

HORST BÖHME, WALTER LEHNERS und GÜNTER KEITZER

Über  $\alpha$ -halogenierte Amine, III<sup>1)</sup>

## Über die Spaltung von Diamino-methan-Derivaten mit Halogenwasserstoffen

Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Eingegangen am 8. November 1957)

Bis-dialkylamino-methane werden in geeigneten Lösungsmitteln durch 2 Moll. Halogenwasserstoff in  $\alpha$ -halogenierte Amine und Dialkyl-ammoniumhalogenide gespalten.

Bei der Einwirkung von Chlor auf ditertiäre Basen der Diamino-methan-Reihe entstehen *N*-Chlor-dialkyl-amine neben Chlormethyl-dialkyl-aminen<sup>2)</sup>. Wir fanden nun, daß man Bis-dialkylamino-methane (I) in ähnlicher Weise auch mit Halogenwasserstoffen spalten kann, wenn man Lösungsmittel verwendet, die mit  $\alpha$ -halogenierten Aminen nicht reagieren und in dem die zunächst entstehenden monotertiären Salze (II) nicht zu schwer löslich sind. Setzt man z. B. Bis-dimethylamino-methan mit überschüssigem Bromwasserstoff oder Chlorwasserstoff in wasserfreiem Dimethylformamid um, so erhält man in guter Ausbeute reines Brommethyl- bzw. Chlormethyl-dimethyl-amin (III). Hierbei erübrigt es sich sogar, zum Feuchtigkeitsausschluß in geschlossener Apparatur zu arbeiten, da die reinen Produkte nicht so extrem hygroskopisch sind, wie wir bis dahin angenommen hatten. Die Isolierung gelingt meist glatt, wenn man das kristalline Rohprodukt möglichst schnell absaugt, mit Äther wäscht und noch feucht in einen Vakuumexsikkator überführt.

Die Spaltung der tetraalkylierten Diamino-methane dürfte in der Weise erfolgen, daß zunächst ein Mol. Halogenwasserstoff unter Bildung des monotertiären Salzes (II) angelagert wird. Der erste Vertreter dieses Verbindungstyps ist von E. SCHMIDT und P. KÖHLER<sup>3)</sup> beschrieben worden, weitere in jüngster Zeit von W. C. HUNT und E. C. WAGNER<sup>4)</sup> sowie von uns<sup>5)</sup>. Unter dem Einfluß von im Überschuß vorhandenen Protonen unterliegen diese Salze der Spaltung zwischen Methylengruppe und Ammoniumstickstoff; letzterer zieht das bindende Elektronenpaar zu sich, gleichzeitig wird das unverbundene Elektronenpaar des Aminstickstoffs zur Methylengruppe gezogen, die durch die Spaltung eine positive Aufladung erfahren hat, und es erfolgt Resonanzstabilisierung zwischen Carbenium- und Immoniumstruktur (IIIa). Es entstehen damit äquimolare Mengen von Dialkylammoniumsalz (IV) und  $\alpha$ -halogeniertem Amin (III).

Die Spaltung hat sich mit allen untersuchten Diamino-methan-Derivaten durchführen lassen. Meist erhält man die  $\alpha$ -halogenierten Amine allerdings nicht in reiner

<sup>1)</sup> II. Mittel.: H. BÖHME, E. MUNDLOS, W. LEHNERS und O. E. HERBOTH, Chem. Ber. **90**, 2008 [1957].

