

ERNST BIEKERT, DIETER HOFFMANN und FRIEDRICH J. MEYER

Über 1.4-Oxazine, II<sup>1)</sup>

## Überführung der 1.4-Benzoxazinone-(2) in Phenmorpholone-(2) und *N*-substituierte Aminoalkohole

Aus dem Max-Planck-Institut für Biochemie, München,  
und der Pharmazeutisch-Wissenschaftlichen Abteilung der Farbenfabriken Bayer AG,  
Werk Wuppertal-Elberfeld

(Eingegangen am 28. November 1960)

Die katalytische Hydrierung der aromatisch kondensierten 1.4-Oxazinone-(2) (Azacumarine) führt zu ihren 3.4-Dihydroderivaten, den Morpholonen-(2), die auch als Lactone der entsprechenden *N*-[*o*-Hydroxy-aryl]- $\alpha$ -aminosäuren beschrieben werden können. Hydrierung der 1.4-Benzoxazinone-(2) mit Lithiumaluminiumhydrid liefert unter Öffnung des Lactonringes *N*-substituierte 1.2-Aminoalkohole.

Bei der Kondensation von 2-Amino-phenol mit Phenyl-glyoxylsäureester entsteht, wie in der I. Mitteilung berichtet wurde<sup>1)</sup>, unter Abspaltung von Alkohol und Wasser das 3-Phenyl-1.4-benzoxazinon-(2) (I), mit Brenztraubensäureester bildet sich in gleicher Weise das 3-Methyl-1.4-benzoxazinon-(2) (II). Beide Benzoxazinone eignen sich wegen ihrer indifferenten Substituenten in 3-Stellung besonders gut zum Studium weiterer Umsetzungen, die an diesem außerordentlich bequem zugänglichen System durchgeführt werden können. Im folgenden sollen Hydrierung und reduktive Aufspaltung der 1.4-Benzoxazinone-(2) beschrieben werden.

### DAS AZACUMARIN-SYSTEM

In der Abbild. sind die UV-Spektren der Benzoxazinone I und II wiedergegeben. Während die Methylverbindung II ihr Hauptmaximum bei 287.5m $\mu$  zeigt, treten bei dem phenylsubstituierten Oxazinon I zwei Banden bei 235m $\mu$  und 330m $\mu$  auf.

Zum Vergleich wurde das lange bekannte 3-Phenyl-cumarin (III) dargestellt<sup>2)</sup> und sein UV-Spektrum gemessen. Dabei fällt die weitgehende Ähnlichkeit der beiden Spektren auf, die auf das Vorliegen sehr ähnlicher chromophorer Systeme schließen läßt.

Die Rotverschiebung des Hauptmaximums im 3-Phenyl-1.4-benzoxazinon-(2) gegenüber dem des 3-Phenyl-cumarins von 324m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.26) nach 330m $\mu$  (log  $\epsilon$  4.20) ist auf die stärkere chromophore Wirkung des Stickstoffs gegenüber dem Ringkohlenstoff zurückzuführen.

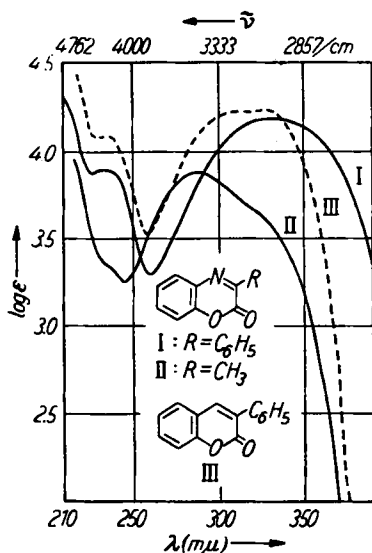
Man kann Verbindungen der Struktur I und II demnach auch als 4-*Aza-cumarine* bezeichnen, und es wird vorgeschlagen, zur Vereinfachung der Nomenklatur und

<sup>1)</sup> I. Mitteil.: E. BIEKERT, D. HOFFMANN und F. J. MEYER, Chem. Ber. 94, 1664 [1961], vorstehend.

