

## 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazin-Radikalkationen

Franz A. Neugebauer\* und Irmgard Umminger

Abteilung Organische Chemie, Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,  
Jahnstr. 29, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 8. Dezember 1980

1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinyl-Radikale (**4**) werden in Gegenwart starker Säuren protoniert. Die Konstitution der Radikalkationen wurde durch ESR-spektroskopische Untersuchung deuterierter Derivate gesichert.

### 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazine Radical Cations

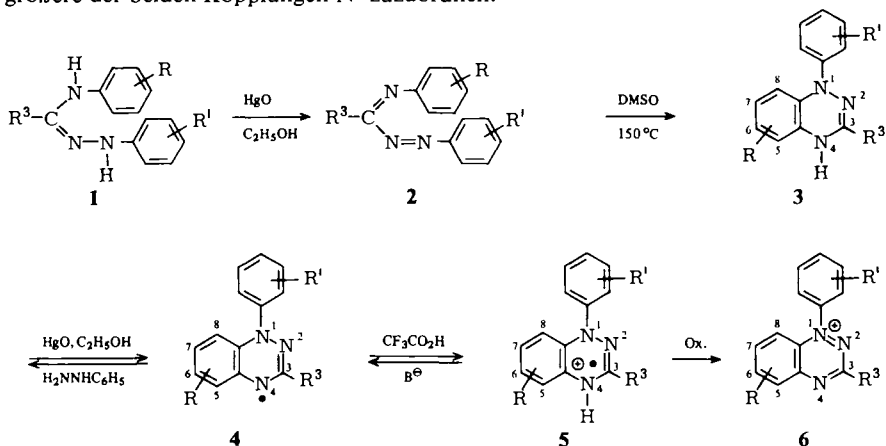
1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinyl radicals (**4**) are protonated in the presence of strong acids. The structure of the radical cations was confirmed by ESR studies of deuterated derivatives.

Die stabilen 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinyl-Radikale (**4**)<sup>1-4</sup>) sind die mittlere Oxidationsstufe zwischen 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinen (**3**) und 1,2,4-Benzotriazinium-Ionen (**6**). Diese Radikale sollten in Gegenwart starker Säuren protoniert werden; gleichzeitig könnte aber auch eine Disproportionierung in die Leukoverbindung **3** und das Kation **6** erfolgen, wie zum Beispiel bei den Hydrazidinyl-Radikalen<sup>5</sup>). Lösungen der Radikale **4a** und **d** in Trifluoressigsäure lieferten nicht aufgelöste ESR-Signale<sup>4</sup>). Zur Charakterisierung dieser Radikalkationen haben wir eine Reihe spezifisch deuterierter bzw. <sup>15</sup>N-markierter 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinyle (**4**) synthetisiert und ESR-spektroskopisch untersucht.

Die Radikale **4** wurden ohne Isolierung bzw. Charakterisierung der Zwischenstufen hergestellt<sup>4</sup>). Die Dehydrierung der Amidrazone **1** mit Quecksilberoxid in Ethanol ergab die roten Diazene **2**, deren thermische Cyclisierung in Dimethylsulfoxid durch kurzzeitiges Erhitzen auf 150°C jeweils ein Gemisch des 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazins (**3**) mit dem entsprechenden Radikal **4** lieferte. Durch anschließende Dehydrierung mit Quecksilberoxid wurde **3** in **4** übergeführt. Nach säulenchromatographischer Auftrennung der Reaktionsprodukte fielen die Radikale in Form schwarzbrauner Kristalle (**4c**) oder dunkelroter Nadeln (**4e-l**) an. Ihre Daten [Schmelzpunkte, Ausbeuten, Analysen, MS (M<sup>+</sup>)] sind in Tab. 3 zusammengestellt. In den Massenspektren fallen die starken M<sup>+</sup> + 1(H)- und M<sup>+</sup> + 2(D)-Linien wechselnder Intensität auf. Diese Massen-Peaks beruhen offenbar auf der Bildung von **3** während der Verdampfung bzw. Ionisierung. Gleichartige Beobachtungen liegen zum Beispiel auch von Verdazyl-Radikalen vor.

