

Metallhydrazide, XIX¹⁾

Addition bis(diethylaluminio)substituierter Amidrazone und Carbohydrazide an Nitrile

Thomas Kauffmann*, Laszlo Bán und Dieter Kuhlmann

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 10. März 1981

Amidrazone und Carbohydrazide reagieren mit zwei Äquivalenten Triethylaluminium zu Bis(diethylaluminio)-Derivaten **1** bzw. **7**, die sich anders als die entsprechenden Mono(diethylaluminio)-Derivate oder Dinatriumsalze glatt an Nitrile addieren. Man erhält *N*¹-(Aminomethylen)amidrazone (**4**; 81 – 95%) bzw. *N*¹-Acylamidrazone (**8** und **9**; 56 – 85%).

Metal Hydrazides, XIX¹⁾

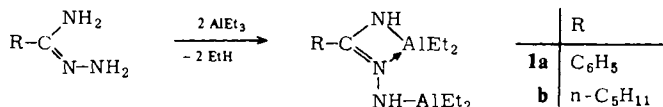
Addition of Bis(diethylaluminio)-substituted Amidrazones and Carbohydrazides to Nitriles

Amidrazones and carbohydrazides react with two equivalents of triethylaluminium to give bis(diethylaluminio) derivatives **1** and **7**, respectively. In contrast to the corresponding mono(diethylaluminio) derivatives or disodium salts, these are capable of addition to nitriles with formation of *N*¹-(aminomethylene)amidrazones (**4**; 81 – 95%) or *N*¹-acylamidrazones (**8** and **9**; 56 – 85%), respectively.

Während sich Natriumhydrazid und dessen Methyl-derivate glatt an Nitrile addieren²⁾, blieben entsprechende Umsetzungen mit mono- oder dinatriumsubstituierten Amidrazonen oder Carbohydraziden erfolglos. Dagegen bewährte sich die Aktivierung dieser Verbindungen durch Einführung von zwei Diethylaluminio-Gruppen³⁾. Wir berichten über diese Möglichkeit jetzt ausführlich⁴⁾.

A) Aktivierte Amidrazone⁴⁾

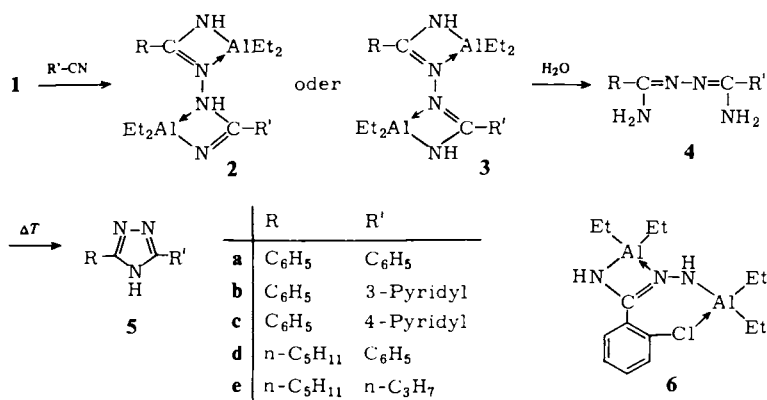
Setzt man Amidrazone mit zwei Moläquivalenten Triethylaluminium um, so bilden sich unter Abspaltung von zwei Moläquivalenten Ethan (Tab. 1) in Benzol oder *n*-Pentan gut lösliche Bis(diethylaluminio)amidrazone, für deren hypothetische Monomere die Konstitution **1** anzunehmen ist.



Chem. Ber. 114 (1981)

Die Verbindungen sind im Gegensatz zum Triethylaluminium nicht selbstentzündlich. Der kryoskopischen Molmassebestimmung zufolge liegt das Bis(diethylaluminio)-Derivat des Benzamidrazons (**1a**) in Benzol als Tetrameres (ber. 1214, gef. 1220 ± 50), das des Hexanamidrazons (**1b**) dagegen als Octameres (ber. 2319, gef. 2350 ± 50) vor. Der Assoziationsgrad ist also vom Kohlenwasserstoffrest abhängig, wie es bekanntlich auch bei Organolithiumverbindungen der Fall ist.