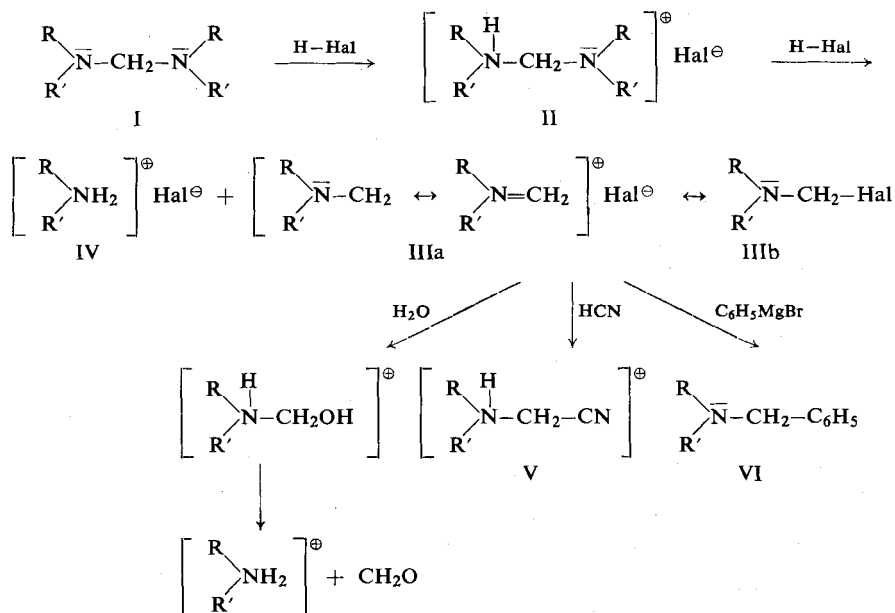
<sup>2)</sup> H. BÖHME, E. MUNDLOS und O. E. HERBOTH, Chem. Ber. **90**, 2003 [1957].

<sup>3)</sup> Arch. Pharmaz. **240**, 232 [1902].

<sup>4)</sup> J. org. Chemistry **16**, 1792 [1951].

<sup>5)</sup> H. BÖHME und N. KREUTZKAMP, S.-B. Ges. Beförd. ges. Naturwiss. Marburg **76**, 3 [1953].

Form, sondern vermischt mit den sekundären Ammoniumsalzen. Durch Wahl geeigneter Lösungsmittel gelingt es gelegentlich, eine sehr weitgehende Trennung zu erreichen, z. B. mit Dimethylformamid oder Acetonitril, deren Lösungsvermögen für  $\alpha$ -halogeniertes Amin und sekundäres Salz verschieden ist. In unpolaren Lösungsmitteln wie Dioxan oder Äther erhält man hingegen meist äquimolare Gemische der beiden Spaltungsprodukte. Die Zusammensetzung der Reaktionsprodukte hängt schließlich auch vom Mengenverhältnis zwischen Ausgangsstoffen und Lösungsmittel sowie anderen experimentellen Bedingungen ab, so daß die Versuche gelegentlich schwer reproduzierbar sind. Da es für die Synthesen mit  $\alpha$ -halogenierten Aminen jedoch meist gleichgültig ist, ob diese durch Salze des sekundären Amins verunreinigt sind, spielt es praktisch keine Rolle, in welcher Reinheit sie isoliert werden. Um sich ein Bild von der Zusammensetzung der Gemische zu machen, empfiehlt sich in allen Fällen eine quantitative Untersuchung durch Lösen in Wasser und anschließende Titration der Halogenionen einerseits und des durch Hydrolyse des  $\alpha$ -halogenierten Amins gebildeten Formaldehyds andererseits. Bei unseren Versuchen haben wir schließlich in allen Fällen das Vorliegen des  $\alpha$ -halogenierten Amins im Gemisch noch durch eine Umsetzung präparativen Charakters nachzuweisen gesucht. Hierzu eignet sich von den früher erwähnten Reaktionen diejenige mit wasserfreiem Cyanwasserstoff, die zu halogenwasserstoffsauren Salzen von substituierten Aminoacetonitrilen (V) führt, sowie diejenige mit Phenylmagnesiumbromid oder Phenyllithium, die bekannte tertiäre Amine (VI) liefert.



