

The amid-II band is not very variable in frequency, its shifts do not show evident correlations between absorption and structure.

The semicarbazones of ketones are easily distinguished from aldehyde derivatives in the region of absorptions resulting of vibrations  $\nu(\text{N-H})$ .

Institut de Chimie  
de l'Université, Neuchâtel

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] W. H. T. DAVISON & R. E. CHRISTIE, *J. chem. Soc.* 1955, 3389.  
 [2] R. R. SHAGIDULLIN, F. K. SATTAROVA, O. A. RAEVSKII, G. K. BUDNIKOV & YU. P. KITAEV, *Bull. Acad. Sc. URSS (Chem. Science), English Transl.* 1964, 898 (*Izv. Akad. Nauk. S.S.S.R., Ser. Khim.*, No. 6, 960 (1964)).  
 [3] J. LECOMTE, dans S. FLÜGGE, «*Handbuch der Physik*», vol. XXVI, 571, Springer Verlag, Berlin 1958.  
 [4] L. T. BELLAMY, «*The Infra-red Spectra of Complex Molecules*», 2nd Ed. p. 205, John Wiley & Sons Inc., New York 1958.  
 [5] Voir [4] p. 208.  
 [6] M. L. JOSIEN & N. FUSON, *Bull. Soc. chim. France* 1952, 393; N. FUSON, M. L. JOSIEN & E. M. SHELTON, *J. Amer. chem. Soc.* 76, 2531 (1954).  
 [7] L. P. HAMMETT, «*Physical Organic Chemistry*», part VII, McGraw Hill, New York 1940; H. H. JAFFE, *J. chem. Physics* 20, 279 (1952); *Chem. Rev.* 53, 191 (1953); L. M. STOCK & H. C. BROWN, «*Advances in Physical Organic Chemistry*», vol. 1, p. 83, Academic Press Inc., London, New York 1963.  
 [8] J. FABIAN, M. LEGRAND & P. POIRIER, *Bull. Soc. chim. France* 1956, 1499.  
 [9] J. P. PHILLIP, «*Spectra Structure Correlations*», Academic Press, New York, London 1964.  
 [10] Voir [4] p. 217.  
 [11] Voir [3] p. 575.  
 [12] A. ASHDOWN & T. A. KLETZ, *J. chem. Soc.* 1948, 1954; N. B. COLTHUP, *J. opt. Soc. Amer.* 40, 379 (1950).  
 [13] F. F. BENTLEY & F. F. WOHLFARTH, *Spectrochim. Acta* 15, 165 (1959).  
 [14] Z. PIASEK & T. URBÁŃSKI, *Bull. Acad. polon. Sc., Série Sciences chimiques* 10, 113 (1962)

## 151. Isochinoline

1. Mitteilung

### Über die Umlagerung von $\alpha, \alpha$ -Dialkylhomophthalimiden zu Derivaten des 1-Chlor-3,4-dialkyl-isochinolins

von F.-H. Marquardt<sup>1)</sup> und M. D. Nair

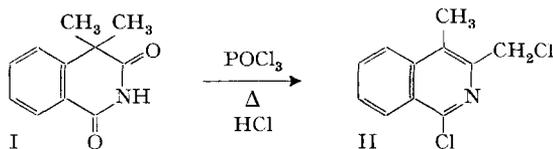
(24. V. 67)

Die Reaktion von  $\alpha, \alpha$ -Dimethylhomophthalimid (I) mit Phosphoroxychlorid wurde 1887 von GABRIEL [1] zum ersten Mal beschrieben, wobei jedoch die Struktur- aufklärung des Reaktionsproduktes nur soweit gelang, als dass dieses als ein Derivat des Isochinolins erkannt werden konnte. Erst 70 Jahre später wies ihm JONES [2] auf Grund des Abbaus zum schon bekannten 4-Methylisocarbostryl die Struktur des

<sup>1)</sup> Neue Adresse (gilt auch für Anfragen betr. Separata): CIBA PHARMACEUTICAL COMPANY, Summit, New Jersey, USA.