Die Bis(diethylaluminio)amidrazone **1** bilden in Benzol bei $70-80^\circ\text{C}$ mit aromatischen oder aliphatischen Nitrilen Addukte der vermutlichen Konstitution **2** oder **3**, aus denen bei der Hydrolyse mit Wasser in guter Ausbeute symmetrisch oder unsymmetrisch substituierte N^1 -(Aminomethylen)amidrazone (**4**) entstehen. Die symmetrisch substituierte Verbindung **4a** war bereits beschrieben⁵⁾. Die Konstitution der bislang unbekanntenen unsymmetrisch substituierten Produkte geht u.a. daraus hervor, daß sie analog den aus Amidrazonen und Iminoethern dargestellten symmetrisch substituierten N^1 -(Aminomethylen)amidrazonen⁵⁾ beim Erwärmen auf $200-250^\circ\text{C}$ unter Ammoniak-Entwicklung in 90–95proz. Ausbeute zu 3,5-disubstituierten 4*H*-1,2,4-Triazolen (**5**) cyclisiert werden.

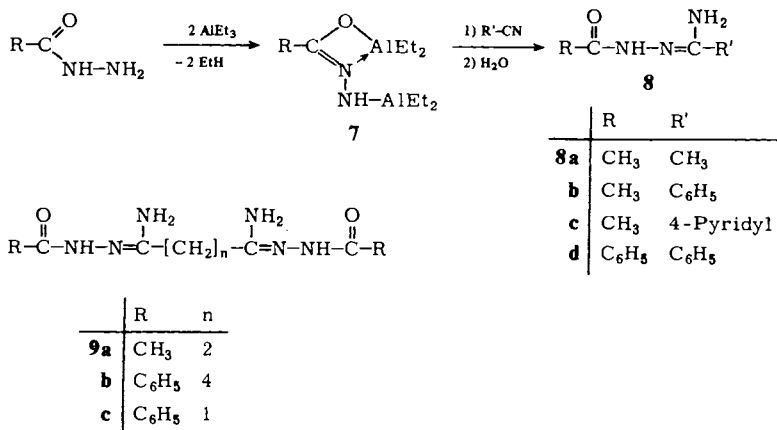


2-Chlor- N^1,N^3 -bis(diethylaluminio)benzamidrazon addierte sich im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen **1** nicht an Nitrile. Dies deutet auf eine stabilisierende koordinative Bindung zwischen dem Chloratom und dem peripher gebundenen Aluminiumatom gemäß **6** hin. Es ist kaum zweifelhaft, daß bei den übrigen Verbindungen **1** dieses Aluminiumatom, dessen vierte Koordinationsstelle in den Assoziaten von **1** relativ schwach abgesättigt sein dürfte, die Reaktion mit Nitrilen einleitet, indem es eine koordinative Bindung zum Nitrilstickstoff ausbildet.

B) Aktivierte Carbohydrazide⁶⁾

Entsprechend den Amidrazonen reagieren Carbohydrazide mit zwei Moläquivalenten Triethylaluminium zu Bis(diethylaluminio)carbohydraziden, für deren hypothetische Monomere die zu **1** analoge Konstitution **7** anzunehmen ist. Die Umsetzung von **7** mit Nitrilen und Dinitrilen in Benzol bei $70-80^\circ\text{C}$ lieferte die N^1 -Acylamidrazone **8**

bzw. **9**. Die *N*¹-Acylamidrazon-Struktur ist gesichert durch Identifizierung (Misch-Schmp., IR) mit authentischen Vergleichssubstanzen⁷⁾ in zwei Fällen sowie durch Elementaranalysen und die Cyclisierung zu literaturbekannten 3,5-disubstituierten 4*H*-1,2,4-Triazolen.



Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Korrigiert. – Alle Arbeiten mit Triethylaluminium wurden unter N₂ in trockenen N₂-gesättigten Lösungsmitteln vorgenommen. – Im Zeitraum (1965–1967), in dem die nachstehend beschriebenen Versuche durchgeführt wurden, standen uns ein Massen- und NMR-Spektrometer nicht zur Verfügung. IR: Perkin-Elmer Infracord 137.

1) *N*¹,*N*³-Bis(diethylaluminium)benzamidrazon (**1a**): In der beschriebenen Apparatur⁸⁾ wurde die Suspension von 3.38 g (25 mmol) Benzamidrazon in 50 ml trockenem Benzol unter Rühren mit 5.79 g (50 mmol) Triethylaluminium (Fa. Schering AG, Bergkamen, Gehalt 95%) tropfenweise versetzt. Durch Kühlen mit Eis-Kochsalz-Mischung und langsames Zutropfen (innerhalb 30 min) wurde die Temp. unterhalb 5 °C gehalten. Die unter Ethan-Entwicklung (Tab. 1) erhaltene klare gelbe Lösung wurde kurz auf 80 °C aufgeheizt, wobei noch etwas Ethan entwickelt wurde. Die abgekühlte Lösung wurde durch eine Fritte G 3 filtriert und i. Vak. weitgehend von Benzol befreit, wobei zuletzt 1 h bei 100 °C/10⁻³ Torr belassen wurde. Zur Entfernung des fest haftenden restlichen Benzols wurde in 100 ml n-Pentan gelöst und dann wie zuvor das Lösungsmittel abgezogen; dieser Prozeß wurde noch zweimal wiederholt. Die Substanz fiel als gelbe amorphe Masse an, die sich im abgeschmolzenen Schmelzpunktröhrchen ab 280 °C zersetzte. Umkristallisierungsversuche mit n-Pentan als Lösungsmittel führten nicht zu Kristallen. Nach den Analysenwerten und der entwickelten Ethan-Menge (Tab. 1) handelt es sich um **1a**. Ausb. 90%. Die in Benzol oder n-Pentan sehr gut lösliche Substanz entzündet sich an der Luft nicht. Die Hydrolyse durch Luftfeuchtigkeit verläuft langsam, im Gegensatz zur Hydrolyse beim Einwerfen der Substanz in Wasser.

C₁₅H₂₇Al₂N₃ (303.4) Ber. Al 17.79 Gef. Al 18.60

Molmasse: Bei Einwaage von 1.475 g Substanz in 17.576 g Benzol unter Stickstoff gefundene Gefrierpunktserniedrigung: 0.440, 0.428 und 0.447 °C.

Tetrameres von **1a**: Ber. 1213.6, gef. 1220 ± 50.

2) *N*¹,*N*³-Bis(diethylaluminio)hexanamidrazon (**1b**): Bei der Darstellung analog 1) erhielt man 7.11 g (97%) farblose glasartige Substanz, die sich im geschlossenen Schmelzpunktröhrchen ab 300 °C zersetzte. $C_{14}H_{33}Al_2N_3$ (297.4) Ber. Al 18.14 Gef. Al 19.70

Molmasse: Bei Einwaage von 1.224 g Substanz in 17.576 g Benzol unter Stickstoff gefundene Gefrierpunktserniedrigung: 0.150, 0.154, 0.151 und 0.155 °C.

Octamerer von **1b**: Ber. 2319.2, gef. 2350 ± 50.

3) *Bestimmung des entwickelten Ethans*: Bei der Darstellung der Bis(diethylaluminio)amidrazone war die Apparatur in einigen Fällen unter Zwischenschaltung einer Ausfrierfalle (Methanol/Trockeneis) mit einer Mariotteschen Flasche verbunden, die als Sperrflüssigkeit eine Lösung aus 1000 g Na_2SO_4 und 200 ml H_2SO_4 in 4000 ml Wasser enthielt. Bei 25 °C lösen sich in 1000 ml dieser Sperrflüssigkeit 8.9 ml Ethan⁹⁾. Die aus der Flasche abgelassene Flüssigkeit wurde auf Normalbedingungen umgerechnet. Beim Erwärmen auf 80 °C wurde nur noch wenig Ethan entwickelt; der Dampfdruck des Benzols, der sich bei dieser Temp. störend bemerkbar macht, wurde durch einen im Blindversuch ermittelten Korrekturwert berücksichtigt. Die ermittelten Ethan-Mengen sind in Tab. 1 angegeben.

