

4-[*p*-Methoxy-phenyl]-5-[*p*-dimethylamino-phenylimino]-selenazol-(2)-benzylidenhydrason (1k): Aus 1.8 g (0.005 Mol) Benzaldehyd-[4-(*p*-methoxy-phenyl)-selenazolyl-(2)-hydrason] und 0.75 g (0.005 Mol) *p*-Nitroso-dimethylanilin, wie bei I beschrieben. Ausb. 2 g (82% d. Th.). Violette, glänzende Stäbchen (aus Benzol) vom Schmp. 165°.

C₂₅H₂₃N₅OSe (488.4) Ber. N 14.34 Se 16.17 Gef. N 14.55 Se 16.52

EHRENFRIED BULKA, MANFRED MÖRNER¹⁾ und HANS BEYER

Über Selenazole, III²⁾

Oxydation von Selenazolyl-(2)-hydrasonen zu chinoiden Farbstoffen vom „Selenazolblau“-Typ

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Greifswald

(Eingegangen am 4. April 1961)

Die Oxydation von Selenazolyl-(2)-hydrasonen, die in 5-Stellung unsubstituiert sind, mit Eisen(III)-chlorid und Wasserstoffperoxyd führt zu tieffarbigem 4.4'-disubstituierten 2.2'-Dioxo- $\Delta^{3,3'}$ -biselenazolinylden-(5.5')-bis-hydrasonen, deren Absorptionsspektren gemessen wurden. Die Konstitution der Farbstoffe ließ sich an einem Beispiel durch Synthese auf anderem Wege beweisen.

In der II. Mitteil.²⁾ haben wir über die elektrophile Substitution der 5-Stellung von Selenazolyl-(2)-hydrasonen berichtet und gezeigt, daß bei der Kondensation mit *p*-Nitroso-dialkylanilinen keine Öffnung des Selenazolrings eintritt. In Weiterführung dieser Arbeiten sollte untersucht werden, ob die Selenazolyl-(2)-hydrasonen sich analog den Thiazolyl-(2)-hydrasonen³⁾ zu chinoiden Farbstoffen oxydieren lassen.

Das bisher noch nicht beschriebene Benzaldehyd- und Aceton-[4-(*p*-chlor-phenyl)-selenazolyl-(2)-hydrason] wurde zu diesem Zweck nach dem von uns in der I. Mitteil.⁴⁾ angegebenen allgemeinen Darstellungsverfahren durch Kondensation der entsprechenden Selenosemicarbazone mit *p*-Chlor- ω -brom-acetophenon synthetisiert. Für das Acetophenon-[4-phenyl-selenazolyl-(2)]-hydrason wählten wir dagegen den Weg über das 4-Phenyl-selenazolyl-(2)-hydrazin und dessen Umsetzung mit Acetophenon. Die Eigenschaften dieser drei Verbindungen unterscheiden sich nicht von denen der anderen Selenazolyl-(2)-hydrasonen⁴⁾.

Zunächst oxydierten wir das Benzaldehyd-[4-phenyl-, -[4-(*p*-chlor-phenyl)-, -[4-(*p*-brom-phenyl)- und -[4-(*p*-tolyl)-selenazolyl-(2)-hydrason] in acetonischer Lösung mit äquimolekularen Mengen von wasserfreiem Eisen(III)-chlorid und erhielten dabei

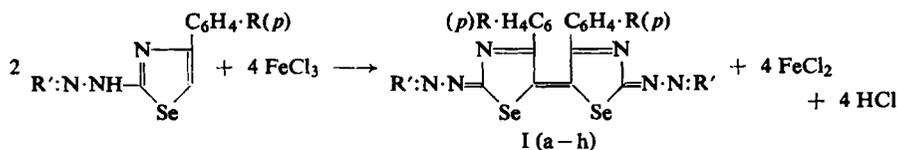
¹⁾ Vgl. M. MÖRNER, Diplomarb. Univ. Greifswald 1959.