Im allgemeinen wurde die Spaltung mit Chlorwasserstoff durchgeführt, der sich in allen untersuchten Fällen auch durch Bromwasserstoff ersetzen ließ, wobei gelegentlich sogar reinere Produkte erhalten werden. Jodwasserstoff eignet sich weniger

gut; abgesehen von seiner mit größeren Schwierigkeiten verbundenen Reindarstellung, verlief auch die Spaltung gelegentlich nicht so glatt. Befriedigende Ergebnisse wurden bei Bis-dimethylamino-methan und mit Dimethylformamid als Lösungsmittel erzielt.

Den FARBWERKEN HOECHST AG. und der BADISCHEN ANILIN- & SODA-FABRIK AG. sind wir für Unterstützung dieser Arbeiten durch Überlassung sekundärer Amine zu großem Dank verpflichtet.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

### *Dimethyl-chlormethyl-amin*

In 75 ccm Dimethylformamid wurden unter Kühlung 13.2 g *Chlorwasserstoff* eingeleitet und bei  $-15^{\circ}$  dieser Lösung 18.0 g *Bis-dimethylamino-methan* hinzugefügt. Das ausgeschiedene Salz wurde nach 1 Stde. abgesaugt, zweimal mit wenig Dimethylformamid und einmal mit absol. Äther gewaschen und i. Vak. über konz. Schwefelsäure getrocknet. Ausb. 12.0 g (73% d. Th.).

Zur Analyse wurde in Wasser, das sich in einem 100-ccm-Meßkolben befand, eingewogen, durch Umschwenken gelöst, mit Wasser zur Marke aufgefüllt und in aliquoten Teilen Halogenionen nach VOLHARD und Formaldehyd nach der Oxim-Methode<sup>6)</sup> bestimmt.

$C_3H_8ClN$  (93.6) Ber. Cl 37.90  $CH_2O$  32.09 Gef. Cl 37.00  $CH_2O$  31.65

Zur Isolierung der Hydrolyseprodukte wurden 548 mg Subst. in verd. Salzsäure gelöst, 5 ccm konz. Phosphorsäure zugefügt, mit Wasserdampf destilliert und der Formaldehydgehalt der übergegangenen 320 ccm Destillat bestimmt. Gef. 161 mg (92% d. Th.). Anschließend wurde überschüssige Natronlauge zugefügt und erneut mit Wasserdampf destilliert<sup>7)</sup>. Das übergehende Amin wurde im 100-ccm-Meßkolben in 10 ccm 1 *n* HCl aufgefangen, aufgefüllt und in aliquoten Teilen die Säure zurücktitriert. Gef. 5.92 ccm (99% d. Th.). Aus 50 ccm der Lösung wurde das Amin durch Zugabe von Natronlauge wieder in Freiheit gesetzt und im Stickstoffstrom in 10 ccm Äther von  $-70^{\circ}$  geleitet. Durch Zusatz von Phenylsenföl wurden 457.8 mg (87% d. Th.) *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-thioharnstoff vom Schmp. und Misch-Schmp.<sup>8)</sup>  $135^{\circ}$  erhalten.

*Dimethylamino-acetonitril-hydrochlorid*: 5.6 g *Dimethyl-chlormethyl-amin* wurden bei  $0^{\circ}$  in *Cyanwasserstoff* gelöst, wobei unter Erwärmung Umsetzung eintrat. Überschüssige Blausäure wurde i. Vak. entfernt und die zurückbleibenden farblosen Kristalle aus Alkohol umkristallisiert. Schmp.  $152^{\circ 9)}$ , Ausb. quantitativ.

$C_4H_8N_2 \cdot HCl$  (120.6) Ber. C 39.84 H 7.52 N 23.23 Cl 29.40  
Gef. C 39.68 H 7.68 N 23.12 Cl 29.15

*Dimethyl-benzyl-amin*: Bei einem anderen Spaltungsansatz erhaltenes Salzgemisch aus 62% Dimethyl-chlormethyl-amin und 38% Dimethyl-ammoniumchlorid (Ber. Cl 40.0  $CH_2O$  19.9, gef. Cl 40.2  $CH_2O$  19.9) lieferte mit ätherischen Lösungen von *Phenylmagnesiumbromid* oder *Phenyllithium* das tertiäre Amin vom Sdp.<sub>10</sub>  $58^{\circ}$ . Ausb. 42% d. Th.