Tab. 1. In Freiheit gesetzte Ethan-Menge bei der Umsetzung von Amidrazonen mit Triethylaluminium im Molverhältnis 1:2

	Moläquivalente Ethan		Gesamt
	bei 5 °C	beim Erwärmen auf 80 °C	
Benzamidrazon	1.86	0.11	1.97
2-Chlorbenzamidrazon ⁶⁾	1.81	0.08	1.89
Hexanamidrazon	1.91	0.13	2.04

4) *N*¹-(*α*-Aminobenzyliden)benzamidrazon (**4a**): In der beschriebenen Apparatur⁸⁾ wurden 13.52 g (100 mmol) Benzamidrazon in 200 ml trockenem Benzol unter Stickstoff vorgelegt und unter Rühren innerhalb 30 min bei 5 °C mit 23.18 g (200 mmol) Triethylaluminium versetzt. Unter Ethan-Entwicklung (Tab. 1) bildete sich eine hellgelbe klare Lösung, die durch Abdestillieren des Benzols bei Normaldruck auf ca. 50 ml eingengt wurde. Der erhaltenen gelben Lösung ließ man innerhalb 1 min 20.61 g (200 mmol) trockenes Benzonnitril zutropfen (Temperaturerhöhung auf 90 °C). Nach 24 h Rühren bei 85 °C wurde die braune Lösung unter Eiskühlung mit 40 ml absol. Ethanol protolysiert. Durch Abnutschen (Fritte G 3) der gelben Kristalle unter Stickstoff und Waschen mit viel Petrolether (Sdp. 40–60 °C) wurden 15.45 g **4a** mit Schmp. 200–201 °C erhalten. Das Filtrat wurde mit 80 ml Wasser hydrolysiert und das ausgefallene Aluminiumhydroxid mehrfach mit heißem Ethanol bis zur völligen Entfärbung ausgeschüttelt. Die mit Kaliumcarbonat getrockneten vereinigten organischen Phasen wurden im Rotationsverdampfer eingedampft. Aus dem erhaltenen dunkelbraunen Sirup (11.2 g) kristallisierte auf Ethanol-Zusatz eine weitere Fraktion **4a**. Umkristallisation der vereinigten Fraktionen aus Ethanol ergab insgesamt 22.61 g (95%) Kristalle mit Schmp. 200–201 °C (Lit.⁵⁾ 203 °C). Identifizierung durch Misch.-Schmp. und IR-Vergleich mit authentischer Vergleichssubstanz⁵⁾.

5) *N*¹-(*α*-Aminobenzyliden)-3-pyridincarboxamidrazon (**4b**): Die analog 4) aus 13.52 g (100 mmol) Benzamidrazon erhaltene Lösung von **1a**, wurde mit 20.78 g (200 mmol) festem 3-Pyridincarbonitril versetzt (Braunfärbung). Nach 24 h Rühren bei 85 °C wurde analog 4) aufgearbeitet. Man erhielt insgesamt 21.03 g (88%) **4b** mit Schmp. 186 °C (aus Ethanol).

$C_{13}H_{13}N_5$ (239.3) Ber. C 65.26 H 5.47 N 29.27 Gef. C 65.88 H 5.56 N 28.45

Zur Überführung in *3-Phenyl-5-(3-pyridyl)-4H-1,2,4-triazol* (**5b**) wurden 1.01 g (4.2 mmol) **4b** im offenen Kolben bis zum Abklingen der Ammoniakentwicklung auf ca. 200°C erhitzt. Aus dem erhaltenen Kristallkuchen gewann man durch Umkristallisieren 0.89 g (95%) farblose Kristalle mit Schmp. 211°C (aus Ethanol).