Bei den 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinyl-Radikalen tragen viele Kopplungen zur Hyperfeinstruktur der ESR-Spektren bei und führen durch Überlagerung zu einer starken Linienverbreiterung. Deshalb ließen sich aus den schlecht aufgelösten ESR-Spek-

treten bisher nur die dominierenden Stickstoffkopplungskonstanten annähernd bestimmen und zuordnen [vgl. Tab. 1:  $a(N^1) \approx 7.45$ ,  $a(N^{2,4}) \approx 5.1$  G]<sup>4)</sup>. Aus der jetzt durchgeführten Deuterierung des N<sup>1</sup>-Phenylrestes und in 5,7- bzw. 6,8-Stellung resultiert, wie Abb. 1 zeigt, eine wesentlich bessere Auflösung. Die ESR-Spektren der Radikale **4c**, **h–l** (Tab. 1) liefern nicht nur die Kopplungen der 5,6,7,8-Protonen, deren Werte mit den aus der <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchung erhaltenen Daten<sup>4)</sup> gut übereinstimmen, sondern zeigen darüber hinaus auch unterschiedliche Kopplungen für N<sup>2</sup> und N<sup>4</sup>: 4.90 und 5.20 G. Aufgrund der <sup>15</sup>N-Markierungsergebnisse [ $a(^{15}\text{N}) = 1.40 a(^{14}\text{N})$ , **4f**, **l**] ist die größere der beiden Kopplungen N<sup>4</sup> zuzuordnen.



	R <sup>3</sup>	R	R <sup>1</sup>	<sup>15</sup> N		R <sup>3</sup>	R	R <sup>1</sup>	<sup>15</sup> N
<b>a</b> <sup>1-4)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	—		<b>g</b> <sup>4)</sup>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	D <sub>5</sub>	
<b>b</b> <sup>4)</sup>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	—	D <sub>5</sub>		<b>h</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	5,7-D <sub>2</sub>	D <sub>5</sub>	
<b>c</b>	C <sub>6</sub> D <sub>5</sub>	6,8-D <sub>2</sub>	D <sub>5</sub>		<b>i</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6,8-D <sub>2</sub>	D <sub>5</sub>	
<b>d</b> <sup>4)</sup>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	—	—		<b>k</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6,8-D <sub>2</sub>	D <sub>5</sub>	1- <sup>15</sup> N
<b>e</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>		<b>l</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6,8-D <sub>2</sub>	D <sub>5</sub>	4- <sup>15</sup> N
<b>f</b>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	D <sub>4</sub>	D <sub>5</sub>	2- <sup>15</sup> N	<b>m</b> <sup>4)</sup>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	6,8-D <sub>2</sub>	—	

Lösungen der Radikale **4a** und **d** in Trifluoressigsäure lieferten nicht aufgelöste ESR-Signale<sup>4)</sup>. Die jetzt hergestellten deuterierten Vertreter **4c**, **e**, **g** und **m**, in Trifluoressigsäure gelöst, ergeben ESR-Spektren vom Typ **5i** (vgl. Abb. 2, Tab. 2), deren Simulation drei verschiedene Stickstoffkopplungen [ $a(N^1) \approx 9.90$ ,  $a(N^2) \approx 2.45$ ,  $a(N^4) \approx 4.80$  G] und eine Protonenkopplung [ $a(H_{\text{NH}}) \approx 4.85$  G; H/D-Austausch in CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub>D] aufzeigt. Die Zuordnung der Stickstoffkopplungskonstanten folgt aus der jeweiligen <sup>15</sup>N-Markierung (**5f**, **k**, **l**). Bei mit **5** vergleichbaren Radikalkationen, wie zum Beispiel Diarylamin-<sup>6)</sup> oder 1,4-Dihydropyrazin-Radikalkationen<sup>7)</sup>, sind die Kopplungen des N–H-Fragments,  $a(\text{N})$  und  $a(H_{\text{NH}})$ , ungefähr gleich groß. Die Protonenkopplung von 4.85 G weist deshalb auf eine Protonierung in 4-Stellung hin. Das ESR-Spektrum von **5h** liefert zusätzlich die  $a(H^6)$ - und  $a(H^8)$ -Kopplungen. Damit ist vorläufig eine Grenze

der ESR-spektroskopischen Untersuchung dieser Radikalkationen erreicht. Versuche, mit Hilfe anderer spektroskopischer Methoden weiterzukommen, sind bisher fehlgeschlagen: ENDOR versagte wegen mangelnder Sättigung, NMR aufgrund zu niedriger Radikalkation-Konzentration.