²⁾ II. Mitteil.: E. BULKA, H.-G. PATZWALDT, F.-K. PEPPER und H. BEYER, Chem. Ber. 94, 2759 [1961], vorstehend.

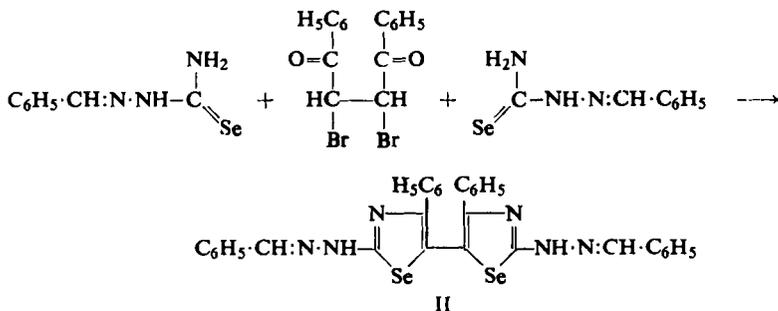
³⁾ H. BEYER, C.-F. KRÖGER, G. BERG, CH. BISCHOFF und M. ZANDER, Chem. Ber. 89, 2230 [1956].

⁴⁾ E. BULKA, H.-G. PATZWALDT, F.-K. PEPPER und H. BEYER, Chem. Ber. 94, 1127 [1961].

das 4,4'-Diphenyl-2,2'-dioxo- $\Delta^{3,3'}$ -biselenazolinyliiden-(5,5')-bis-benzalhydrazone (Ia) sowie die in 4,4'-Stellung entsprechend disubstituierten Derivate Ib, Ic und Id in durchschnittlich 10-proz. Ausbeute. Bei den analogen Aceton-[selenazolyl-(2)-hydrazonen] konnten dagegen keine definierten Produkte isoliert werden. Die geringen Ausbeuten, die in der gleichen Größenordnung wie bei den Thiazolverbindungen³⁾ liegen, lassen vermuten, daß die Oxydation stark von Nebenreaktionen begleitet ist, wie sie z. B. von der Oxydation des Benzaldehyd-phenylhydrazons her bekannt sind⁵⁾. Weiterhin beobachteten wir, daß die tiefenfarbigen Lösungen der Farbstoffe in Chloroform durch Zugabe von alkohol. Salzsäure fast augenblicklich entfärbt werden. Danach dürfte ein Teil der entstandenen Farbstoffe auch mit der bei der Oxydation nach folgender Gleichung gebildeten Salzsäure reagieren und somit verloren gehen.



- | | |
|--|---|
| a) R = H; R' = CH-C ₆ H ₅ | e) R = H; R' = C(CH ₃) ₂ |
| b) R = Cl; R' = CH-C ₆ H ₅ | f) R = Cl; R' = C(CH ₃) ₂ |
| c) R = Br; R' = CH-C ₆ H ₅ | g) R = Br; R' = C(CH ₃) ₂ |
| d) R = CH ₃ ; R' = CH-C ₆ H ₅ | h) R = H; R' = C(CH ₃)C ₆ H ₅ |