$C_{13}H_{10}N_4$ (222.3) Ber. C 70.25 H 4.54 N 25.21 Gef. C 70.29 H 4.53 N 24.94

6) *N'-(α -Aminobenzyliden)-4-pyridincarboxamidrazon* (**4c**): Einwaagen, Reaktionsbedingungen und Aufarbeitung analog 4). Aus 20.78 g (200 mmol) 4-Pyridincarbonitril wurden 21.76 g (91%) **4c** mit Schmp. 207°C (aus Ethanol) erhalten.

$C_{13}H_{13}N_5$ (239.3) Ber. C 65.26 H 5.47 N 29.27 Gef. C 65.37 H 5.64 N 27.80

Zur Überführung in *3-Phenyl-5-(4-pyridyl)-4H-1,2,4-triazol* (**5c**) wurden 0.98 g (4.2 mmol) **4c** auf 250°C erhitzt. Ausb. 0.86 g (93%) farblose Kristalle mit Schmp. 244°C (aus Ethanol).

$C_{13}H_{10}N_4$ (222.3) Ber. C 70.25 H 4.54 N 25.21 Gef. C 70.32 H 4.41 N 25.06

7) *N'-(1-Aminohexyliden)benzamidrazon* (**4d**): 6.46 g (50 mmol) Hexanamidrazon (Darstellung nach 16)) wurden analog 4) mit 2 Moläquiv. Triethylaluminium und dann mit 10.30 g (100 mmol) Benzonitril umgesetzt. Nach 24 h Rühren bei 85°C wurde die hellbraune Lösung mit 40 ml Wasser hydrolysiert, das ausgefallene Aluminiumhydroxid mit heißem Ethanol gewaschen und die vereinigten getrockneten organischen Phasen i. Vak. eingengt. Aus der ethanolschen Lösung des sirupösen Rückstandes (13.62 g) fielen auf n-Hexan-Zusatz farblose Kristallplättchen aus. Zweimaliges Umkristallisieren ergab 10.10 g (87%) **4d** mit Schmp. 95°C (aus n-Hexan).

$C_{13}H_{20}N_4$ (232.3) Ber. C 67.21 H 8.68 N 24.11 Gef. C 67.92 H 8.73 N 23.41

Daraus analog 5) erhaltens *3-Pentyl-5-phenyl-4H-1,2,4-triazol* (**5d**) (88%) mit Schmp. 84°C (aus Ethanol).

$C_{13}H_{17}N_3$ (215.3) Ber. C 72.52 H 7.96 N 19.52 Gef. C 72.65 H 7.97 N 19.44

8) *N'-(1-Aminobutyliden)hexanamidrazon* (**4e**): 6.96 g (100 mmol) n-Butyronitril wurden analog 7) umgesetzt. Nach analoger Aufarbeitung verblieb ein gelber Sirup, der in der Kälte durchkristallisierte. Ausb. 8.02 g (81%) **4e** mit Schmp. 28–29°C. Umkristallisierungsversuche lieferten stets ein Öl.

$C_{10}H_{22}N_4$ (198.3) Ber. C 60.57 H 11.18 N 28.25 Gef. C 60.01 H 10.70 N 26.05

Durch Erhitzen von 0.99 g (50 mmol) **4e** analog 5) und anschließende Destillation entstanden als hellgelbes Öl mit Sdp. 160–165°C 0.32 g (35%) *3-Pentyl-5-propyl-4H-1,2,4-triazol* (**5e**).

$C_{10}H_{19}N_3$ (181.3) Ber. C 66.26 H 10.56 N 23.18 Gef. C 66.40 H 10.36 N 22.96

9) *N'-Acetylacetamidrazon* (**8a**): Durch Umsetzung von 2.05 g (50 mmol) Acetonitril analog 10) erhielt man 4.31 g (75%) **8a** mit Schmp. 172°C (Zers.) (Lit.⁷⁾ 175–176°C). Konstitutionsbeweisend war die Überführung analog 10) in *3,5-Dimethyl-4H-1,2,4-triazol* (85%; Schmp. 143°C, Lit.¹⁰⁾ 142°C).