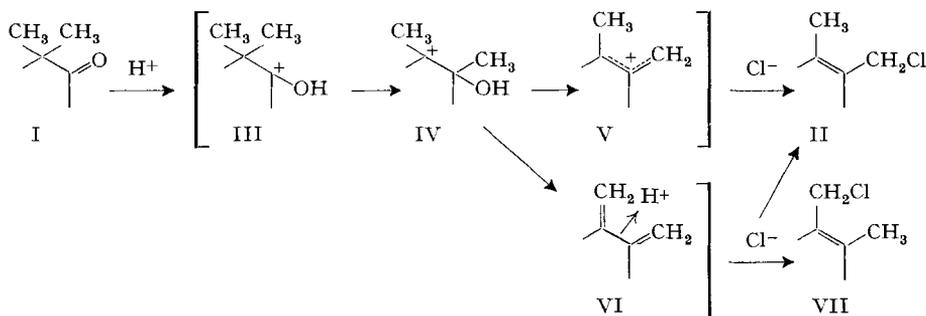
1-Chlor-3-chlormethyl-4-methyl-isochinolins (II) zu (Formelschema 1). Da diese Reaktion nur in Anwesenheit von Spuren freier Säure stattfindet, schloss JONES, dass es sich hierbei u. a. um eine Carbonium-Ion-Umlagerung handle, bei der das benötigte Kation (Carbonium-Ion) III durch Protonierung einer der Carbonyl-Gruppen

Formelschema 1



der Imid-Funktion gebildet würde (Formelschema 2). Die Stellung des Chlors an der Methyl-Gruppe wurde damit erklärt, dass durch Dehydratisierung des bei der Umlagerung primär entstandenen Ions IV ein Allyl-Kation V gebildet wird, an welches sich ein Chlor-Anion exocyclisch anlagert, so dass die Doppelbindung in einer für die Aromatisierung des Hetero-Ringes vorteilhaften endocyclischen Lage verbleibt.

Formelschema 2



Bei einer neuen Untersuchung dieser Reaktion ist es uns nun gelungen, auch das isomere 1-Chlor-4-chlormethyl-3-methyl-isochinolin (VII) mit ca. 10% Ausbeute zu isolieren<sup>1a)</sup>, dessen Struktur sich daraus ergab, dass sowohl aus VII als auch aus II durch Behandlung mit Lithiumaluminiumhydrid das schon von GABRIEL durch partielle Reduktion von II mit Jodwasserstoff und rotem Phosphor dargestellte 1-Chlor-3,4-dimethyl-isochinolin (VIII)<sup>2)</sup> erhalten wurde. Die IR.-Spektren von II, VII und VIII sind, besonders unterhalb 10  $\mu$ , praktisch identisch (Fig. 1) [2], was für die Übereinstimmung der Skelettstruktur in diesen drei Verbindungen spricht. Im <sup>1</sup>H-MKR.-Spektrum weisen bei VIII die zwei CH<sub>3</sub>-Singulette ( $\delta = 2,50$  und 2,64 ppm) und bei II und VII das je eine CH<sub>3</sub>-Singulet ( $\delta = 2,67$  bzw. 2,78 ppm) und eine CH<sub>2</sub>-Singulet ( $\delta = 4,87$  bzw. 4,99 ppm) darauf hin, dass der Unterschied zwischen diesen drei Verbindungen bei der Substitution in den Seitenketten liegt (Tabelle).

<sup>1a)</sup> Wir haben, im Gegensatz zu den in der Literatur beschriebenen Aufarbeitungsmethoden, jedes Arbeiten mit Methanol oder anderen polaren Lösungsmitteln vermieden. Da dadurch die Umlagerung der 1-Chlorisochinoline zu Isocarbostrylen [3] verhindert wurde, ergab sich eine verhältnismässig einfache Auftrennung des entstandenen Gemisches.