Tab. 1. ESR-Kopplungskonstanten (Gauß) und  $g$ -Faktoren ( $\pm 0.0002$ ) der 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinyl-Radikale **4a**–**l** in Benzol

	$a(N^1)$	$a(N^2)$	$a(N^4)$	$a(H^5)^a)$	$a(H^6)^a)$	$a(H^7)^a)$	$a(H^8)^a)$	$g$
<b>a</b>	7.45	5.1	5.1					2.0033
<b>c</b>	7.55	4.95	5.05	1.35		1.85		2.0033
<b>d</b>	7.4	5.1	5.1					2.0033
<b>e</b>	7.45	5.0	5.1					2.0033
<b>f</b>	7.47	6.85 <sup>b)</sup>	5.20					2.0034
<b>h</b>	7.47	4.90	5.20		1.10		0.80	2.0033
<b>i</b>	7.47	4.90	5.20	1.38		1.87		2.0033
<b>k</b>	10.50 <sup>b)</sup>	4.90	5.20	1.38		1.87		2.0033
<b>l</b>	7.47	4.90	7.30 <sup>b)</sup>	1.38		1.87		2.0033

a) Zuordnung von jeweils  $H^5$  und  $H^7$  bzw.  $H^6$  und  $H^8$  aufgrund der NMR-Ergebnisse<sup>4)</sup>. –  
b)  $a(^{15}N)$ .

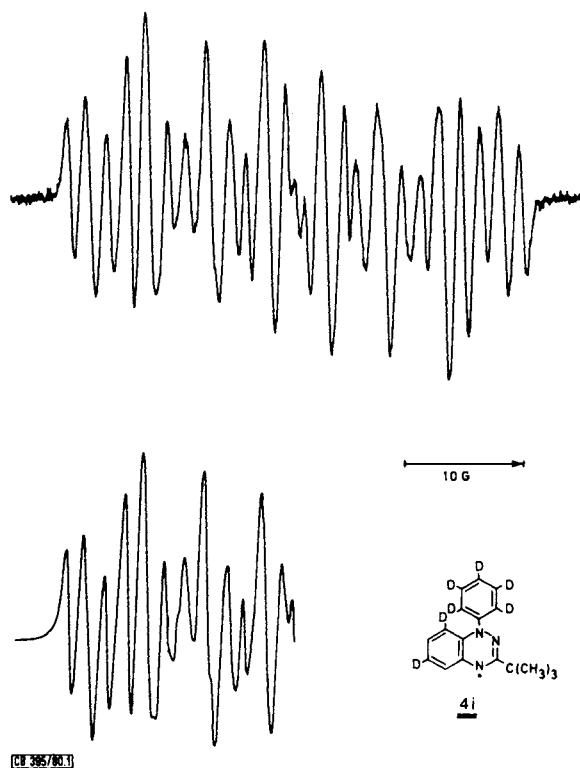


Abb. 1. ESR-Spektrum von **4i** in Benzol; darunter simuliert

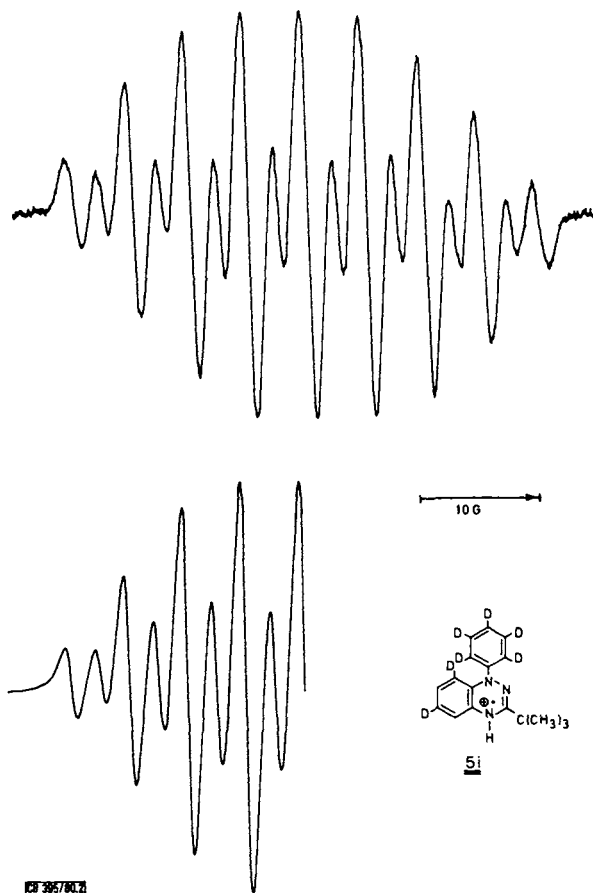
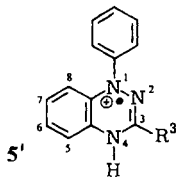