10) *N'-Acetylbenzamidrazon* (**8b**): 3.70 g (50 mmol) Acetylhydrazid wurden in 60 ml absol. Benzol bei Raumtemp. innerhalb 20 min mit 12.56 g (110 mmol) Triethylaluminium versetzt. Dann ließ man 7.72 g (75 mmol) Benzonitril in 10 ml Benzol innerhalb von 10 min zutropfen und erwärmte schließlich 6 h auf 85°C. Nach Zusatz von 30 ml Wasser unter Eiskühlung wurde das ausgefallene Aluminiumhydroxid abgesaugt und fünfmal mit je 25 ml Methanol ausgekocht. Die wäßrige Phase wurde im Rotationsverdampfer eingedampft, der feste, farblose Rückstand aus Ethanol umkristallisiert und das Kristallisat (Schmp. 152°C) mit den methanolschen Auszügen vereinigt. Beim Abkühlen wurden 6.47 g (73%) praktisch reines **8b** erhalten. Nach Umkristallisation aus Ethanol war der Schmp. konstant 163°C (Zers.; Lit.⁷⁾ 172–173°C).

$C_9H_{11}N_3O$ (177.2) Ber. C 61.00 H 6.26 N 23.71 Gef. C 60.82 H 6.35 N 23.86

Zur Überführung in *3-Methyl-5-phenyl-4H-1,2,4-triazol* wurden 0.5 g **8b** 10 min auf 170 °C erhitzt. Umkristallisieren aus Essigester ergab 0.43 g (96%) Kristalle mit Schmp. 166 °C (Lit.¹¹⁾ 164.5 °C).

11) *N*¹-*Acetyl-4-pyridincarboxamidrazon* (**8c**): Es wurde analog 10) umgesetzt und aufgearbeitet. Aus 10.41 g (100 mmol) 4-Pyridincarboxitril erhielt man 6.27 g (70%) **8c** mit Schmp. 200 °C (Zers.) (aus Ethanol).

$C_8H_{10}N_4O$ (178.2) Ber. C 53.92 H 5.66 N 31.44 Gef. C 53.92 H 5.65 N 31.31

Konstitutionsbeweisend war die praktisch quantitative Überführung in *3-Methyl-5-(4-pyridyl)-4H-1,2,4-triazol* (Schmp. 211 °C, Lit.⁷⁾ 208 °C) analog 10).

12) *N*¹-*Benzoylbenzamidrazon* (**8d**): Aus 4.08 g (30 mmol) Benzhydrazid, 7.53 g (66 mmol) Triethylaluminium und 1.55 g (15 mmol) Benzonitril wurden analog 10) 2.55 g (71%) **8d** (Schmp. 180 °C; Lit.⁷⁾ 183 – 184 °C) erhalten.

13) *N*¹,*N*¹-*Diacetylbernsteinsäurediamidrazon* (**9a**): Die Umsetzung von 4.44 g (60 mmol) Acetylhydrazid analog 10) mit 14.84 g (130 mmol) Triethylaluminium und 1.60 g (20 mmol) Bernsteinsäuredinitril in 50 ml Benzol ergab 2.90 g (64%) **9a** mit Schmp. 200 °C (Zers.; aus Ethanol).

$C_8H_{16}N_8O_2$ (228.3) Ber. C 42.10 H 7.06 N 36.82 Gef. C 41.89 H 6.84 N 36.77

14) *N*¹,*N*¹-*Dibenzoyladipinsäurediamidrazon* (**9b**): Aus 10.21 g (75 mmol) Benzhydrazid, 18.84 g (165 mmol) Triethylaluminium und 2.70 g (25 mmol) Adipinsäuredinitril wurden analog 10) 6.06 g (64%) **9b** mit Schmp. 185 °C (Zers.; aus Ethanol) erhalten.

