

Wolfgang Kirmse und Günter Arend

Desaminierungsreaktionen, 14¹⁾

Bornyl- und Fenchyldiazonium-Ionen in alkalischen Medien

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Marburg (Lahn)²⁾

(Eingegangen am 27. März 1972)

Bornyl- und Fenchyldiazonium-Ionen wurden durch Belichtung von Campher-benzolsulfonylhydrazon (11) und Fenchon-*p*-toluolsulfonylhydrazon (17) in Natronlauge oder Methanol/Natriummethylat erzeugt. Unter diesen Bedingungen konnte die Umlagerung von der Bornan- in die Pinanreihe erstmals durch den Nachweis der Pinenhydrate 27 und 28 (R = H) und ihrer Methyläther (R = CH₃) gesichert werden. Die Produktverhältnisse fordern das Auftreten stereoisomerer Pinyll-Kationen, die sich ineinander umlagern.

Deamination Reactions, 14¹⁾

Bornyl- and Fenchyldiazonium Ions in Alkaline Media

Bornyl- and fenchyldiazonium ions have been generated by photolysis of camphor benzene-sulfonylhydrazone (11) and fenchone *p*-toluenesulfonylhydrazone (17), respectively, in aqueous sodium hydroxide and in methanol/sodium methoxide. Under these conditions, rearrangement from the bornane to the pinane series has been demonstrated by the detection of pinene hydrates, 27 and 28 (R = H), and of their methyl ethers (R = CH₃). The product ratios require the intervention of two stereoisomeric, interconvertible pinyll cations.

Hückel und Mitarbb.³⁾ erhielten bei der Desaminierung von *endo*-Bornylamin (1) und *endo*-Fenchylamin (5) neben Bicyclo[2.2.1]heptan-Derivaten auch α -Terpineol (7), Limonen (8) und Terpinolen (9). Diese Produkte entstanden aus den entsprechenden *exo*-Aminen nicht. Hückel deutet sie als Folge einer Umlagerung zum Pinyll-Kation (3), „dessen Vierring in statu nascendi unter Energiegewinn geöffnet wird“^{3,4)}. Während das Bornyldiazonium-Ion 2 eine Spaltung zwischen C-1 und C-7 eingehen kann, die zu 6 führt, verläuft der einzig plausible Weg von 4 nach 6 über 3. Bisher ist es nicht gelungen, die Umwandlung 2 \rightarrow 3 oder 4 \rightarrow 3 direkt nachzuweisen⁵⁾. Wir berichten in dieser Arbeit über das Abfangen von 3 bei Desaminierungen in alkalischer Lösung.

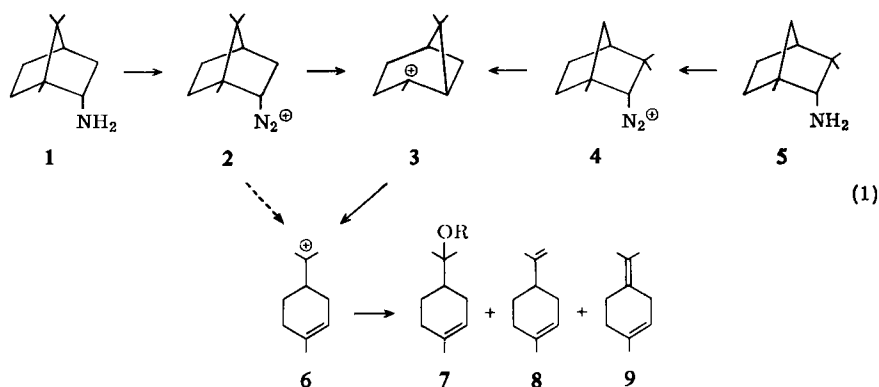
¹⁾ 13. Mitteil.: W. Kirmse, D. Hasselmann und U. Seipp, Chem. Ber. 105, 850 (1972).

²⁾ Neue Anschrift: Abteilung für Chemie der Ruhr-Universität, 463 Bochum-Querenburg.