Abb. 2. ESR-Spektrum von **5i** in Trifluoressigsäure; darunter simuliert

Die größte Stickstoffkopplung der Radikalkationen **5** gehört wie bei den zugrundeliegenden Neutralradikalen **4** zum Stickstoffatom  $N^1$  und weist darauf hin, daß das Resonanzhybrid des Radikalkations **5** weitgehend durch die Grenzstruktur **5'** bestimmt wird. Mit diesem Bild stimmen auch die dominierenden  $H^6$ - und  $H^8$ -Kopplungen im an-kondensierten Ring, *ortho* und *para* zu  $N^1$ , überein.



ESR-spektroskopische Konzentrationsvergleiche von **4** und **5** machen wahrscheinlich, daß 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinyl-Radikale (**4**) in Trifluoressigsäure offenbar

Tab. 2. ESR-Kopplungskonstanten (Gauß) und  $g$ -Faktoren ( $\pm 0.0002$ ) der Radikalkationen **5b**–**m** in Trifluoressigsäure

	$a(N^1)$	$a(N^2)$	$a(N^4)$	$a(H^4)$	$a(H^{6,8})$	$g$
<b>b</b>	9.90	2.45	4.80	4.85	2.70; 1.50	2.0032
<b>c</b>	9.85	2.45	4.80	4.85		2.0032
<b>e</b>	9.80	2.40	4.85	4.90		2.0032
<b>f</b>	9.90	3.30 <sup>a)</sup>	4.80	4.80		2.0032
<b>g</b>	9.90	2.45	4.80	4.85		2.0032
<b>h<sup>b)</sup></b>	$\approx 9.95$	2.45	$\approx 4.70$	$\approx 5.20$	2.75; 1.35	2.0032
<b>i</b>	9.90	2.50	4.85	4.90		2.0032
<b>k</b>	14.10 <sup>a)</sup>	2.45	4.85	4.85		2.0032
<b>l</b>	9.90	2.50	6.60 <sup>a)</sup>	5.10		2.0032
<b>m</b>	9.90	2.45	4.85	4.85		2.0032

a)  $a(^{15}\text{N})$ . – b) Die Simulation mit den angegebenen Daten zeigt für die Außenteile des ESR-Spektrums [ $a(H^{6,8}) = 2.75; 1.35$  und  $a(N^2) = 2.45$  G] eine sehr gute Übereinstimmung, im Zentralteil ergeben sich jedoch deutliche Abweichungen. Wegen Überlagerung ließen sich die großen Kopplungskonstanten nicht mit ausreichender Genauigkeit bestimmen.