<sup>2)</sup> E. OGLIALORO, Gazz. chim. ital. 9, 428 [1879].

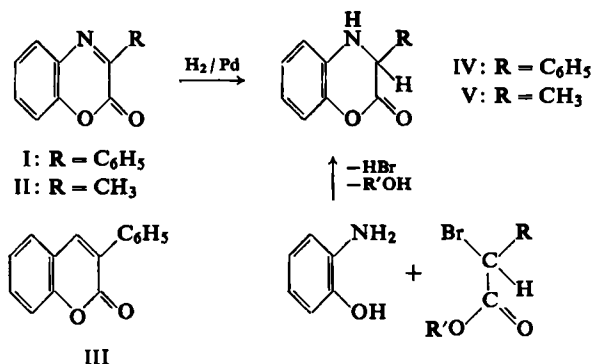
unter Bezug auf diese strukturelle Verwandtschaft die Oxazinone II und I 3-Methyl- und 3-Phenyl-azacumarin zu benennen. (In der Literatur wird, im Unterschied dazu, das 1.3.2-Benzoxazin auch als Cumarazin bezeichnet<sup>3).</sup>)

UV-Spektren von 3-Methyl- (II),  
von 3-Phenyl-1.4-benzoxazinon-(2) (I)  
und von 3-Phenyl-cumarin (III)  
in äthanol. Lösung



#### ÜBERFÜHRUNG DER AZACUMARINE IN PHENMORPHOLONE

Eine strukturbeweisende Verknüpfung des Azacumarin-Systems mit dem Phenmorpholon-System gelingt durch katalytische Hydrierung. In ähnlicher Weise wie die 3.4-Doppelbindung in Cumarinen<sup>4)</sup> katalytisch hydriert werden kann, lassen sich I und II in 3-Phenyl- (IV) und in 3-Methyl-phenmorpholon-(2) (V) überführen.



IV und V wurden zum Vergleich nach C. A. BISCHOFF<sup>5)</sup> aus *o*-Aminophenol und  $\alpha$ -Brom-phenylessigsäure-äthylester bzw.  $\alpha$ -Brom-propionsäureester dargestellt. Die

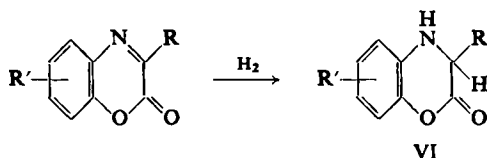
<sup>3)</sup> Vgl. R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, Vol. 6, S. 565, New York 1957.

<sup>4)</sup> E. SPÄTH und F. GALINOVSKY, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **70**, 235 [1937].

<sup>5)</sup> *Ber. deutsch. chem. Ges.* **30**, 2926 [1897].

Produkte waren in allen Eigenschaften identisch mit den durch Hydrierung der Azacumarine I und II erhaltenen.

Da die Ausgangssubstanzen für diese Hydrierungen, die Azacumarine, einfach und in hohen Ausbeuten zugänglich sind<sup>1)</sup>, bildet dieser Übergang die derzeit einfachste Methode zur Darstellung von in 3-Stellung substituierten Phenmorpholonen-(2) (VI):



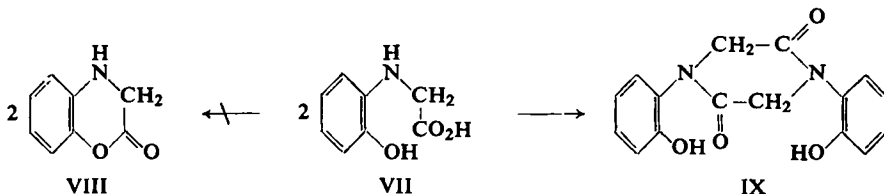
VI

VI: R' = beliebige Substituenten

R = -CH<sub>3</sub>; -CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; -CH<sub>2</sub>·C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> usw.