³⁾ W. Hückel und F. Nerdel, Liebigs Ann. Chem. 528, 57 (1937); W. Hückel und P. Rieckmann, ebenda 625, 1 (1959); W. Hückel und H. J. Kern, ebenda 728, 49 (1969); vgl. a. D. V. Banthorpe, D. G. Morris und C. A. Bunton, J. chem. Soc. [London] B 1971, 687.

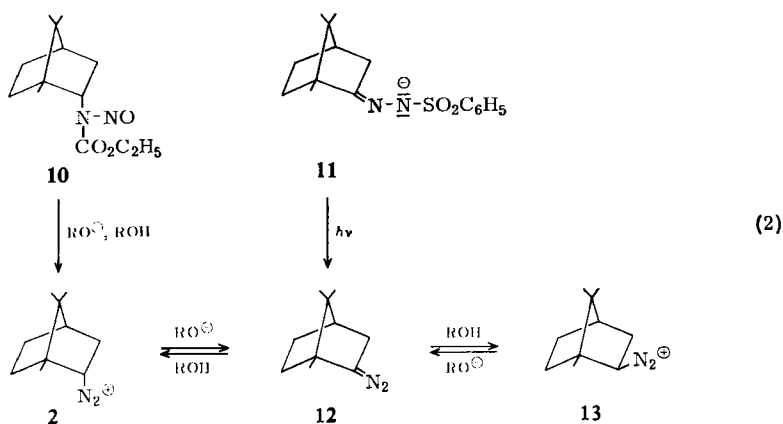
⁴⁾ W. Hückel, Liebigs Ann. Chem. 711, 1 (1968).

⁵⁾ Eine Wagner-Meerwein-Umlagerung unter 1.2-Verschiebung von C-7 wurde bei der säurekatalysierten Zersetzung des 3-Diazo-norcamphers^{5a)} und bei der Desaminierung von 2-*endo*-Amino-3-*exo*-phenyl-norbornanol-(3)^{5b)} beobachtet. ^{5a)} P. Yates und R. J. Crawford, J. Amer. chem. Soc. 88, 1561 (1966); ^{5b)} C. J. Collins, V. F. Raaen, B. M. Benjamin und I. T. Glover, ebenda 89, 3940 (1967).



Zur Erzeugung von Diazonium-Ionen in alkalischen Medien haben wir in früheren Mitteilungen die Spaltung von Nitrosoacylaminen und die Protonierung von Diazoalkanen herangezogen. In der Bornan-Reihe ergaben sich Schwierigkeiten bei der Darstellung geeigneter Ausgangsmaterialien. *endo*-Bornyl-(2)-harnstoff lieferte bei der Nitrosierung nicht einen Nitrosoharnstoff, sondern ein Isocyanat. Wahrscheinlich erfolgt aus sterischen Gründen der Angriff des nitrosierenden Agens nicht wie sonst an der R-NH-Gruppe, sondern an der NH₂-Funktion. Die Nitrosierung von *N*-[*endo*-Bornyl-(2)]-carbamidsäure-äthylester ergab ein Rohprodukt, das bei alkalischer Spaltung nur 15% der berechneten Stickstoffmenge entwickelte. Außerdem war eine relativ hohe Alkalikonzentration erforderlich, so daß mit einer Äquilibrierung von *exo*- und *endo*-Bornyl-(2)-diazonium-Ionen über 2-Diazo-bornan (**12**) als Zwischenstufe zu rechnen war.

Daher erschien es zweckmäßiger, **12** direkt durch Photolyse des Campher-benzol-sulfonylhydrazon-Anions (**11**) zu erzeugen^{6,7)}. Die Protonierung von **12** durch das

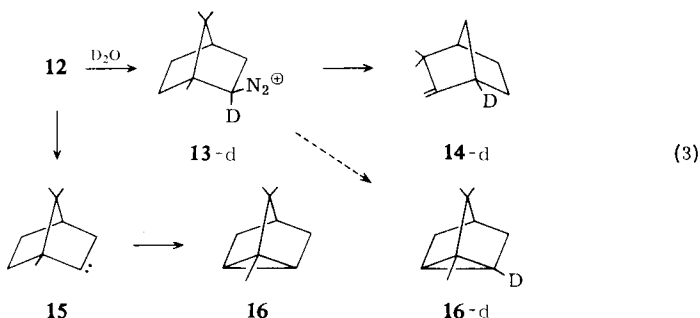


⁶⁾ W. G. Dauben und F. G. Willey, J. Amer. chem. Soc. **84**, 1497 (1962).