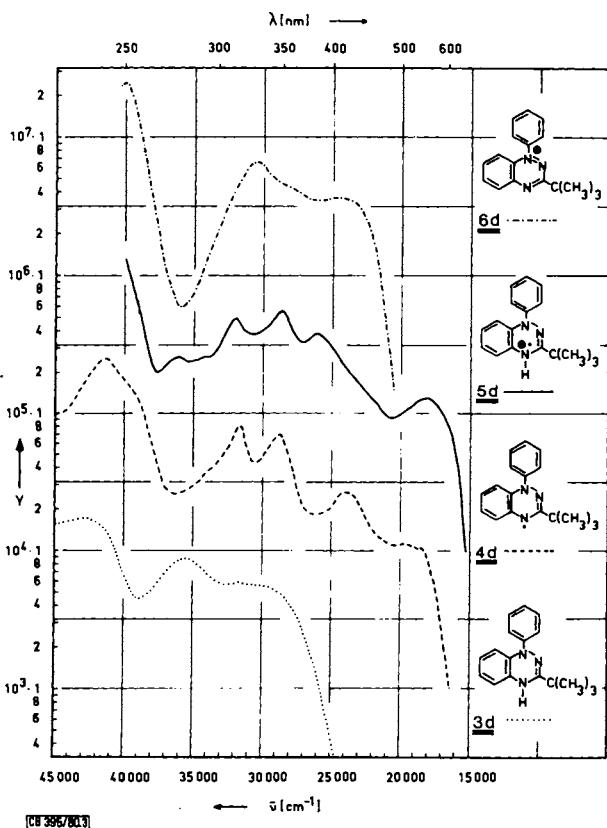


Abb. 3. Elektronenspektren: **3d** in Methanol  $\cdots\cdots$ ,  $y = \epsilon$ ; **4d** in Methanol  $\cdots\cdots$ ,  $y = \epsilon \cdot 10^{-1}$ ; **5d** in Trifluoressigsäure  $\text{—}$ ,  $y = \epsilon \cdot 10^{-2}$ ; **6d**-ClO<sub>4</sub> in Ameisensäure  $\text{---}$ ,  $y = \epsilon \cdot 10^{-3}$

vollständig protoniert werden. Eine in untergeordnetem Maße stattfindende konkurrierende Disproportionierung von **4** in Leukoverbindung **3** und Benzotriazinium-Ion **6** läßt sich jedoch auf diese Weise schwer ausschließen. Zur Kontrolle der Protonierung wurden deshalb die Elektronenspektren der Reihe **d** verglichen. Wie Abb. 3 zeigt, lassen sich im Elektronenspektrum von **4d** in Trifluoressigsäure ( $\cong$  **5d**) keine Andeutungen der für die Elektronenspektren von **3d** bzw. **6d** charakteristischen Absorptionsmaxima auffinden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Elektronenspektren: Cary 14. – ESR-Spektren: Varian V-4500 (AEG-Kernresonanz-Magnetfeldmesser). – Massenspektren: Du Pont 21-492.

Die zur Radikaldarstellung erforderlichen partiell deuterierten bzw.  $^{15}\text{N}$ -markierten Ausgangsverbindungen, Imidoylchlorid und Phenylhydrazin, wurden analog Lit.<sup>4,8,9</sup> aus den jeweils entsprechend substituierten Anilinen erhalten:  $[\text{D}_5]\text{Anilin}$  (Merck, Sharp & Dohme),  $[\text{3,5-D}_2]\text{Anilin}^{10}$ ,  $[\text{15N}][\text{2,3,4,5,6-D}_5]\text{Anilin}$  durch  $\text{H}^{15}\text{NO}_3$ -Nitrierung von  $[\text{D}_6]\text{Benzol}$  und Hydrierung (Pd/C),  $[\text{15N}][\text{3,5-D}_2]\text{Anilin}$  ( $\text{H}_2\text{O}$ -Austausch<sup>10</sup>),  $[\text{2,4,6-D}_3]\text{Anilin}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch analog Lit.<sup>10</sup>).

### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinyl-Radikale **4c**–**1**

**Amidrazone 1c**–**1<sup>8</sup>**: Die Lösung von 6.2 mmol Imidoylchlorid  $\text{R}^3\text{C}(=\text{NR})\text{Cl}$  in 15 ml Benzin (Sdp. 60–95°C) wurde bei Raumtemp. unter Rühren zur Suspension von 9.3 mmol Phenylhydrazin und 2 g pulverisiertem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  in 15 ml Benzin getropft, wobei ein farbloser Niederschlag ausfiel. Anschließend rührte man noch 30 min und saugte dann diesen Niederschlag ab. Das rote Filtrat wurde i. Vak. abgedampft (Rückstand A) und der weiße Niederschlag mit warmer 2 N HCl extrahiert. Die saure Lösung neutralisierte man mit konz. Ammoniak. Das dabei ausfallende rohe Amidrazon wurde abgetrennt, mit dem Rückstand A vereinigt und ungereinigt weiterverarbeitet.

**Diazene 2c**–**1**: Die Lösung des rötlich gefärbten, rohen Amidrazons **1** in 25 ml Ethanol wurde nach Zusatz von 3.0 g Quecksilberoxid unter Rühren auf ca. 80°C erhitzt. Die Dehydrierung (15–30 min) wurde DC-chromatographisch ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Toluol}$ ) verfolgt und durch Filtrieren der heißen Mischung abgebrochen, sobald das Ausgangsmaterial weitgehend umgesetzt war. Abdampfen des Filtrates i. Vak. lieferte die rote Azoverbindung **2**, die ohne Reinigung weiter umgesetzt wurde.