$C_9H_{13}N$  (135.2) Ber. C 80.00 H 9.65 N 10.35 Gef. C 80.17 H 9.75 N 10.46

*Pikrat*: Schmp. und Misch-Schmp.<sup>10)</sup>  $95^{\circ}$  (aus Äthanol).

6) W. KRAUSE, Pharmaz. Zentralhalle Deutschland **90**, 218 [1951].

7) H. BÖHME und W. LEHNERS, Liebigs Ann. Chem. **595**, 175 [1955].

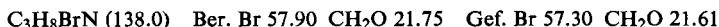
8) A. E. DIXON, J. chem. Soc. [London] **61**, 536 [1892].

9) R. A. TURNER, J. Amer. chem. Soc. **68**, 1607 [1946].

10) J. v. BRAUN, M. KÜHN und O. GOLL, Ber. dtsh. chem. Ges. **59**, 2335 [1926].

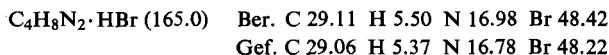
*Dimethyl-brommethyl-amin*

Aus 12.0 g *Bromwasserstoff* in 40 ccm Dimethylformamid und 7.5 g *Bis-dimethylamino-methan* bei  $-15^{\circ}$ . Unter Erwärmen trat sofort Reaktion ein unter Abscheidung der farblosen, kristallinen Verbindung. Nach dem Waschen mit Dimethylformamid sowie absol. Äther und Trocknen über konz. Schwefelsäure Ausb. 8.2 g (81% d. Th.).



Bei der wie oben beschrieben ausgeführten Hydrolyse wurden aus 760 mg Subst. erhalten 152 mg  $\text{CH}_2\text{O}$  (92% d. Th.) sowie 406.3 mg (83% d. Th.) *N,N*-Dimethyl-*N'*-phenyl-thioharnstoff<sup>8)</sup> vom Schmp. und Misch-Schmp.  $135^{\circ}$ .

*Dimethylamino-acetonitril-hydrobromid*: Aus 8.0 g *Dimethyl-brommethyl-amin* in quantitativer Ausbeute. Schmp.  $159^{\circ}$  (aus Äthanol).



Durch Zugabe von Lauge wurde aus dem Hydrobromid die Base in Freiheit gesetzt, Sdp.  $133^{\circ}$ , Ausb. 74% d. Th. *Pikrat*: Schmp. und Misch-Schmp.<sup>9)</sup>  $172^{\circ}$  (aus Methanol).

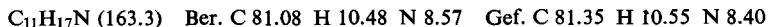
*Dimethyl-benzyl-amin*: Aus einem bei einer anderen Spaltung erhaltenen Gemisch von 81% *Dimethyl-brommethyl-amin* und 19% *Dimethyl-ammoniumbromid* (Ber. Br 58.8  $\text{CH}_2\text{O}$  17.6, gef. Br 58.5  $\text{CH}_2\text{O}$  17.6) mit *Phenylmagnesiumbromid*, Sdp.<sub>10</sub>  $58^{\circ}$ . *Pikrat*: Schmp. und Misch-Schmp.<sup>10)</sup>  $95^{\circ}$  (aus Äthanol).

*Dimethyl-jodmethyl-amin*: Zu der auf  $-10^{\circ}$  abgekühlten Lösung von 15.0 g *Jodwasserstoff* in 100 ccm Dimethylformamid ließ man unter Schütteln 5.5 g *Bis-dimethylamino-methan* zutropfen. Die ausgeschiedenen farblosen Kristalle wurden nach 1 Stde. abgetrennt, mit absol. Äther gewaschen und i. Vak. über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Ausb. 6.0 g eines Gemisches aus 80% *Dimethyl-jodmethyl-amin* und 20% *Dimethyl-ammoniumjodid* (Ber. J 69.3  $\text{CH}_2\text{O}$  13.0, gef. J 68.5  $\text{CH}_2\text{O}$  12.9).