⁷⁾ Wir wählten das Benzolsulfonylhydrazon an Stelle des üblichen Toluolsulfonylhydrazons, weil letzteres bei der Photolyse kleine Mengen Toluol gibt. Toluol stört bei der präparativen Abtrennung von Camphen und Tricyclen.

Lösungsmittel führt dann zu einem Gemisch der stereoisomeren Diazonium-Ionen **2** und **13**. Da an einer „Ecke“ des Bornylsystems *exo*-Angriff bevorzugt wird⁸⁾, darf man überwiegende Bildung des *endo*-Diazonium-Ions **2** erwarten. Falls **2** und **13** über **12** im Gleichgewicht stehen, hängt der weitere Reaktionsverlauf nicht nur von der Bildungsgeschwindigkeit, sondern auch von der Zerfallsgeschwindigkeit der isomeren Diazonium-Ionen **2** und **13** ab. Analoges gilt für die Erzeugung von Fenchyl-diazonium-Ionen (**18** und **19**) aus Fenchon-toluolsulfonylhydrazon (**17**).

Campher-benzolsulfonylhydrazon konnte in wäßriger Natronlauge gelöst und belichtet werden, sofern die Konzentration unter 0.5*n* NaOH blieb. Höhere Basenkonzentrationen konnten in Natronlauge/Dimethoxyäthan-Mischungen erzielt werden. Der Zusatz von Dimethoxyäthan hatte jedoch einen starken Einfluß auf die Produkt-Verteilung: im Gegensatz zu wäßriger Natronlauge überwogen die Eliminierungsprodukte Camphen (**14**) und Tricyclen (**16**). Während **14** eindeutig das Ergebnis einer Ionenreaktion ist, kann **16** durch γ -Eliminierung aus **13** und durch intramolekulare Einschlebung aus dem Carben **15** entstehen⁹⁾. Beim Arbeiten in Dimethoxyäthan/D₂O/DONa sollte aus **13** entstandenes Tricyclen deuteriert sein, während die Carben-Einschiebung deuteriumfreies Tricyclen liefert. Aus einem derartigen Versuch isoliertes Tricyclen enthielt nur 0.07 g-Atom D/Mol, das gleichzeitig gebildete Camphen dagegen 0.90 g-Atom D/Mol. Demnach entsteht **16** in Dimethoxyäthan/Natronlauge vorwiegend über das Carben **15**. Die geringe Tricyclen-Ausbeute in wäßriger Natronlauge (Tab. 1) zeigt, daß Carbene dort keine wesentliche Rolle spielen. Vergleichende Untersuchungen des Bornyl- und Fenchyl-Systems wurden daher nur in wäßriger Natronlauge und in CH₃OH/NaOCH₃ durchgeführt. Die methanolische Lösung läßt höhere Basenkonzentrationen zu, die auch dort eine Zunahme der Eliminierungsprodukte bewirken.



Die Zusammensetzung der aus **11** und **17** erhaltenen Alkohole (Belichtung in H₂O/NaOH) und Äther (Belichtung in CH₃OH/CH₃ONa) läßt folgende Regelmäßigkeiten erkennen:

a) Die tertiären Alkohole Camphenhydrat (**24**) und Fenchhydrat (**31**) werden in einer stereospezifischen Reaktion gebildet; die entsprechenden *endo*-Isomeren waren nicht nachweisbar.

⁸⁾ H. C. Brown und J. H. Kawakami, J. Amer. chem. Soc. **92**, 201 (1970).

⁹⁾ Nachweis dieser beiden Prozesse bei Norbornylderivaten: A. Nickon und N. H. Werstiuk, J. Amer. chem. Soc. **88**, 4543 (1966).

b) Die Bildung der Pinenhydrate **27** und **28** verläuft nicht stereospezifisch; das Verhältnis **27/28** ist jedoch mit **11** als Ausgangsmaterial größer als mit **17**. Die Unterschiede sind bei den Äthern ($R = CH_3$) stärker ausgeprägt als bei den Alkoholen ($R = H$).