**1,4-Dihydro-1,2,4-benzotriazinyl-Radikale 4c**–**1**: Die Lösung der rohen Azoverbindung **2** in 25 ml Dimethylsulfoxid wurde kurz auf 150°C erhitzt, abgekühlt und zwischen Benzol und Wasser aufgetrennt. Die Benzolphase wurde mehrmals mit Wasser gewaschen, getrocknet ( $\text{MgSO}_4$ ) und i. Vak. abgedampft. Man erhielt einen braunen Rückstand (fest oder ölig), der in 15 ml Ethanol gelöst und nach Zusatz von 1.0 g Quecksilberoxid unter Rühren bei 30–40°C vollständig zum Radikal **4** dehydriert wurde (DC-Kontrolle). Nach Abfiltrieren des anorganischen Materials wurde die Lösung i. Vak. abgedampft und das zurückbleibende braune Öl chromatographiert ( $\text{Al}_2\text{O}_3$  Brockmann, 30 × 2.5 cm, Benzol). Der Abdampfrückstand der reinen Radikalfraktion lieferte aus Methanol bzw. Methanol/Wasser für 3-Phenylderivate glänzende, schwarzbraune Kristalle, für 3-*tert*-Butylderivate dunkelrote Nadeln. Schmelzpunkte, analytische Daten und Ausbeuten sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Tab. 3. Schmelzpunkte, Ausbeuten, Analysen und massenspektroskopische Daten der dargestellten Radikale 4

	-1,2,4-benzotriazinyl	Schmp. °C % Ausb.	Summenformel (Molmasse)	C	Analyse H + D	N + <sup>15</sup> N	Massenspektrum m/e (%)
<b>4c</b>	1,4-Dihydro-1,3-di-[D <sub>3</sub> ]phenyl- [6,8-D <sub>2</sub> ]	107 – 109 20.8	C <sub>19</sub> H <sub>3</sub> D <sub>12</sub> N <sub>3</sub> (296.4)	Ber. 76.99 Gef. 76.94	8.83 8.87	14.18 14.09	298 (25), 297 (100), 296 (M <sup>+</sup> , 90)
<b>4e</b>	3- <i>tert</i> -Butyl-1,4-dihydro-1- [D <sub>5</sub> ]phenyl-[5,6,7,8-D <sub>4</sub> ]	100 – 102 6.3	C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> D <sub>9</sub> N <sub>3</sub> (273.4)	Ber. 74.68 Gef. 75.37	9.95 9.98	15.37 15.50	275 (28), 274 (100), 273 (M <sup>+</sup> , 90)
<b>4f</b>	3- <i>tert</i> -Butyl-1,4-dihydro-1- [D <sub>5</sub> ]phenyl-[5,6,7,8-D <sub>4</sub> ][2- <sup>15</sup> N]	103 – 104 14.7	C <sub>17</sub> H <sub>9</sub> D <sub>9</sub> N <sub>2</sub> <sup>15</sup> N (274.4)	Ber. 74.41 Gef. 74.87	9.92 9.63	15.68 15.44	275 (100), 274 (M <sup>+</sup> , 52)
<b>4h</b>	3- <i>tert</i> -Butyl-1,4-dihydro-1- [D <sub>5</sub> ]phenyl-[5,7-D <sub>2</sub> ]	96 – 99 1.3	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> D <sub>7</sub> N <sub>3</sub> (271.4)	Ber. 75.24 Gef. 75.10	9.28 9.31	15.48 15.49	273 (8), 272 (37), 271 (M <sup>+</sup> , 100)
<b>4i</b>	3- <i>tert</i> -Butyl-1,4-dihydro-1- [D <sub>5</sub> ]phenyl-[6,8-D <sub>2</sub> ]	105 – 108 14.4	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> D <sub>7</sub> N <sub>3</sub> (271.4)	Ber. 75.24 Gef. 75.34	9.28 9.16	15.48 15.49	273 (11), 272 (42), 271 (M <sup>+</sup> , 100)
<b>4k</b>	3- <i>tert</i> -Butyl-1,4-dihydro-1- [D <sub>5</sub> ]phenyl-[6,8-D <sub>2</sub> ][1- <sup>15</sup> N]	100 – 103 1.1	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> D <sub>7</sub> N <sub>2</sub> <sup>15</sup> N (272.4)	Ber. 74.96 Gef. 75.08	9.25 9.12	15.79 15.59	274 (20), 273 (95), 272 (M <sup>+</sup> , 100)
<b>4l</b>	3- <i>tert</i> -Butyl-1,4-dihydro-1- [D <sub>5</sub> ]phenyl-[6,8-D <sub>2</sub> ][4- <sup>15</sup> N]	95 – 98 11.0	C <sub>17</sub> H <sub>11</sub> D <sub>7</sub> N <sub>2</sub> <sup>15</sup> N (272.4)	Ber. 74.96 Gef. 74.50	9.25 9.17	15.79 15.70	273 (100), 272 (M <sup>+</sup> , 65)