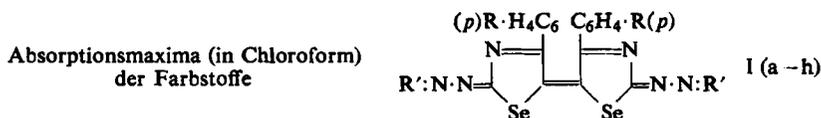


Wir versuchten daher, die zur Oxydation verwendete Eisen(III)-chlorid-Menge herabzusetzen, um so die Ausbeuten evtl. zu erhöhen. Am günstigsten erwies sich der Zusatz von nur $\frac{1}{4}$ der theoretisch erforderlichen Menge an Eisen(III)-chlorid. Dabei tritt eine Rotfärbung der Lösungen ein. Durch anschließende Zugabe von Wasserstoffperoxyd läßt sich unter Farbumschlag nach Blau die Oxydation vervollständigen. Auf diese Weise gelang es, bei der Oxydation der Benzaldehyd-[selenazolyl-(2)-hydrazone] die Ausbeuten an Ia, Ib, Ic und Id auf etwa 25% zu erhöhen. Dieses abgewandelte Verfahren führte auch bei der Oxydation der in 4-Stellung verschieden substituierten Aceton-[selenazolyl-(2)-hydrazone] zum Erfolg, und wir konnten so das 4,4'-Diphenyl-2,2'-dioxo- $\Delta^{3,3'}$ -biselenazolinyliiden-(5,5')-bis-isopropylidenhydrazone (Ie), das 4,4'-Bis-[*p*-chlor-phenyl]- (If) und das 4,4'-Bis-[*p*-brom-phenyl]-Derivat (I g) erhalten. Das 4,4'-Diphenyl-2,2'-dioxo- $\Delta^{3,3'}$ -biselenazolinyliiden-(5,5')

⁵⁾ E. BAMBERGER und I. GROSS, Ber. dtsh. chem. Ges. 34, 523 [1901].

bis-[(α -methyl-benzal)-hydrazon (Ih) ließ sich auf diesem Wege sogar in 45-proz. Ausbeute isolieren.

Die Benzaldehyd-bis-hydrzone Ia, b, c und d und die Acetophenon-Verbindung Ih bilden feine Nadeln, die im auffallenden Licht einen grünlichen Oberflächenglanz aufweisen; im durchscheinenden Licht sind sie blau. Die Aceton-bis-hydrzone Ie, f und g sehen scharlachfarben bis purpur aus und erscheinen in der Durchsicht violett. In der Tab. sind die dargestellten Farbstoffe zusammengefaßt und die Werte für die Lage der Absorptionsmaxima in Chloroform mit den dazugehörigen Extinktionen angegeben. Die zu beobachtenden Effekte sind relativ gering, jedoch ist ersichtlich,



Nr.	R	R'	λ_{max} in m μ	$\epsilon \cdot 10^{-4}$
Ia	H	CH-C ₆ H ₅	578	3.41
Ib	Cl	CH-C ₆ H ₅	590	—
Ic	Br	CH-C ₆ H ₅	593	—
Id	CH ₃	CH-C ₆ H ₅	578	2.97
Ie	H	C(CH ₃) ₂	571	2.04
If	Cl	C(CH ₃) ₂	575	2.77
Ig	Br	C(CH ₃) ₂	580	3.16
Ih	H	C(CH ₃)C ₆ H ₅	590	3.34

daß der Benzal- gegenüber dem Aceton-Rest eine bathochrome Verschiebung der Absorption hervorruft, den größten Einfluß übt der Acetophenon-Rest aus. Die Substituenten in *p*-Stellung des 4-Phenylrings bewirken gleichfalls eine bathochrome Verschiebung bis auf die CH₃-Gruppe in Id. Id absorbiert bei derselben Wellenlänge wie Ia. Wie zu erwarten, ist die Extinktion allerdings geringer. Da die Farbstoffe in den üblichen organischen Lösungsmitteln sehr schwer löslich sind, konnten die genauen Werte für die Extinktion von Ib und c nicht bestimmt werden.

Bei der Einwirkung von Reduktionsmitteln werden die Farbstoffe unter Bildung von Dihydroprodukten entfärbt. Ia geht dabei in das 4,4'-Diphenyl-biselenazolyl-(5,5')-bis-benzaldehydhydrazon (II) über, das wir auch durch Kondensation von Benzaldehyd-selenosemicarbazon mit 2,3-Dibrom-1,4-diphenyl-butandion-(1,4) erhielten, womit zugleich die Konstitution der Farbstoffe bewiesen ist. II fällt als freie Base an und läßt sich bereits durch Erwärmen in Dioxan/Pyridin mit wenig Wasserstoffperoxyd zu Ia oxydieren.