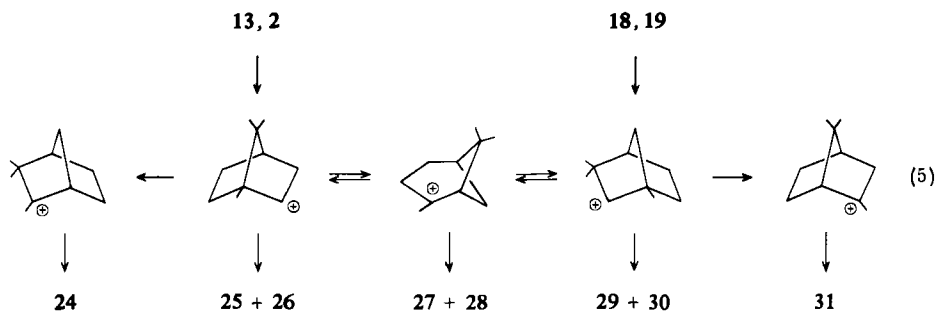
c) Die Borneole **25** und **26** entstehen aus **11** in einem ungewöhnlich kleinen *exo/endo*-Verhältnis. Aus **17** bildet sich nur Borneol (**26**) und kein Isoborneol (**25**) (Nachweisgrenze 10% des Borneols).

d) Die Ringöffnung zu Terpinylderivaten tritt in Wasser stärker hervor als in Methanol. Andererseits ist in Methanol die Ausbeute an Pinylderivaten höher als in Wasser.

Zur Deutung dieser Befunde schlagen wir Gl. (4) (S. 2743) vor. Dort wird angenommen, daß aus den stereoisomeren Diazonium-Ionen **2** und **13** bzw. **18** und **19** unter Beteiligung der jeweils *trans*-ständigen C—C-Bindung verbrückte Carbonium-Ionen **20**—**23** entstehen. Aus ihnen gehen in stereospezifischer Reaktion die Alkohole (Äther) **24**—**31** hervor. Die gleichzeitig gebildeten Olefine und Cyclopropanderivate sind nicht so eindeutig von bestimmten Vorstufen abzuleiten und daher in der letzten Zeile von Gl. (4) den Alkoholen locker zugeordnet.

Wir postulieren eine gegenseitige Umwandlung von **21** und **22**, und zwar bevorzugt in Richtung auf das stabilere **21** (der protonierte Cyclopropan-Ring trägt in **21** drei stabilisierende Methylgruppen, in **22** nur eine). Die Umlagerung $21 \rightleftharpoons 22$ kann über das klassische Pinyli-Kation (**3**) verlaufen. **21**, **22** (evtl. auch **3**) sind Vorstufen der Terpinylderivate **7**—**9**, die in Gl. (4) nicht aufgeführt sind. Die oben unter b—d) geschilderten Befunde erklären sich durch das Abfangen von **21** und **22**, besonders im stärker nucleophilen Lösungsmittel Methanol. Ein Übergang $21 \rightarrow 20$ bzw. $22 \rightarrow 23$ findet dagegen nicht (oder nur in sehr geringem Umfang) statt.

Die alternative Formulierung mit „klassischen“ Carbonium-Ionen gibt Gl. (5). Die vier verbrückten Ionen der Gl. (4) sind durch fünf lokalisierte Ionen ersetzt.