**3-tert-Butyl-1,4-dihydro-1-phenyl-1,2,4-benzotriazin (3d)**: Die Lösung von 250 mg **4d** in 8 ml Methanol wurde unter Umschütteln mit 3 ml Phenylhydrazin versetzt. Unter Gasentwicklung färbte sich die anfangs dunkelrote Lösung rasch hellgelb. Durch Zugabe von Wasser wurde das Produkt ausgefällt und aus Methanol/Wasser mit Phenylhydrazin-Zusatz umkristallisiert: 90 mg (36%) blaßgelbe Kristalle vom Schmp. 121 – 123 °C (Zers.), die sich an der Luft rasch braun färben.

$C_{17}H_{19}N_3$  (265.4) Ber. C 76.95 H 7.22 N 15.84 Gef. C 77.06 H 7.15 N 15.80

**Elektronenspektren: 3d** (Methanol, mit Wasserstoff in Gegenwart von Palladium gespült):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 233 (4.23), 282 (3.94), 315 nm (3.75). – **4d<sup>4</sup>** (Methanol):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 241 (4.40), 315 (3.91), 348 (3.85), 419 (3.43), 508 (3.05), 521 s (3.04), 542 nms (3.02). – **5d** (Trifluoressigsäure):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 270 s (3.33), 277 (3.39), 293 (3.41), 312 (3.69), 347 (3.72), 383 (3.58), 550 nm (3.13). – **6d<sup>4</sup>** (Ameisensäure):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 248 (4.40), 327 (3.82), 350 s (3.65), 405 nm (3.56). – **5a** (Trifluoressigsäure):  $\lambda_{\max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 304 s (3.85), 322 s (3.76), 333 s (3.73), 360 (3.63), 440 (3.76), 555 nm (3.21).

- 
- <sup>1)</sup> H. M. Blatter und H. Lukaszewski, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 2701; *CIBA Corp.* (Erf. H. M. Blatter), US-Pat. 3 423 409 (21. Jan. 1969) [*Chem. Abstr.* **70**, 68 435 w (1969)].  
<sup>2)</sup> R. Huisgen und J. Wulff, *Chem. Ber.* **102**, 1848 (1969).  
<sup>3)</sup> T. L. Gilchrist, C. J. Harris und C. W. Rees, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1974**, 485.  
<sup>4)</sup> F. A. Neugebauer und I. Umminger, *Chem. Ber.* **113**, 1205 (1980).  
<sup>5)</sup> R. Kuhn und H. Trischmann, *Monatsh. Chem.* **95**, 457 (1964); R. Kuhn, F. A. Neugebauer und H. Trischmann, *Angew. Chem.* **76**, 230 (1964); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **3**, 232 (1964).  
<sup>6)</sup> F. A. Neugebauer, S. Bamberger und W. R. Groh, *Chem. Ber.* **108**, 2406 (1975).  
<sup>7)</sup> M. R. Das und G. K. Fraenkel, *J. Chem. Phys.* **42**, 792 (1965).  
<sup>8)</sup> H. v. Pechmann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **28**, 2362 (1895).  
<sup>9)</sup> H. Brunner, K. H. Hausser und F. A. Neugebauer, *Tetrahedron* **27**, 3611 (1971).  
<sup>10)</sup> C. G. Swain, J. E. Sheats, D. G. Gorenstein und K. G. Harbison, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 791 (1975).

[395/80]