Die Untersuchungen zeigen, daß die Oxydation zu chinoiden Farbstoffen nicht auf die Thiazol-Reihe beschränkt ist, sondern auch auf die entsprechenden Selenazol-Derivate übertragen werden kann. Bemerkenswert ist in beiden Fällen die Leichtigkeit, mit der sich die beiden Methingruppen in 5-Stellung der Heteroringe oxydativ miteinander verknüpfen lassen. Hierfür gibt es u. W. in der Reihe der heterocyclischen Verbindungen keine Parallele. Am ehesten erinnert diese Reaktion noch an die „Indophenin-Reaktion“ des Thiophens. In ihren Eigenschaften ähneln die Verbindungen vom „Azolblau“-Typ den Pyrazolblau- und Indigo-Farbstoffen, jedoch werden dort die beiden Methylengruppen durch die benachbarten Carbonylgruppen

aktiviert. Den Mechanismus der Oxydation möchten wir in Analogie zu den Thiazolverbindungen formulieren und verweisen in diesem Zusammenhang auf die dort gemachten Ausführungen³⁾. Betrachtungen über den sterischen Bau der Verbindungen vom „Azolblau“-Typ am Kalottenmodell führen zu der Annahme, daß beide Molekelhälften in *trans*-Anordnung miteinander verknüpft sein müssen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Benzaldehyd-[4-(p-chlor-phenyl)-selenazolyl-(2)-hydrazon]: 11.3 g (0.05 Mol) *Benzaldehyd-selenosemicarbazon* werden in 100 ccm heißem Äthanol gelöst und mit einer Lösung von 11.7 g (0.05 Mol) *p-Chlor-ω-brom-acetophenon* in wenig warmem Äthanol versetzt. Sofort beginnt sich ein krist. Niederschlag abzuscheiden; zur Vervollständigung der Reaktion erhitzt man noch 5 Min. unter Rückfluß. Das Kondensationsprodukt wird nach dem Erkalten abgesaugt und mit wenig Benzol und Aceton gewaschen. Ausb. 20.4 g (92% d. Th.). Hellbraune Stäbchen (aus Äthanol unter Zusatz weniger Tropfen konz. Bromwasserstoffsäure) vom Schmp. 240° (Zers.).

$C_{16}H_{12}ClN_3Se \cdot HBr$ (441.6) Ber. N 9.52 Gef. N 9.66

Freie Base: Aus dem in heißem n-Propanol suspendierten Hydrobromid mit gesätt. Natriumacetatlösung. Blaßgelbe, glänzende Blättchen (aus n-Propanol) vom Schmp. 215°.

$C_{16}H_{12}ClN_3Se$ (360.7) Ber. N 11.65 Se 9.83 Gef. N 11.54 Se 9.93

Aceton-[4-(p-chlor-phenyl)-selenazolyl-(2)-hydrazon]: 8.9 g (0.05 Mol) *Aceton-selenosemicarbazon* werden in 75 ccm heißem Äthanol gelöst, mit einer Lösung von 11.7 g (0.05 Mol) *p-Chlor-ω-brom-acetophenon* in wenig heißem Äthanol versetzt und 15 Min. unter Rückfluß erhitzt. Man arbeitet, wie bei der Benzalverbindung beschrieben, auf. Ausb. 17.7 g (90% d. Th.). Fast farblose Prismen (aus Äthanol unter Zusatz einiger Tropfen konz. Bromwasserstoffsäure) vom Schmp. 223°.

$C_{12}H_{12}ClN_3Se \cdot HBr$ (393.6) Ber. N 10.68 Gef. N 10.53

Freie Base: Aus dem in heißem Äthanol gelösten Hydrobromid mit gesätt. Natriumacetatlösung. Blaßgelbe Prismen (aus Äthanol) vom Schmp. 153°.