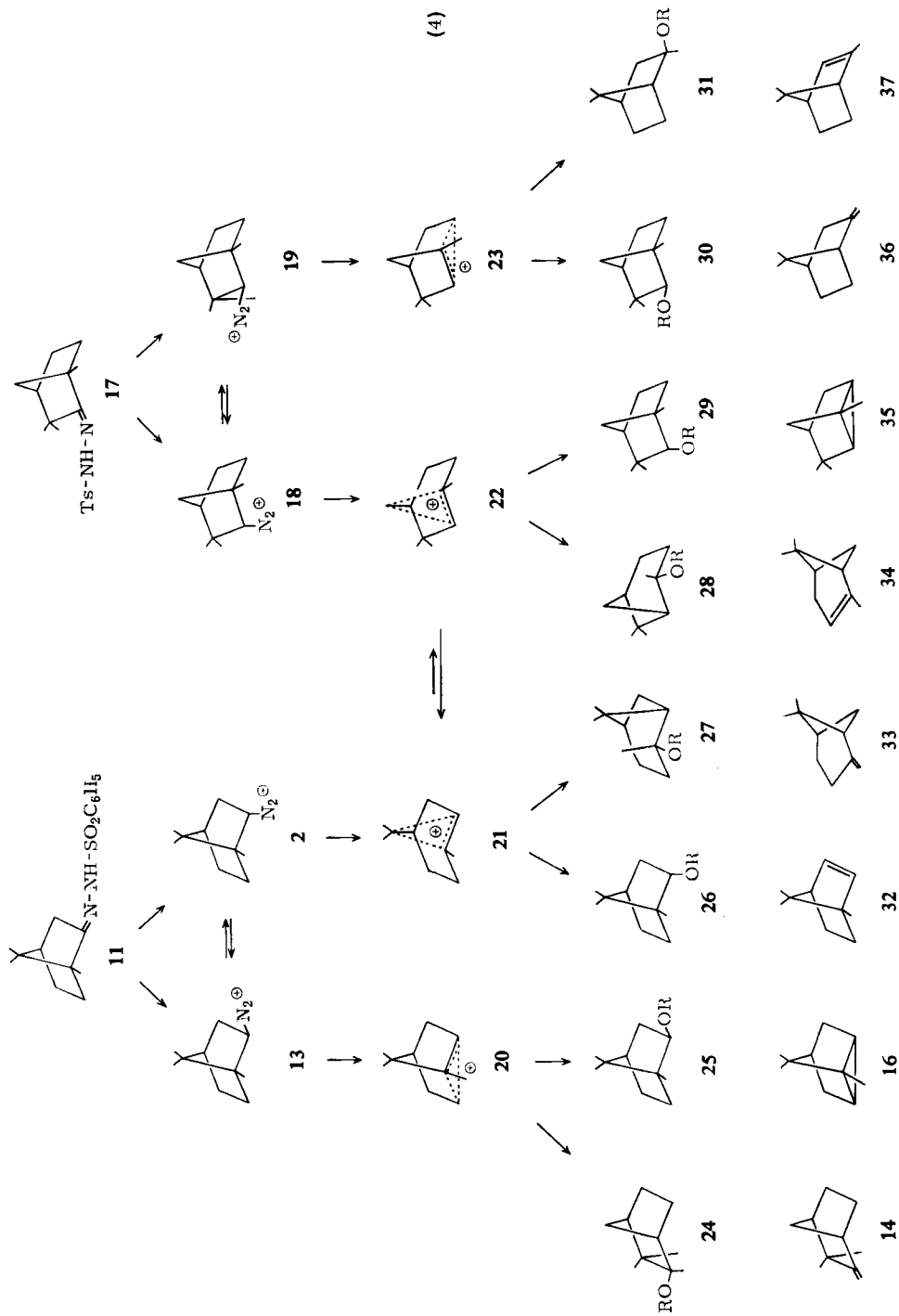
Offensichtlich werden durch diese Formulierung die experimentellen Befunde weniger gut wiedergegeben. Insbesondere sollten die Produktverhältnisse **24/25/26**, **27/28** und **29/30/31** vom Ausgangsmaterial unabhängig sein. Wir möchten betonen, daß die verbrückten Ionen in Gl. (4) lediglich Ausdruck des stereochemischen Verhaltens sind. Jede andere Beschreibungsweise, die *zwei verschiedene* Pinyli-, Bornyl-