$C_{20}H_{24}N_6O_2$ (380.5) Ber. C 63.14 H 6.36 N 22.09 Gef. C 62.94 H 6.31 N 21.48

15) *N*¹,*N*¹-*Dibenzoylmalonodiamidrazon* (**9c**): 10.21 g (75 mmol) Benzhydrazid, 18.84 g (165 mmol) Triethylaluminium und 1.65 g (25 mmol) Malonodinitril wurden analog 10) umgesetzt. Abweichend von 10) wurde das Aluminiumhydroxid viermal mit je 50 ml Wasser ausgekocht, da Methanol nur wenig organisches Produkt herauslöste. Es wurden 4.74 g (56%) **9c** mit Schmp. 167 °C (Zers.; aus Methanol/Wasser, 1 : 1) erhalten.

$C_{17}H_{16}N_6O_2$ (336.4) Ber. C 60.70 H 4.80 N 24.99 O 9.51
Gef. C 61.79 H 5.48 N 23.35 O 9.60

16) *Hexanamidrazon-Synthese*: Wie beschrieben⁸⁾ wurden 5.84 g (150 mmol) Natriumamid mit 9.61 g (300 mmol) Hydrazin in Ether unter Stickstoff zu einer Natriumhydrazid-Suspension (Explosionsgefährlich!; Schutzschild erforderlich!) umgesetzt. Man ließ eine etherische Lösung von 4.86 g (50 mmol) Hexannitril in Ether bei 0 °C zutropfen. Nach 3 h Rühren bei 0 °C wurde mit 20 ml Wasser unter Eiskühlung hydrolysiert, mit Ether extrahiert, die Etherphase mit Wasser hydrazinfrei gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und i. Vak. auf 50 ml eingengt. Der entstandene Niederschlag wurde abgesaugt und mit Petrolether (Sdp. 40 – 60 °C) mehrmals gewaschen. Es wurden 5.42 g (95%) farblose Kristalle mit Schmp. 82 °C (Zers. unter Rotfärbung) erhalten, die im Exsikkator über P₂O₅ nur kurzzeitig haltbar waren.

Um ein stabiles Derivat zur Analyse zu erhalten, wurde ein Teil mit der stöchiometrischen Menge Benzoylchlorid und alkoholischer Natronlauge (5% Überschuß) bei +5 °C versetzt. Nach 3 h hatten sich 70% des erwarteten *N*¹-*Benzoylhexanamidrazons* abgeschieden. Nach Umkristallisation aus absol. Ethanol Schmp. 144 °C.

$C_{13}H_{19}N_3O$ (233.3) Ber. C 66.92 H 8.21 N 18.01 Gef. C 66.04 H 8.16 N 18.00

- 1) XVIII. Mitteil.: Th. Kauffmann, E. Rauch und J. Schulz, Chem. Ber. **106**, 1612 (1973).
- 2) Th. Kauffmann, S. Spaude und D. Wolf, Chem. Ber. **97**, 3436 (1964); Th. Kauffmann und L. Bán, ebenda **99**, 2600 (1966).
- 3) Th. Kauffmann, L. Bán und D. Kuhlmann, Angew. Chem. **79**, 243 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 256 (1967).
- 4) Aus der Diplomarbeit D. Kuhlmann, Univ. Münster 1967.
- 5) A. Pinner, Liebigs Ann. Chem. **297**, 221 (1897).
- 6) Aus der Dissertation L. Bán, Technische Hochschule Darmstadt 1967. Die in dieser Dissertation durchgeführte Synthese des 2-Chlorbenzamidrazons wird in gesonderter Arbeit veröffentlicht.
- 7) I. Ya. Postovskii und N. N. Vereshehagina, Zh. Obshch. Khim. **29**, 2139 (1959); J. Gen. Chem. USSR **29**, 2105 (1959).
- 8) Th. Kauffmann, Ch. Kosel und D. Wolf, Chem. Ber. **95**, 1540 (1962).
- 9) H. Kienitz, in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), Bd. 1/2, S. 257, Thieme, Stuttgart 1959.
- 10) G. Dedichen, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **39**, 1850 (1906).
- 11) G. Keller, J. Prakt. Chem. [2] **120**, 52 (1929).

[96/81]