$C_{12}H_{12}ClN_3Se$ (312.7) Ber. N 13.44 Se 11.34 Gef. N 13.63 Se 11.07

Acetophenon-[4-phenyl-selenazolyl-(2)-hydrazon]: 2.4 g (0.01 Mol) *4-Phenyl-selenazolyl-(2)-hydrazin* werden mit 1.2 g (0.01 Mol) *Acetophenon* in 30 ccm Äthanol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach mehrstündigem Stehenlassen bei 0° saugt man den krist. Niederschlag ab und wäscht ihn mit wenig eiskaltem Äthanol nach. Ausb. 2.1 g (62% d. Th.). Goldgelbe Blättchen (aus Äthanol) vom Schmp. 171°.

$C_{17}H_{15}N_3Se$ (340.2) Ber. N 12.35 Gef. N 12.57

4,4'-Diphenyl-2,2'-dioxo-Δ^{3,3'}-biselenazolinylliden-(5,5')-bis-benzalhydrazon (Ia)

a) 3.3 g (0.01 Mol) *Benzaldehyd-[4-phenyl-selenazolyl-(2)-hydrazon]* werden in 350 ccm Aceton gelöst und mit 8.1 ccm (0.005 Mol) einer 10-proz. Lösung von wasserfreiem *Eisen(III)-chlorid* in Aceton versetzt. Dabei verfärbt sich die Lösung dunkelrot. Anschließend läßt man unter Rühren und Kühlen mit Eis 1 ccm 30-proz. *Wasserstoffperoxyd* in 20 ccm Aceton hinzutropfen. Die Farbe der Lösung schlägt hierbei nach Blau um, und es fällt ein tiefarbiger Niederschlag aus. Er wird abgesaugt, mit Methanol gewaschen, in viel Chloroform gelöst und durch Zusatz von Methanol wieder gefällt. Ausb. 0.75 g (23% d. Th.). Blaue Nadeln mit dunkelgrünem Oberflächenglanz vom Schmp. 263° (Zers.).

$C_{32}H_{22}N_6Se_2$ (648.5) Ber. C 59.27 H 3.42 N 12.96 Se 24.35

Gef. C 59.17 H 3.32 N 13.10 Se 23.91

b) 0.65 g (0.001 Mol) 4,4'-Diphenyl-biselenazolyl-(5.5')-bis-benzaldehydhydrizon (II) werden in 10 ccm Dioxan + 2 ccm Pyridin unter Zusatz einiger Tropfen Wasserstoffperoxyd erwärmt. Die Lösung färbt sich dunkelblau, und es scheidet sich ein krist. Niederschlag ab, den man, wie unter a) beschrieben, reinigt. Ausb. 0.36 g (55% d. Th.). Blaue Nadeln mit dunkelgrünem Oberflächenglanz vom Schmp. 263° (Zers.).

Der Misch-Schmp. mit der nach a) erhaltenen Verbindung zeigt keine Depression.

4,4'-Bis-[p-chlor-phenyl]-2,2'-dioxo- $\Delta^{3,3'}$ -biselenazolinylden-(5.5')-bis-benzaldehydhydrizon (Ib): Aus 3.6 g (0.01 Mol) Benzaldehyd-[4-(p-chlor-phenyl)-selenazolyl-(2)-hydrizon], wie bei der Darstellung von Ia nach Verfahren a) beschrieben. Ausb. 0.86 g (24% d. Th.). Feine, violett-blaue Nadeln (aus Chlorbenzol) vom Schmp. 270° (Zers.).

$C_{32}H_{20}Cl_2N_6Se_2$ (717.4) Ber. N 11.72 Se 9.89 Gef. N 11.52 Se 9.84

4,4'-Bis-[p-brom-phenyl]-2,2'-dioxo- $\Delta^{3,3'}$ -biselenazolinylden-(5.5')-bis-benzaldehydhydrizon (Ic): Aus 4 g (0.01 Mol) Benzaldehyd-[4-(p-brom-phenyl)-selenazolyl-(2)-hydrizon], wie bei Ia unter a) beschrieben. Ausb. 1.1 g (27% d. Th.). Dunkelblaues Pulver (aus Chlorbenzol) vom Schmp. 291° (Zers.).