Tab. 1. Produktverteilung bei der Photolyse von **11** und **17a**

	Bornyl-Derivate				Pinyll-Derivate				Fenchyl-Derivate				Terpinyll-Deriv.						
	24	25	26	14	32	16	27	28	33	34	29	30	31	35	36	37	7	8	9
11 , 0,2 <i>n</i> NaOH	54.2	0.2	0.5	10.6	0.5	8.9	2.5	0.2	0.1	0.15	1.0	—	—	—	0.04	—	17.9	0.8	1.6
0,3 <i>n</i> NaOH	53.3	0.2	0.5	10.9	0.3	6.2	2.5	0.2	0.1	0.1	1.0	—	—	—	0.02	—	21.2	0.8	1.6
0,4 <i>n</i> NaOH	52.8	0.4	1.0	13.8	0.2	3.8	3.0	0.2	0.1	0.2	1.0	—	—	—	0.07	—	19.8	0.9	1.8
17 , 0,2 <i>n</i> NaOH	0.3	—	0.5	— ^{b)}	—	—	3.2	0.9	0.8	0.4	3.9	0.1	20.1	8.2	32.5	7.2	20.1	0.9	1.9
0,3 <i>n</i> NaOH	0.2	—	0.6	—	—	—	3.6	1.0	0.2	0.4	5.2	0.1	16.7	8.6	28.8	7.7	22.7	1.2	2.2
0,4 <i>n</i> NaOH	0.2	—	0.6	—	—	—	3.4	0.9	0.3	0.6	4.5	0.1	12.6	12.8	31.4	9.1	19.4	1.1	2.2
0,5 <i>n</i> NaOH	0.2	—	0.5	—	—	—	3.5	0.9	0.4	0.6	3.9	0.1	10.4	10.1	35.3	10.9	18.9	1.2	1.9
11 , 0,1 <i>n</i> NaOCH ₃	36.3	0.7	0.5	36.7	0.5	8.8	6.7	0.5	0.8	0.7	0.6	—	—	—	— ^{b)}	—	2.9	1.0	0.5
0,2 <i>n</i> NaOCH ₃	35.4	0.9	0.6	30.2	0.7	14.2	8.9	0.6	0.7	0.6	0.3	—	—	—	—	—	3.7	1.0	0.6
0,5 <i>n</i> NaOCH ₃	28.3	0.8	0.6	34.7	0.9	19.2	7.2	0.5	0.8	0.9	0.5	—	—	—	—	—	2.7	1.1	0.6
1,0 <i>n</i> NaOCH ₃	22.8	0.8	0.5	37.8	1.1	22.7	6.7	0.4	1.0	1.1	0.4	—	—	—	—	—	2.2	1.1	0.5
2,0 <i>n</i> NaOCH ₃	16.1	0.9	0.4	38.4	1.3	31.3	5.0	0.3	1.2	1.3	0.4	—	—	—	—	—	1.2	1.1	0.3
17 , 0,2 <i>n</i> NaOCH ₃	0.5	—	0.3	— ^{b)}	—	—	6.4	2.8	0.7	0.9	3.6	0.4	11.5	23.6	37.9	6.2	2.2	0.6	0.2
1,0 <i>n</i> NaOCH ₃	0.3	—	0.3	—	—	—	5.0	2.6	1.2	1.4	3.0	0.4	5.9	28.2	39.7	8.2	1.7	0.7	0.3

a) Aus **11** entstanden 0,8–2,0% Campher, aus **17** 0,7–2,3% Fenchon. Die Summe der in Tab. 1 aufgeführten Produkte ist daher kleiner als 100.

b) In Spuren (<0,05%) nachweisbar.



und Fenchyl-Kationen vorsieht (z. B. asymmetrische Solvatation¹⁰), nicht ebene Carbonium-Ionen⁴⁾) vermag die Produktverteilung unserer Reaktionen ebenfalls zu erklären.

Wir danken Herrn Dr. *W. Haebler* für Vorversuche, der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

Beschreibung der Versuche

Campher-benzolsulfonylhydrazon (11): 40 g (0.26 Mol) *Campher*, 54 g (0.26 g) *Benzolsulfonsäurehydrazid*, 800 ccm Äthanol und 23 ccm konz. *Salzsäure* wurden 90 Min. unter Rückfluß gekocht, am Rotationsverdampfer auf 150–200 ccm eingeeignet und in der Siedehitze mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Beim Abkühlen kristallisierte **11** aus, Ausb. 65 g (82%), Schmp. 124° (aus Äthanol/Wasser = 5 : 4).