Von dieser Verbindungsklasse sind bisher nur wenige Vertreter beschrieben, während die isomeren Phenmorpholone-(3) eingehender bearbeitet wurden<sup>6)</sup>.

Der Grundkörper der Phenmorpholone-(2) (VIII) soll von H. VATER<sup>7)</sup> aus *o*-Hydroxyphenyl-glycin (VII) dargestellt worden sein. Doch wurde kürzlich von H. FREEDMAN und A. E. FROST<sup>8)</sup> nachgewiesen, daß diese als Phenmorpholon-(2) (VIII) in die Literatur eingegangene Verbindung ein Diketopiperazin IX darstellt und daß VIII bisher noch nicht existiert. Im übrigen verläuft die Ringschlußreaktion des *o*-Hydroxyphenyl-glycins (VII) sehr viel uneinheitlicher als bisher beschrieben, so daß der hier mitgeteilten Phenmorpholon-Synthese erhöhte präparative Bedeutung zukommt.



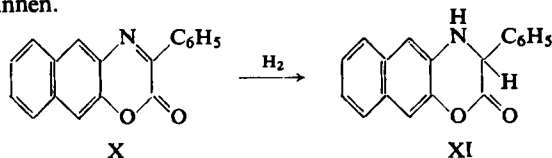
VIII

VII

IX

Während die Ausbeuten der Phenmorpholon-Synthese nach BISCHOFF<sup>5)</sup> aus *o*-Aminophenol und  $\alpha$ -Brom-carbonsäureestern nach unseren Versuchen nur 25–33% betragen, ergeben die unter einem H<sub>2</sub>-Druck von ca. 50 at bei 30–80° durchgeführten Hydrierungen praktisch quantitative Ausbeuten. Als Lösungsmittel dienen Methanol, Tetrahydrofuran und Essigester, als Katalysatoren Raney-Nickel oder Pd-Katalysatoren.

In gleicher Weise wie die Phenmorpholone-(2) läßt sich aus dem 3-Phenyl-1,4-naphthoxazinon-(2) (X) das 3-Phenyl-naphthomorpholon-(2) (XI) in quantitativer Ausbeute gewinnen.



X

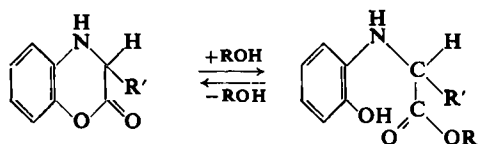
XI

<sup>6)</sup> Vgl. R. C. ELDERFIELD, *Heterocyclic Compounds*, Vol. 6, S. 589 ff., New York 1957.

<sup>7)</sup> J. prakt. Chem. 29, 289 [1884].

<sup>8)</sup> J. org. Chemistry 23, 1292 [1958].

Phenmorpholone der beschriebenen Art sind Lactone von *N*-[2-Hydroxy-phenyl]- $\alpha$ -aminosäuren (XII):

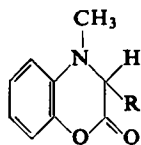
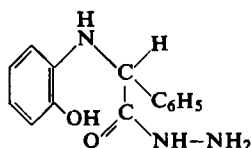


XII

XIIa: R' = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R = CH<sub>3</sub>

Wird die Hydrierung des 3-Phenyl-azacumarins (I) in Methanol mit Raney-Nickel durchgeführt, so erfolgt neben der Wasserstoffanlagerung eine Methanolyse des Lactonringes, und als einziges Produkt entsteht in fast quantitativer Ausbeute der *N*-[2-Hydroxy-phenyl]- $\alpha$ -phenyl-glycin-methylester (XIIa). Diese Aufspaltung wird von dem basisch reagierenden Raney-Nickel katalysiert und läßt sich auch durch Umesterung mit Natriummethylat in Methanol erreichen. Es empfiehlt sich daher, bei der Darstellung von Morpholonen in indifferenten Lösungsmitteln (Dioxan, Tetrahydrofuran) zu arbeiten.