$C_{32}H_{20}Br_2N_6Se_2$ (806.3) Ber. C 47.67 H 2.50 N 10.42 Gef. C 47.39 H 2.72 N 10.05

4,4'-Di-[p-tolyl]-2,2'-dioxo- $\Delta^{3,3'}$ -biselenazolinylden-(5.5')-bis-benzaldehydhydrizon (Id): Aus 3.4 g (0.01 Mol) Benzaldehyd-[4-(p-tolyl)-selenazolyl-(2)-hydrizon], wie bei Ia unter a) beschrieben. Ausb. 0.84 g (25% d. Th.). Blaue Nadeln mit grünlichem Oberflächenglanz vom Schmp. 292° (Zers.).

$C_{34}H_{26}N_6Se_2$ (676.5) Ber. N 12.42 Gef. N 12.26

4,4'-Diphenyl-2,2'-dioxo- $\Delta^{3,3'}$ -biselenazolinylden-(5.5')-bis-isopropylidenhydrizon (Ie): Aus 2.6 g (0.01 Mol) Aceton-[4-phenyl-selenazolyl-(2)-hydrizon], wie bei Ia unter a) beschrieben. Ausb. 0.6 g (23% d. Th.). Rotviolette Nadeln vom Schmp. 246° (Zers.).

$C_{24}H_{22}N_6Se_2$ (522.4) Ber. C 52.18 H 4.02 N 15.21 Gef. C 52.34 H 3.92 N 14.87

4,4'-Bis-[p-chlor-phenyl]-2,2'-dioxo- $\Delta^{3,3'}$ -biselenazolinylden-(5.5')-bis-isopropylidenhydrizon (If): Aus 3.1 g (0.01 Mol) Aceton-[4-(p-chlor-phenyl)-selenazolyl-(2)-hydrizon], wie bei Ia unter a) beschrieben. Ausb. 0.87 g (28% d. Th.). Dunkelviolette Nadeln vom Schmp. 251° (Zers.).

$C_{24}H_{20}Cl_2N_6Se_2$ (621.3) Ber. C 46.39 H 3.25 N 13.53 Gef. C 46.21 H 3.59 N 13.53

4,4'-Bis-[p-brom-phenyl]-2,2'-dioxo- $\Delta^{3,3'}$ -biselenazolinylden-(5.5')-bis-isopropylidenhydrizon (Ig): Aus 3.6 g (0.01 Mol) Aceton-[4-(p-brom-phenyl)-selenazolyl-(2)-hydrizon], wie bei Ia unter a) beschrieben. Ausb. 0.96 g (27% d. Th.). Rotviolette Nadeln vom Schmp. 252° (Zers.).

$C_{24}H_{20}Br_2N_6Se_2$ (710.2) Ber. Br 22.50 N 11.83 Gef. Br 22.64 N 11.71

4,4'-Diphenyl-2,2'-dioxo- $\Delta^{3,3'}$ -biselenazolinylden-(5.5')-bis-[(α -methyl-benzal)-hydrizon] (Ih): Aus 3.4 g (0.01 Mol) Acetophenon-[4-phenyl-selenazolyl-(2)-hydrizon], wie bei Ia unter a) beschrieben. Ausb. 1.52 g (45% d. Th.). Blaue Nadeln mit grünem Oberflächenglanz vom Schmp. 274° (Zers.).