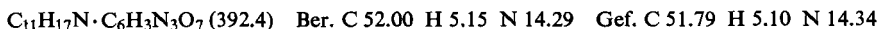
Durch Umsetzung mit *Phenylmagnesiumbromid* wurde *Dimethyl-benzyl-amin* erhalten, Sdp.<sub>10</sub>  $56-58^{\circ}$ . *Pikrat*: Schmp. und Misch-Schmp.<sup>10)</sup>  $94-95^{\circ}$ .

*Chlormethyl-diäthyl-amin*: Aus 13.2 g *Chlorwasserstoff* in 150 ccm absol. Äther und 26.0 g *Bis-diäthylamino-methan* bei  $-15^{\circ}$  wurden 36.0 g (95% d. Th.) eines äquimolaren Gemisches von *Chlormethyl-diäthyl-amin* und *Diäthyl-ammoniumchlorid* erhalten (Ber. Cl 30.8  $\text{CH}_2\text{O}$  13.0, gef. Cl 30.5  $\text{CH}_2\text{O}$  12.5).

Durch Umsetzung mit *Phenylmagnesiumbromid* oder *Phenyllithium* wurde *Diäthyl-benzyl-amin* erhalten, Sdp.<sub>10</sub>  $80-82^{\circ}$ .



*Pikrat*: Schmp.  $119^{\circ}$  (aus Essigester)<sup>11)</sup>.



*Brommethyl-diäthyl-amin*: Aus 28.4 g *Bromwasserstoff* in 160 ccm Dimethylformamid und 25.0 g *Bis-diäthylamino-methan* bei  $-15^{\circ}$  wurden 26.0 g eines Gemisches aus 71% *Brommethyl-diäthyl-amin* und 29% *Diäthyl-ammoniumbromid* erhalten (Ber. Br 49.2  $\text{CH}_2\text{O}$  12.90, gef. Br 49.9  $\text{CH}_2\text{O}$  12.8).

Durch Umsetzung mit *Phenylmagnesiumbromid* wurde *Diäthyl-benzyl-amin* erhalten, Sdp.<sub>10</sub>  $80-81^{\circ}$ . *Pikrat*: Schmp.  $119^{\circ}$ <sup>11)</sup>.

<sup>11)</sup> B. FLÜRSCHHEIM und E. L. HOLMES, J. chem. Soc. [London] 1926, 1562.

*Chlormethyl-äthyl-benzyl-amin*

*Bis-äthylbenzylamino-methan*: 27.0 g Äthyl-benzyl-amin und 8.6 g 35-proz. Formaldehyd-Lösung wurden unter Kühlung gemischt, einige Stunden bei Zimmertemperatur stehen gelassen und dann stark alkalisch gemacht. Das sich abscheidende Öl wurde in Äther aufgenommen und über Kaliumcarbonat getrocknet. Sdp.<sub>0,05</sub> 138–142°, Ausb. 17.0 g (60% d. Th.).