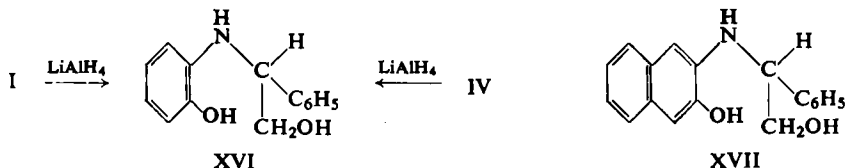
Über die Phenmorpholone können nun weitere Derivate von *N*-substituierten  $\alpha$ -Aminosäuren dargestellt werden. Als Beispiele seien hier nur angeführt die reduzierende Methylierung des Phenmorpholon-(2)-essigsäure-(3)-äthylesters und des 3-Phenyl-phenmorpholons-(2) (IV) zu 4-Methyl-phenmorpholon-(2)-essigsäure-(3)-äthylester (XIII) bzw. 4-Methyl-3-phenyl-phenmorpholon-(2) (XIV) und die Umsetzung von 3-Phenyl-phenmorpholon-(2) (IV) mit Hydrazin, die zum *N*-[2-Hydroxy-phenyl]- $\alpha$ -phenyl-glycin-hydrazid (XV) führt. Beim Kochen in salzsaurem Methanol geht das Hydrazid XV fast quantitativ wieder in das Morpholon IV über.

XIII: R = CH<sub>2</sub>·CO<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>XIV: R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

XV

#### DARSTELLUNG SUBSTITUIERTER AMINOALKOHOLE

Mit Lithiumaluminiumhydrid können die Benzoxazinone zu den entsprechenden *N*-substituierten Aminoalkoholen reduziert werden. Es bildet sich aus 3-Phenyl-



azacumarin (I) in 96-proz. Ausbeute 2-Phenyl-2-[*o*-hydroxy-anilino]-äthanol (XVI), das ebenfalls bei der reduktiven Aufspaltung des 3-Phenyl-phenmorpholons-(2) (IV) in fast quantitativer Ausbeute entsteht.

Auf gleiche Weise lassen sich 3-Phenyl-naphthoxazinon-(2) (X) und 3-Phenyl-naphthomorpholon-(2) (XI) leicht in den Aminoalkohol XVII überführen.

Aus  $\alpha$ -Ketoestern können somit durch Kondensation mit *o*-Aminophenolen über die 1.4-Oxazinone-(2) reduktiv Derivate von  $\alpha$ -Aminosäuren und von 1.2-Aminoalkoholen dargestellt werden, wobei die einzelnen Stufen präparativ einfach und in hohen Ausbeuten verlaufen.

Wir danken Herrn Professor Dr. A. BUTENANDT herzlich für die Förderung dieser Arbeit.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Darstellung der zu den folgenden Umsetzungen verwendeten 1.4-Oxazinone ist in der vorhergehenden Mitteilung beschrieben<sup>1)</sup>.

#### *Darstellung von Phenmorpholon-(2)*

*3-Methyl-phenmorpholon-(2) (V)*: 700 mg *3-Methyl-azacumarin* (II) werden in 100 ccm Essigester mit Palladium auf Aktivkohle im Autoklaven bei 80° und 50 at hydriert. Nach Absaugen und Einengen wird *V* aus Petroläther umkristallisiert: farblose Nadeln vom Schmp. 109–110° (Lit.<sup>5)</sup>: 110–111°, Ausb. 99%. Die Substanz ist identisch mit einer nach BRISCHOFF<sup>5)</sup> dargestellten Probe (vgl. unten).

*3-Phenyl-phenmorpholon-(2) (IV)*: 2 g *3-Phenyl-azacumarin* (I) werden in 100 ccm Methanol mit Palladium auf BaSO<sub>4</sub> (5%) bei 50° und 50 at hydriert. Farblose Prismen vom Schmp. 91° (aus Ligroin/Benzol). Ausb. 98%.

Mit gleicher Ausbeute verläuft die Hydrierung in Tetrahydrofuran mit Raney-Nickel.