C₁₆H₂₂N₂O₂S (304.4) Ber. C 62.72 H 7.24 N 9.14 Gef. C 63.00 H 7.65 N 9.17

Tab. 2. Gaschromatographische Retentionszeiten der Produkte aus **11** und **17** (Min.)

	Alkohole (R = H) Säule 7 G 3 ^{a)} , 80° 3.5 ccm N ₂ /Min.	Äther (R = CH ₃)	
		7 G 3, 80° 3.2 ccm N ₂ /Min.	7 G 3, 75° 2.75 ccm He/Min.
35 ¹¹⁾	16.4	20.4	22.8
37 ¹¹⁾	18.6	22.7	26.1
32 ^{11), 12)}	18.7	23.4	—
16 ¹³⁾	20.5	25.7	—
34	21.8	27.0	31.6
36 ¹¹⁾	24.3	30.0	35.5
14	24.7	31.3	36.7
33	29.4	36.8	44.4
8	43.9	55.3	69.4
9 ¹⁴⁾	65.1	83.4	106.9
Fenchon	81.8	104.0	134.6
Campher	131.8	170.0	—
28 ¹⁵⁾	170.6	112.1	145.6
31 ¹⁶⁾	189.4	114.0	147.8
24 ¹⁷⁾	202.8	128.7	167.9
30 ¹¹⁾	204.5	61.7	77.4
27 ¹⁵⁾	210.6	132.6	174.0
29 ¹⁸⁾	216.0	60.4	75.9
25	306.5	82.0	—
7	353.0	227.3	308.0
26	363.0	88.4	113.4

a) 100-m-Kapillarsäule, belegt mit Polypropylenglykol.

¹⁰⁾ *C. J. Collins, V. F. Raen und M. D. Eckart*, J. Amer. chem. Soc. **92**, 1787 (1970).

¹¹⁾ *H. C. Brown und J. H. Kawakami*, J. Amer. chem. Soc. **92**, 1990 (1970).

¹²⁾ *C. A. Bunton, K. Khaleeluddin und D. Whittaker*, Nature [London] **190**, 715 (1961).

¹³⁾ *H. Meerwein und K. van Emster*, Ber. dtsh. chem. Ges. **53**, 1815 (1920); *W. Reusch, M. DiCarlo und L. Traynor*, J. org. Chemistry **26**, 1711 (1961).

¹⁴⁾ *W. Treibs*, Ber. dtsh. chem. Ges. **70**, 589 (1937).

¹⁵⁾ *W. Hüchel und E. Gelchsheimer*, Liebigs Ann. Chem. **625**, 12 (1959).

¹⁶⁾ *G. Komppa und S. Beckmann*, Liebigs Ann. Chem. **508**, 205 (1934).

¹⁷⁾ *H. Meerwein und L. Gérard*, Liebigs Ann. Chem. **435**, 174 (1924).

¹⁸⁾ *S. Beckmann und R. Mezger*, Chem. Ber. **89**, 2738 (1956).

Fenchon-*p*-toluolsulfonylhydrazon (17): Im Vergleich zu Campher bildet Fenchon sehr schwer Sulfonylhydrazone (sterische Hinderung). 6.1 g (40 mMol) *Fenchon* und 7.5 g (40 mMol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid wurden in 200 ccm absol. Methanol 40 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Zu Anfang und alle 12 Stdn. setzte man 10 Tropfen konz. methanolische Salzsäure zu. Anschließend wurde das Methanol möglichst vollständig am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in einer Extraktionshülse ca. 4 Stdn. mit 100 ccm Petroläther (Sdp. 60–70°) extrahiert. Beim Abkühlen des Petroläthers fielen farblose Kristalle aus, die aus wenig absol. Äthanol umkristallisiert wurden. Ausb. 0.63 g (5%) 17, Schmp. 119°. Nicht umgesetztes Fenchon kann aus der Petroläther-Lösung durch fraktionierte Destillation zurückgewonnen werden.