$C_{19}H_{26}N_2$  (282.4) Ber. C 80.85 H 9.26 N 9.90  $CH_2O$  10.63  
Gef. C 80.38 H 9.36 N 9.81  $CH_2O$  10.37

*Chlormethyl-äthyl-benzyl-amin*: 14.1 g *Bis-äthylbenzylamino-methan* ließ man bei Zimmertemperatur zu 3.9 g *Chlorwasserstoff* in 60 ccm Acetonitril zutropfen und kühlte bei Temperaturerhöhung mit Leitungswasser. Nach 1 stdg. Stehenlassen bei Zimmertemperatur wurde das ausgeschiedene Salzgemisch unter Stickstoff abgesaugt und i. Vak. über  $P_2O_5$  getrocknet. Erhalten 7.2 g eines Gemisches aus 35% *Chlormethyl-äthyl-benzyl-amin* und 65% Äthylbenzyl-ammoniumchlorid (Ber. Cl 20.2  $CH_2O$  5.7, gef. Cl 19.7  $CH_2O$  5.7). Das Filtrat wurde i. Vak. unter Stickstoff eingeeengt und absol. Äther zugefügt, wobei 8.3 g eines Gemisches aus 67% *Chlormethyl-äthyl-benzyl-amin* und 33% Äthyl-benzyl-ammoniumchlorid ausfielen (Ber. Cl 19.7  $CH_2O$  10.9, gef. Cl 20.7  $CH_2O$  10.9).

In entsprechender Weise wurden aus 9.1 g *Bis-dibenzylamino-methan* und 1.8 g *Chlorwasserstoff* in 75 ccm Acetonitril bei  $-15^\circ$  6.1 g eines Gemisches aus 66% *Chlormethyl-dibenzyl-amin* und 34% Dibenzyl-ammoniumchlorid gewonnen (Ber. Cl 14.7  $CH_2O$  8.1, gef. Cl 14.9  $CH_2O$  8.2). Daraus durch Umsetzung mit *Phenylmagnesiumbromid Tribenzylamin*, Schmp. und Misch-Schmp. 91–92°.

*Chlormethyl-di-n-propyl-amin*: Aus 3.0 g *Chlorwasserstoff* in 50 ccm absol. Dioxan und 7.5 g *Bis-di-n-propylamino-methan* unter Kühlung. Die sich sofort ausscheidenden Kristalle gingen alsbald wieder in Lösung. Nach 4 stdg. Schütteln bei Zimmertemperatur wurde i. Vak. eingeeengt und absol. Äther zugefügt. Es schieden sich 6.5 g eines Gemisches von 47% *Chlormethyl-di-n-propyl-amin* und 53% Di-n-propyl-ammoniumchlorid ab (Ber. Cl 24.8  $CH_2O$  9.4, gef. Cl 24.9  $CH_2O$  9.4).

Beim Lösen des Gemisches in *Cyanwasserstoff* wurden 81% d. Th. *Di-n-propylamino-acetonitril* vom Sdp.<sub>12</sub> 90° erhalten.

$C_8H_{16}N_2$  (140.2) Ber. C 68.52 H 11.50 N 19.98 Gef. C 68.78 H 11.86 N 19.58

*Pikrat*: Schmp. 112° (aus Methanol).

$C_8H_{16}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (369.3) Ber. C 45.52 H 5.19 N 18.96 Gef. C 45.65 H 5.35 N 18.94

*N-Chlormethyl-piperidin*: In die Lösung von 9.0 g *Di-piperidino-methan* in 50 ccm Methylchlorid wurde bei  $-15^\circ$  *Chlorwasserstoff* bis zur Sättigung eingeleitet. Es wurden 10 g Salzgemisch abgesaugt, gewaschen und über Schwefelsäure getrocknet, das aus 48% *N-Chlormethyl-piperidin* und 52% Piperidin-hydrochlorid bestand (Ber. Cl 27.9  $CH_2O$  10.8, gef. Cl 27.9  $CH_2O$  10.9).

Beim Lösen des Salzgemisches in *Cyanwasserstoff*, Freisetzen der Base usw. wurden 87% d. Th. *Piperidino-acetonitril* vom Sdp.<sub>12</sub> 92° gewonnen. *Pikrat*: Schmp.<sup>12)</sup> 160°.

$C_7H_{12}N_2 \cdot C_6H_3N_3O_7$  (353.3) Ber. C 44.19 H 4.28 N 19.83 Gef. C 44.27 H 4.38 N 20.10

<sup>12)</sup> J. v. BRAUN, Ber. dtsh. chem. Ges. 42, 2056 [1909].