C<sub>14</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (225.2) Ber. C 74.65 H 4.93 N 6.22 Gef. C 74.66 H 5.17 N 6.28

*Phenmorpholon-(2)-essigsäure-(3)-äthylester*: 160 g *1.4-Benzoxazinon-(2)-essigsäure-(3)-äthylester* werden in 600 ccm Tetrahydrofuran über Raney-Nickel bei 80° und 50 at hydriert. Nach Absaugen und Einengen i. Vak. kristallisiert der *Phenmorpholon-(2)-essigsäure-(3)-äthylester* beim Verreiben mit Ligroin. Blaßgelbe Kristalle, Sdp.<sub>0.01</sub> 155°. Nach Umkristallisieren aus Butanol: Schmp. 59°. Ausb. 160 g (99% d. Th.).

C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>4</sub> (235.2) Ber. C 61.26 H 5.57 N 5.95 Gef. C 61.18 H 5.69 N 5.89

Die folgenden Morpholone wurden in gleicher Weise aus den entsprechenden Oxazinonen dargestellt:

*3-Acetylphenmorpholon-(2)* aus *3-Acetyl-1.4-benzoxazinon-(2)* in Tetrahydrofuran, Raney-Nickel, Schmp. 84°.

C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>3</sub> (205.1) Ber. C 64.40 H 5.41 N 6.82 Gef. C 64.86 H 5.65 N 6.88

*3-Benzylphenmorpholon-(2)* aus *3-Benzyl-1.4-benzoxazinon-(2)*, Schmp. 82°.

C<sub>15</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (239.3) Ber. C 75.29 H 5.48 N 5.85 Gef. C 75.35 H 5.62 N 5.87

*3-Phenacylphenmorpholon-(2)* aus *3-Phenacyl-1.4-benzoxazinon-(2)*, Schmp. 180°.

C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>3</sub> (267.3) Ber. N 5.24 Gef. N 5.14

*3-[ $\alpha$ -Chinaldyl]-phenmorpholon-(2)\*)* aus *3-[ $\alpha$ -Chinaldyl]-1.4-benzoxazinon-(2)*, Schmp. 159–160°.

C<sub>18</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (290.3) Ber. C 74.47 H 4.86 N 9.65 Gef. C 74.30 H 5.10 N 9.71

*3-Phenyl-naphtho-[2.3':5.6]-morpholon-(2) (XI)* aus *3-Phenyl-naphtho-[2.3':5.6]-1.4-oxazinon-(2) (X)*, Schmp. 206°.

C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>NO<sub>2</sub> (275.3) Ber. C 78.53 H 4.76 N 5.09 Gef. C 78.55 H 4.75 N 5.06

\*) Für die Darstellung dieser Verbindung sei Herrn Dr. R. TIMONEY, Dublin, gedankt.

*3-Phenyl-phenmorpholon-(2) (IV) durch Kondensation von o-Aminophenol mit  $\alpha$ -Bromphenylessigsäure-äthylester:* 12 g  $\alpha$ -Bromphenylessigsäure-äthylester, 5 g *o*-Aminophenol und 13 g  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  werden 4 Stdn. auf  $130^\circ$  erhitzt. Dabei entweicht  $\text{SO}_2$ . Nach dem Erkalten wird das dunkelbraune Öl in Äther gelöst, mit Wasser, verd. NaOH und wieder Wasser ausgeschüttelt und das Lösungsmittel verdampft. Nach Animpfen des verbleibenden Öls und mehrtägigem Aufbewahren beginnt bei  $0^\circ$  die Kristallisation. Ausb. 2.4 g (22% d. Th.) IV. Schmp. und Misch-Schmp.  $90-91^\circ$  (aus Petroläther/Benzol 20:1), identisch mit dem durch Hydrierung von I (vgl. oben) dargestellten Produkt.

In gleicher Weise wurde nach BISCHOFF<sup>5)</sup> *3-Methyl-phenmorpholon-(2) (V) durch Kondensation von o-Aminophenol mit  $\alpha$ -Brompropionsäure-äthylester* dargestellt, das ebenfalls mit dem oben beschriebenen Hydrierungsprodukt identisch ist. Schmp.  $110-111^\circ$ , Ausb. 33%.

