhitzt. Das entstandene Harz wurde in einer Lösung von 5 g NaOH in 100 ccm Wasser aufgekocht und der dicke Brei in viel Wasser gelöst. Nicht umgesetztes *Abietinol* wurde durch Ausäthern entfernt. Nach Ansäuern wurden die sauren Harzanteile ausgeäthert. 5.95 g Rohprodukt gaben nach Umkristallisieren aus Äther 4.3 g reine *Säure IV*. Schmp. 159–160°.

$C_{24}H_{36}O_5$ (404.3) Ber. C 71.23 H 8.98 Äquiv.-Gew. 202
Gef. C 71.20 H 8.96 Äquiv.-Gew. 197

Dihydroxysäure VI und Triol VII: 20 g *Chinonaddukt V*¹³⁾ wurden während 5 Stdn. in eine Lösung von 8 g Lithiumaluminiumhydrid in 2 l Äther hineinextrahiert. Die Aufarbeitung zu neutralen und sauren Anteilen geschah nach der schon beschriebenen Methode. Aus der Lösung der Neutralteile kristallisierten 10.2 g. Diese gaben nach dreimaligem Umkristallisieren aus Methanol reinen *Trialkohol VII*; Schmp. unscharf 174–183°.

$C_{26}H_{40}O_3$ (400.3) Ber. C 77.94 H 10.07 Gef. C 77.62 H 10.08

Triacetat, Schmp. 185–186°.

$C_{32}H_{46}O_6$ (526.4) Ber. C 72.95 H 8.82 Gef. C 73.29 H 8.92

Triester der 2,4-Dinitro-benzoensäure

$C_{47}H_{46}O_{18}N_6$ (982.9) Ber. C 57.43 H 4.72 N 8.55 Gef. C 57.23 H 4.65 N 8.45

Mit Brom in Eisessig reagierte VII nur sehr langsam, hingegen sofort mit einer Lösung von Permanganat in Aceton. In 5-proz. Lauge trat keine Lösung ein. Diazomethan reagierte nicht. Bei der Farbreaktion nach STORCH-MORAWSKI gab VII eine stark grüne Fluoreszenz. Ketonreagenzien und auch das Phenolreagens nach GRUBBS sprachen nicht an.

Aus den alkalischen Waschwässern von VII wurden nach Ansäuern 2.9 g einer Säure vom Schmp. 222–235° gewonnen. Nach Umkristallisieren aus Äther wurde die *Dihydroxysäure VI* rein erhalten; Schmp. 245–246°.

$C_{26}H_{38}O_4$ (414.3) Ber. C 75.31 H 9.25 Gef. C 75.19 H 9.46 Äquiv.-Gew. 410

Dihydroxysäure VIII und Triol IX: 18 g mit Zinkstaub in Eisessig hydriertes Chinonaddukt wurden, wie oben beschrieben, mit 3 g Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Es entstanden vornehmlich saure Reaktionsprodukte (13.8 g). Durch Kristallisation wurden aus Äther 2.4 g sehr schwer lösliche *Säure VIII* abgetrennt, die durch Kristallisation aus Methanol weiter gereinigt wurde; Schmp. 257–258°, Misch-Schmp. mit VI: 238–245°.

$C_{26}H_{40}O_4$ (416.3) Ber. C 74.95 H 9.68 Gef. C 74.73 H 9.80 Äquiv.-Gew. 409

Wurde die Reduktion mit einem starken Überschuß Lithiumaluminiumhydrid durchgeführt (8 g auf 18 g reduziertes Chinonaddukt), so bildete sich vornehmlich neutrales *Triol IX*; aus Essigester lange Nadeln vom Schmp. 178–193°. Misch-Schmp. mit VII: 160–169°.

$C_{26}H_{42}O_3$ (402.3) Ber. C 77.55 H 10.52 Gef. C 76.71 H 10.21

Triester der 2,4-Dinitro-benzoensäure, Schmp. 250–251°.

$C_{47}H_{48}O_{18}N_6$ (984.9) Ber. C 57.31 H 4.91 N 8.53 Gef. C 57.12 H 4.88 N 8.49

Addukt der Lävopimarsäure mit Maleinimid: 3 g *Abietinsäure* und 0.8 g *Maleinimid* wurden in einem zugeschmolzenen Reagenzglas 6 Stdn. auf 160° erhitzt. Aus der dunklen Schmelze waren keine Kristalle zu erhalten.

In einem weiteren Versuch wurden 6g „ursprünglicher Harzsäure“ aus Kiefern balsam in 20 g Methanol mit 1 g *Maleinimid* kurze Zeit auf 40° erhitzt und dann bei Zimmertempe-

¹³⁾ H. WIENHAUS und W. SANDERMANN, Ber. dtsh. chem. Ges. 69, 2202 [1936].

ratur sich selbst überlassen. Es schieden sich 1.4 g Kristalle aus und nach Aufbereitung der Mutterlauge nochmals 1.2 g. Nach Waschen mit Benzin und Umkristallisation aus Methanol wurden 1.9 g reines Imid erhalten. Schmp. 288—289°.