$C_{17}H_{24}N_2O_2S$ (318.4) Ber. C 63.78 H 7.55 N 8.74 Gef. C 63.54 H 7.46 N 8.70

Belichtung von 11 und 17: Bei den Versuchen zu Tab. 1 wurden jeweils 2 mMol 11 bzw. 17 in 20 ccm wäßriger Natronlauge oder Methanol/Natriummethylat in einem Ringgefäß aus Quarzglas mit einem wassergekühlten Quecksilber-Hochdruckbrenner (350 W, Quarzlampen-Gesellschaft Hanau) belichtet. Die Apparatur wurde in einem Thermostaten auf 20° gehalten. Die Stickstoff-Entwicklung verfolgte man in einem angeschlossenen Azotometer; sie war nach ca. 4 Stdn. vollständig (>95%). In der Regel wurde nach 60–70% der erwarteten N₂-Entwicklung (15–20 Min.) abgebrochen, da bei weiterer Belichtung zusätzliche, nicht identifizierte Produkte auftraten. Die belichteten Lösungen (z. T. trüb durch ausgeschiedene Reaktionsprodukte) wurden mit 100 ccm Wasser verdünnt und zweimal mit je 3 ccm Pentan ausgeschüttelt. Die Pentanauszüge wurden mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und gaschromatographisch untersucht. Die mit Campher als innerem Standard bestimmte Gesamtmenge entsprach der N₂-Entwicklung.

Alle in Tab. 1 und 2 aufgeführten Substanzen wurden durch Vergleich mit authentischen Präparaten identifiziert (soweit nicht käuflich, Lit. zur Darstellung in Tab. 2). Methyläther wurden aus den Alkoholen mit Methyljodid/Natriumamid oder Methyljodid/Kalium (z. B. 28, R = CH₃)¹⁹⁾ erhalten.

Deuterium-Einbau in 14 und 16: 9 g (29.6 mMol) 11 wurden in einer Lösung von 0.78 g (0.34 g-Atom) Natrium in 45 ccm D₂O und 126 ccm 1,2-Dimethoxy-äthan belichtet (Umwälzapparat). Nach Ausschütteln mit Pentan wurden 14 und 16 durch präparative Gaschromatographie (Säule 1 × 300 cm, 20% Polyäthylenglykol 20000 auf Chromosorb P, 100°, 100 ccm H₂/Min.) abgetrennt und der Deuteriumgehalt massenspektrometrisch bestimmt. Ausb. ca. 15% 14 mit 0.90 g-Atom D/Mol und 60% 16 mit 0.07 g-Atom D/Mol.

Alkalische Spaltung von *N*-Nitroso-*N*-[endo-bornyl-(2)]-carbamidsäure-äthylester (10): Zu 2.0 g (8.9 mMol) *N*-[endo-Bornyl-(2)]-carbamidsäure-äthylester²⁰⁾ und 2.0 g wasserfreiem Natriumacetat in 15 ccm Äther wurden bei 0° unter Rühren 1.2 g (13.4 mMol) N₂O₄ in 5 ccm Äther getropft, nach 15 Min. wurde filtriert, mit NaHCO₃-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. 1.7 g (6.7 mMol) des Rohprodukts in 20 ccm Methanol wurden bei 20° zu 1.45 g (26 mMol) Natriummethylat in 40 ccm Methanol getropft. Die Gasentwicklung (24 ccm = 15%) nach war 40 Min. beendet; man gab 200 ccm Wasser zu und schüttelte mit 3 × 5 ccm Pentan aus. Die Pentanauszüge wurden mit Wasser gewaschen, auf 5 ccm eingeengt und gaschromatographisch untersucht (Bedingungen der Tab. 2 für Äther). Produktverteilung in Mol-%: 24 32.0, 25 0.7, 26 0.5, 14 37.9, 32 2.0, 16 4.9, 27 12.0, 28 0.3, 33 1.3, 34 2.0, 7 3.4, 8 1.2, 9 0.2. Diese Ergebnisse stimmen mit denen der Belichtung von 11 in CH₃OH/CH₃ONa (Tab. 1) befriedigend überein.

¹⁹⁾ W. Hüchel und D. Holzwarth, Liebigs Ann. Chem. 697, 69 (1966), und zwar S. 97.

²⁰⁾ A. Neville und R. H. Pickart, J. chem. Soc. [London] 85, 686 (1904).