*Hydrierung von 3-Phenyl-4-aza-cumarin (I) in Methanol mit Raney-Nickel:* Wird die Hydrierung von I in Methanol unter Raney-Nickel bei  $50^\circ$  und 50 at vorgenommen, so bildet sich in nahezu quantitativer Ausbeute der *N*-[2-Hydroxy-phenyl]- $\alpha$ -phenyl-glycin-methylester (XII a), der nach Umkristallisieren aus Benzol/Petroläther und Äthanol/Wasser farblose Nadeln vom Schmp.  $111^\circ$  bildet.

$\text{C}_{15}\text{H}_{15}\text{NO}_3$  (257.3) Ber. C 70.02 H 5.88 N 5.44 Gef. C 70.30 H 5.73 N 5.50

Bei der *Methanolyse von 3-Phenyl-phenmorpholon-(2) (IV) in Methanol* bei Gegenwart von *Na-Methylat* bildet sich die gleiche Verbindung. In Äthanol mit *Na-Äthylat* entsteht der Äthylester vom Schmp.  $108^\circ$ .

$\text{C}_{16}\text{H}_{17}\text{NO}_3$  (271.3) Ber. C 70.83 H 6.32 N 5.16 Gef. C 70.76 H 6.32 N 5.17

*4-Methyl-phenmorpholon-(2)-essigsäure-(3)-äthylester (XIII) wird dargestellt durch Hydrierung von Phenmorpholon-(2)-essigsäure-(3)-äthylester in Methanol* in Gegenwart von *Formaldehyd* und etwas Eisessig. Sdp.<sub>0.01</sub>  $140^\circ$ .

$\text{C}_{13}\text{H}_{13}\text{NO}_4$  (249.3) Ber. C 62.64 H 6.07 N 5.62 Gef. C 62.45 H 6.06 N 5.60

In gleicher Weise wird das *4-Methyl-3-phenyl-phenmorpholon-(2) (XIV) aus 3-Phenyl-phenmorpholon-(2) (IV) dargestellt*. Schmp.  $115^\circ$  (aus Methanol).

$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{NO}_2$  (239.3) Ber. C 75.29 H 5.47 N 5.86 Gef. C 75.03 H 5.63 N 6.01

*N*-[2-Hydroxy-phenyl]- $\alpha$ -phenyl-glycin-hydrazid (XV): Die Lösung von 1.0 g IV in 30 ccm Äthanol wird unter Kühlung mit 220 mg *Hydrazinhydrat* tropfenweise versetzt. Dann wird langsam erwärmt und 1 Stde. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdampfen des Lösungsmittels kristallisiert der Rückstand beim Anreiben. Schmp.  $210^\circ$  (aus Äthanol). Ausb. 82% d. Th.

$\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$  (257.3) Ber. C 65.36 H 5.88 N 16.34 Gef. C 65.36 H 5.82 N 16.04

#### *Darstellung N-substituierter Aminoalkohole*

*Reduktion von 3-Phenyl-azacumarin (I):* Einer Suspension von 0.75 g  $\text{LiAlH}_4$  in 70 ccm absol. Äther läßt man innerhalb einer Stde. 4.0 g I in 300 ccm absol. Äther zutropfen und kocht anschließend 1 Stde. unter Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird mit 2 ccm Wasser zerlegt, die äther. Phase mit einer Mischung von 25 ccm 2*n*  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und 150 ccm Wasser unterschichtet und kräftig durchgerührt. Die wäbr. Lösung zeigt einen  $p_{\text{H}}$ -Wert von etwa 2. Nun wird mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung neutralisiert und ausgeäthert. Nach Trocknen und Verdampfen des Lösungsmittels hinterbleibt das 2-[*o*-Hydroxy-anilino]-2-phenyl-äthanol (XVI), Schmp.  $139^\circ$  (aus verd. Methanol). Ausb. 96% d. Th.