$C_{34}H_{26}N_6Se_2$ (676.5) Ber. C 60.36 H 3.87 N 12.42 Se 23.34
Gef. C 60.40 H 3.91 N 12.69 Se 22.99

4,4'-Diphenyl-biselenazolyl-(5.5')-bis-benzaldehydhydrizon (II)

a) 2.3 g (0.01 Mol) Benzaldehyd-selenosemicarbazon und 2 g (0.005 Mol) 2,3-Dibrom-1,4-diphenyl-butandion-(1.4) werden in 150 ccm absol. Äthanol 3 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Man filtriert heiß und saugt den nach dem Abkühlen ausgeschiedenen Niederschlag ab. Ausb. 1.9 g (58% d. Th.). Gelbliches, sich oberflächlich grün färbendes Pulver (aus Eisessig) vom Schmp. 273° (Zers.).

$C_{32}H_{24}N_6Se_2$ (650.5) Ber. N 12.92 Gef. N 13.02

b) 0.65 g (0.001 Mol) *Ia* werden in einem Gemisch von 100 ccm Eisessig und 20 ccm Chloroform zum Sieden erhitzt und portionsweise mit 1 g Zinkstaub versetzt. Nachdem sich die Lösung entfärbt hat, filtriert man heiß, gibt bis zur beginnenden Trübung Wasser hinzu und kühlt auf 0° ab. Der ausgeschiedene Niederschlag wird abgesaugt und mit wenig eiskaltem Äthanol gewaschen. Ausb. 0.4 g (61% d. Th.). Gelbliches Pulver vom Schmp. 273° (Zers.).

Der Misch-Schmp. mit der nach a) dargestellten Verbindung zeigt keine Depression.

GÜNTER LOSSE und GERHARD MÜLLER

Über die Synthese von Histidinpeptiden

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Halle (Saale)

(Eingegangen am 4. April 1961)

Die Synthese neuer Di- und Tripeptide mit *C*- und *N*-terminalem Histidin neben Glycin, Alanin, Leucin, Phenylalanin, Serin oder einem weiteren Histidinmolekül wird beschrieben, wobei die Carbodiimid- und die Chlorid-Methode unter Anwendung des Cbo-, Benzyl-, Trityl- und Phthalyl-Restes als Schutzgruppen herangezogen wurden.

Histidinpeptide haben wegen ihrer komplexbildenden und katalytischen Eigenschaften, sowie als wichtige Bestandteile von Peptidhormonen und des aktiven Zentrums zahlreicher Fermente besonderes präparatives Interesse gewonnen.

Im Rahmen der Synthese und katalytischen Untersuchung einfacher Katalasemodelle benötigten wir eine Reihe von größtenteils noch nicht beschriebenen Di- und Tripeptiden mit *N*- und *C*-terminalem Histidin. Zu ihrer Darstellung haben wir eine Anzahl von Methoden der Peptidsynthese sowie verschiedene *N*-Schutzgruppen verwendet und ihre spezielle Eignung für den Aufbau histidinhaltiger Peptide untersucht.

Als Ausgangsstoffe zur Synthese von Peptiden mit *N*-terminalem Histidin wurden in den letzten Jahren Cbo-Histidinazid¹⁻⁵⁾, ferner Di-Cbo-histidin⁶⁾,

1) R. W. HOLLEY und E. SONDHEIMER, J. Amer. chem. Soc. **76**, 1326 [1957].

2) R. F. FISCHER und R. R. WHETSTONE, J. Amer. chem. Soc. **76**, 5076 [1954].

3) N. C. DAVIS, J. biol. Chemistry **223**, 935 [1956].

4) F. SCHNEIDER, Hoppe-Seyler's, Z. physiol. Chem. **320**, 82 [1960].

5) F. SCHNEIDER, Hoppe-Seyler's Z. physiol. Chem. **321**, 38 [1960].

6) A. PATCHORNIK, A. BERGER und E. KATCHALSKI, J. Amer. chem. Soc. **79**, 6416 [1957]; F. SAKIYAMA, K. OKAWA, T. YAMANAKA und S. AKABORI, Bull. chem. Soc. Japan **31**, 926 [1958]; D. F. ELLIOT und D. MORRIS, Chimia [Zürich] **14**, 373 [1960].