$C_{24}H_{33}O_4N$ (399.9) Ber. C 72.12 H 8.33 N 3.50 Gef. C 72.02 H 8.14 N 3.59

N-Phenylimid des Lävopimarsäure-Maleinsäureanhydrid-Adduktes: 2 g Addukt I und 2 g Anilin wurden in 20 ccm Eisessig mit 0.7 g wasserfreiem Natriumacetat 18 Stdn. auf 110° erhitzt. Der Ansatz wurde in Wasser gegossen, der ausgefallene Teil abgetrennt, in 400 ccm Methanol gelöst und dann die Lösung nach Filtration auf die Hälfte eingengt. Beim Abkühlen kamen schöne Kristalle heraus. Ausb. 1.5 g. Schmp. 307—309°.

$C_{30}H_{37}O_4N$ (475.3) Ber. C 75.74 H 7.85 N 2.95 Gef. C 75.41 H 7.78 N 3.08

N-Methylimid des Lävopimarsäure-Maleinsäureanhydrid-Adduktes: 200 g (0.5 Mol) I, 51 g (0.75 Mol) Methylamin-hydrochlorid und 62 g (0.75 Mol) wasserfreies Natriumacetat wurden mit 550 ccm Eisessig 4 Stdn. unter Rückfluß im Glycerinbad gekocht und nach Abfiltrieren von ausgeschiedenem NaCl nochmals 2 Stdn. Beim Erkalten fielen 53 g feiner Kristalle aus. Nach Einengen des Filtrates wurden weitere 86 g und nach Versetzen des Filtrates mit Wasser 20 g erhalten. Gesamtausbeute: 159 g. Reinigung durch Lösen in Eisessig und Ausfällen mit Wasser; Schmp. 251—252°. $[\alpha]_D$: -62° (5-proz. in Eisessig), $[\alpha]_D$: -42° (2-proz. in Äther).

$C_{25}H_{35}O_4N$ (413.3) Ber. C 72.65 H 8.54 N 3.38 Gef. C 72.38 H 8.42 N 3.25

Pyrrolidin X: 20 g *N-Methylimid von I* wurden aus einer Extraktionshülse unter Rückfluß in eine Reduktionslösung aus 5.9 g Lithiumaluminiumhydrid und 1.5 l trockenem Äther extrahiert. Nach 2 stdg. Erhitzen unter Rühren wurde der Überschub an Reagens durch Zugabe von 25 ccm Wasser zerstört. Ansäuern mit 10-proz. Schwefelsäure gab zwei Schichten, von denen die wäßrige abgetrennt, alkalisch gemacht und mehrere Male ausgeäthert wurde. Nach Abdampfen des Äthers wurden 9.5g rohes X erhalten, die beim Umkristallisieren aus wenig Äther nur 1.1 g kristallisiertes X abschieden. Schmp. 139—140°. Aus der Mutterlauge wurde das restliche Pyrrolidin mit gesättigter Pikrinsäure-Lösung als Pikrat gefällt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Methanol hatte es den Schmp. 195—196°.

$C_{25}H_{41}ON \cdot C_6H_3O_7N_3$ (600.4) Ber. C 62.00 H 7.38 N 9.32 Gef. C 61.72 H 7.22 N 9.10

9 g Pikrat wurden in 250 ccm 5-proz. Natronlauge gelöst und viermal mit je 50 ccm Äther ausgeschüttelt, die äther. Lösung mit Aktivkohle entfärbt und eingengt. Nach Aufnahme in wenig Alkohol und Zugabe von Äther wurden 1.7 g Aminoalkohol und aus der Mutterlauge noch 1.4 g gewonnen, so daß die gesamte Ausbeute 4.2 g betrug. Schmp. 140—141°.

$C_{25}H_{41}ON$ (371.3) Ber. C 80.80 H 11.12 N 3.77 Gef. C 80.63 H 10.76 N 3.95

Pyrrolidin XI: Zunächst wurde aus 58.5 g Maleinsäureanhydrid-Addukt des α -Phellandrens, 25.5 g Methylamin-hydrochlorid und 31 g wasserfreiem Natriumacetat in 400 ccm Eisessig durch 6 stdg. Kochen und nach Einengen auf 170 ccm das Methylimid gewonnen. Ausb. 40 g; Schmp. 121—122° (aus Äther).

$C_{15}H_{21}O_2N$ (247.2) Ber. C 72.82 H 8.58 N 5.66 Gef. C 72.55 H 8.54 N 5.36

12.38 g dieses Methylimids wurden in eine Lösung von 3.75 g Lithiumaluminiumhydrid hineinextrahiert. Nach 5 stdg. Sieden wurde der Ansatz auf übliche Weise aufgearbeitet. An verd. Salzsäure wurden 7 g abgegeben, die mit Lauge freigemacht und ausgeäthert wurden. Das Pyrrolidin XI konnte nicht kristallisiert erhalten werden. Aus Äther schied sich jedoch mit trockenem Chlorwasserstoff ein kristallisiertes Hydrochlorid ab, das beim Trocknen an der Luft zerlief. Aus Äther bildete XI ein krist. Pikrat; Schmp. 182—183°.