*N*-Brommethyl-piperidin: Aus 14.2 g *Bromwasserstoff* in 60 ccm Dimethylformamid und 15.9 g *Di-piperidino-methan* bei  $-15^{\circ}$  wurden 16.0 g eines Gemisches aus 63% *N*-Brommethyl-piperidin und 37% Piperidin-hydrobromid erhalten (Ber. Br 46.1 CH<sub>2</sub>O 10.6, gef. Br 45.9 CH<sub>2</sub>O 10.7).

Durch Lösen in *Cyanwasserstoff*, Freisetzen der Base usw. wurden 82% d. Th. *Piperidino-acetonitril* vom Sdp.<sub>13</sub> 95° gewonnen. *Pikrat*: Schmp. 160°<sup>12</sup>).

## HANS LETTRÉ und HUBERT BALLWEG

### Reduktion von *N*<sup>6</sup>-Acylderivaten des Adenins mit Lithiumalanat

Aus dem Institut für experimentelle Krebsforschung der Universität Heidelberg  
(Eingegangen am 8. November 1957)

Durch Reduktion mit LiAlH<sub>4</sub> in Tetrahydrofuran werden *N*<sup>6</sup>-Acetyl-, -Benzoyl- und -Triformylcholy-adenin in *N*<sup>6</sup>-Äthyl-, -Benzyl- bzw. -Choly-adenin übergeführt. Die letztgenannte Verbindung wurde auch durch Umsetzung von 3.7.12-Trihydroxy-24-amino-cholan mit 6-Chlor-purin erhalten.

*N*<sup>6</sup>-substituierte Adeninderivate haben in den letzten Jahren biologisches Interesse erlangt. So wirkt das 6-Furylamino-purin<sup>1)</sup> (als Kinetin bezeichnet) an pflanzlichen Zellen teilungsauslösend, wenn die Zellen in einem Medium kultiviert werden, in dem sie nur Größenzuwachs, aber keine Teilung durchführen können. An normalen und malignen tierischen und menschlichen Zellen in der Gewebekultur konnten wir keine Wirkung dieser Verbindung feststellen<sup>2)</sup>. Das 6-[β-Indolyläthyl-amino]-purin<sup>2)</sup> zeigt an tierischen und menschlichen Zellen *in vitro* eine teilungshemmende Wirkung. Im Verfolg dieser Beobachtung haben wir uns mit Purylderivaten weiterer biogener Amine befaßt<sup>3)</sup>.

Zur Darstellung *N*<sup>6</sup>-substituierter Adeninderivate werden 6-Methylmercapto-purin<sup>4)</sup>, 6-Chlor-purin<sup>5)</sup> oder 6-[Carboxymethyl-mercapto]-purin<sup>6)</sup> mit dem entsprechenden Amin kondensiert. Eine direkte Alkylierung von Adenin verläuft mit schlechter Ausbeute<sup>1)</sup>.

Eine weitere Darstellungsmöglichkeit ergibt sich durch die Reduktion von *N*<sup>6</sup>-Acylderivaten des Adenins mit Lithiumalanat<sup>7)</sup>. Die Anwendung dieser Methode

1) C. O. MILLER, F. SKOOG, F. S. OKUMURA, M. H. V. SALZA und F. M. STRONG, J. Amer. chem. Soc. 77, 1392, 2662 [1955]; 78, 1357 [1956].

2) H. LETTRÉ und H. ENDO, Naturwissenschaften 43, 84 [1956].

3) H. LETTRÉ, H. BALLWEG und A. SCHLEICH, Naturwissenschaften 44, 634 [1957].

4) G. B. ELION, E. BURGI und G. H. HITCHINGS, J. Amer. chem. Soc. 74, 411 [1952].

5) A. BENDICH, P. J. RUSSELL und J. J. FOX, J. Amer. chem. Soc. 76, 6073 [1954]; J. W. DALY und B. E. CHRISTENSEN, J. org. Chemistry 21, 1770 [1956].

6) G. HUBER, Angew. Chem. 68, 706 [1956].

7) H. LETTRÉ und H. BALLWEG, Angew. Chem. 69, 507 [1957].