$\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{NO}_2$  (229.3) Ber. C 73.33 H 6.59 N 6.11 Gef. C 73.22 H 6.48 N 6.02

*Reduktion von 3-Phenyl-naphtho-[2':3':5.6]-1.4-oxazinon-(2) (X):* Analog der vorstehenden Vorschrift erhält man aus 1.1 g X mit  $\text{LiAlH}_4$  in absol. Äther 1.03 g 2-[3-Hydroxy-

*naphthyl-(2)-amino]-2-phenyl-äthanol* (XVII) vom Schmp. 168° in hellgelben Kristallen. Ausb. 93% d. Th.

$C_{18}H_{17}NO_2$  (279.3) Ber. C 77.39 H 6.13 N 5.02 Gef. C 77.29 H 6.43 N 5.24

Bei der Reduktion von 3-Phenyl-phenmorpholon-(2) (IV) mit  $LiAlH_4$  in absol. Äther bildet sich das oben beschriebene 2-[*o*-Hydroxy-anilino]-2-phenyl-äthanol (XVI) vom Schmp. 139° in 95-proz. Ausbeute.

## JOACHIM GOERDELER und MANFRED BUDNOWSKI<sup>1)</sup>

### Über 1.2.4-Thiodiazole, XIII<sup>2)</sup>

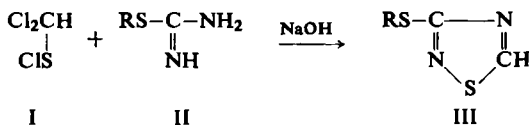
### Synthese und Eigenschaften von 3-Alkylmercapto-1.2.4-thiodiazolen

Aus dem Chemischen Institut der Universität Bonn

(Eingegangen am 30. November 1960)

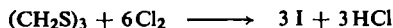
Alkalische Kondensation von Dichlormethansulfonylchlorid mit Isothioharnstoffen ergab die bisher unbekanntenen 3-Alkylmercapto-1.2.4-thiodiazole, die sich zu entsprechenden Sulfoxyden und Sulfonen oxydieren ließen.

Schon früher<sup>3)</sup> wurde die Brauchbarkeit von Perchlormethylmercaptan zur Synthese von 5-Chlor-1.2.4-thiodiazolen festgestellt. Es lag nahe, auch die um ein Chloratom ärmere Verbindung, das bekannte Dichlormethansulfonylchlorid (I), entsprechend heranzuziehen. Zusammen mit H. BAUMGÄRTNER<sup>4)</sup> hatte der eine von uns (J. GOERDELER) bereits dementsprechend Acet- und Benzamidin mit mäßigem Erfolg umgesetzt<sup>5)</sup>. Im Rahmen dieser Arbeit wählten wir als Partner Isothioharnstoffe (II):



Die Methode bietet die Möglichkeit, Thiodiazole mit Wasserstoff in der 5-Stellung, die bisher nur in zwei Fällen<sup>6)</sup> durch Abbau von 5-Amino-thiodiazolen hergestellt worden waren, zu synthetisieren.

I gewannen wir nach dem Verfahren von S. R. WOOD<sup>7)</sup>:



<sup>1)</sup> Auszug aus der Dissertat. M. BUDNOWSKI, Univ. Bonn 1957.

<sup>2)</sup> XII. Mittel.: J. GOERDELER und H. RACHWALSKI, Chem. Ber. 93, 2190 [1960].

<sup>3)</sup> J. GOERDELER und Mitarbb., Chem. Ber. 90, 182, 892 [1957].

<sup>4)</sup> Diplomarb. HORST BAUMGÄRTNER, Univ. Bonn 1954.

<sup>5)</sup> Die Synthese des 3-Phenyl-1.2.4-thiodiazols wird im Versuchsteil dieser Arbeit wieder gegeben.

<sup>6)</sup> J. GOERDELER, J. OHM und O. TEGTMEYER, Chem. Ber. 89, 1534 [1956].

<sup>7)</sup> Amer. Pat. 2484061 (1949); C. A. 44, 4923 f [1950].