$C_{15}H_{25}N \cdot C_6H_3O_7N_3$ (448.2) Ber. C 56.22 H 6.30 N 12.50 Gef. C 56.27 H 6.26 N 12.12

Pyrrolidin aus Thebain: 4 g des nach SCHÖPF¹¹⁾ hergestellten Adduktes von Maleinsäureanhydrid an Thebain wurden mit 1.2 g Methylamin-hydrochlorid und 1.2 g Natriumacetat in Eisessig zum Methylimid umgesetzt. Schmp. 305–306°.

$C_{24}H_{26}O_5N_2$ (422.2) Ber. C 68.21 H 6.21 N 6.63 Gef. C 68.39 H 6.36 N 6.46

2 g dieses Methylimids wurden auf bekannte Weise mit Lithiumaluminiumhydrid reduziert. Kristallisation aus Methanol. Ausb. 1.4 g; Schmp. 276–277°.

$C_{24}H_{30}O_3N_2$ (394.2) Ber. C 73.10 H 7.67 N 7.11 Gef. C 73.24 H 7.92 N 7.32

Pyrrolidin XII: 93 g Holzölfettsäure wurden mit 27 g Maleinsäureanhydrid auf bekannte Weise ¹²⁾ zum Addukt umgesetzt, das man mit 35 g Methylamin-hydrochlorid und 45 g wasserfreiem Natriumacetat in 350 ccm Eisessig durch 4 stdg. Sieden ins Methylimid überführte. Da dieses nicht kristallisierte, wurden 36 g des rohen Produktes mit 6.2 g Lithiumaluminiumhydrid in 400 ccm Äther auf bekannte Weise reduziert. Das überschüss. Reagens wurde mit Essigester zerstört, der Ansatz auf Eis gegossen und mit Salzsäure angesäuert. Die saure wäbr. Lösung wurde viermal mit Äther extrahiert. Die Ätherlösung wurde alsdann mit einer alkalischen Lösung durchgeschüttelt und von allen alkalilöslichen Anteilen befreit. An nicht in Alkali löslichen Stoffen wurden nach dem Abdampfen des Äthers 2 g erhalten. Aus der salzsauren wäbr. Lösung wurde das rohe *Pyrrolidin XII* mit Alkali in Freiheit gesetzt, ausgeäthert und nach weiterer Aufarbeitung als öliges, nach Amin riechendes Produkt erhalten. Ausb. 20 g. Pikrinsäure gab keine Fällung, sondern nur eine Trübung. Wiederholt wurde das ölige XII in verd. Salzsäure gelöst, die Lösung mit Äther extrahiert, XII wieder mit Alkali frei gemacht und schließlich i. Vak. getrocknet.

$C_{23}H_{41}ON$ (347.3) Ber. C 79.47 H 11.89 N 4.03 Gef. C 79.12 H 12.2 N 3.77

GERHARD HUBER

ZUR DARSTELLUNG VON 6-ALKOXY-PURINEN

Aus dem Forschungslaboratorium der Zellstofffabrik Waldhof, Mannheim-Waldhof,

Leiter: Prof. Dr. F. REIFF

(Eingegangen am 8. Februar 1957)

Durch Umsetzung von 6-Chlor-purin und Alkoholaten wurden verschiedene 6-Alkoxy-purine dargestellt.

Durch die Arbeiten von A. BENDICH, P. J. RUSSEL und J. J. FOX¹⁾ ist 6-Chlor-purin (I) verhältnismäßig leicht zugänglich geworden. Die Verbindung erwies sich als reaktionsfähiges Zwischenprodukt zur Herstellung von in 6-Stellung substituierten Purinderivaten und fand inzwischen Verwendung zur Darstellung einer Reihe von substituierten 6-Amino-purinen^{2,3)} und Derivaten des 6-Mercapto-²⁾ und 6-Seleno-purins⁴⁾.

¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 76, 6073 [1954].

²⁾ M. W. BULLOCK, J. J. HAND und E. L. STOCKSTAD, J. Amer. chem. Soc. 78, 3693 [1956].

³⁾ J. N. DALY und B. E. CHRISTENSEN, J. org. Chemistry 21, 177 [1956]; C. G. SKINNER, W. SHIVE, R. G. HAM, D. C. FITZGERALD jr. und R. E. EAKIN, J. Amer. chem. Soc. 78, 5097 [1956]; C. E. CARTER, J. biol. Chemistry 223, 139 [1956].

⁴⁾ H. G. MAUTNER, J. Amer. chem. Soc. 78, 5292 [1956].