<sup>2)</sup> Hierbei wurde auf Grund der Literatur [4] eigentlich die Reduktion zum 1,2-Dihydro-3,4-dimethyl-isochinolin erwartet.

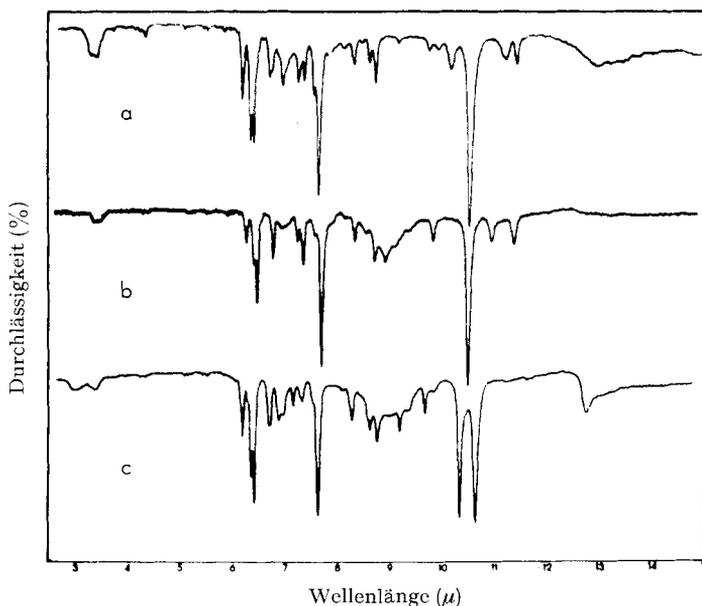


Fig. 1. IR.-Spektren von 1-Chlorisochinolinen

- a) 1-Chlor-3,4-dimethyl-isochinolin  
 b) 1-Chlor-3-chlormethyl-4-methyl-isochinolin  
 c) 1-Chlor-4-chlormethyl-3-methyl-isochinolin

*Protonenresonanzspektren von Isochinolinen und Homophtalimiden*

(mit Tetramethylsilan als internem Standard; nur die Alkyl- und NH-Banden sind angegeben)

Substanz	Lösungsmittel	Zuordnung der Bande	$\delta$ (ppm)
II	$\text{CDCl}_3$	$-\text{CH}_3$	2,67
	$\text{CDCl}_3$	$-\text{CH}_2\text{Cl}$	4,87
VII	$\text{CDCl}_3$	$-\text{CH}_3$	2,78
	$\text{CDCl}_3$	$-\text{CH}_2\text{Cl}$	4,99
VIII	$\text{CDCl}_3$	$-\text{CH}_3$	2,50
	$\text{CDCl}_3$	$-\text{CH}_3$	2,64
I	$\text{CDCl}_3$	$-\text{CH}_3 (2 \times)$	1,67
X	$\text{CDCl}_3$	$-\text{CH}_3 (2 \times)$	1,80
	$\text{CDCl}_3$	$-\text{CH}_3$	2,62
	$\text{CDCl}_3$	$-\text{CH}_3$	2,72
XI	DMSO-6	$-\text{CH}_3$	1,60
	DMSO-6	$-\text{CH}_2\text{Cl}$	4,24
	DMSO-6	$-\text{NH}$	11,60

Die Bildung von VII neben II lässt sich ebenfalls auf Grund des von JONES vorgeschlagenen Mechanismus erklären, wenn man das von ihm postulierte Allyl-Kation V durch ein protoniertes Dien VI ersetzt (Formelschema 2). Die Anlagerung des Chlor-Ions würde dann der zweiten Stufe einer normalen 1,4-Addition entsprechen.

Beim Aufarbeiten des Reaktionsgemisches aus der Umsetzung von I mit Phosphoroxychlorid wurden noch verschiedene andere Produkte isoliert, die auf eine Redox-Disproportionierung zurückzuführen sind. Sie werden im folgenden kurz beschrieben:

1-Chlor-3,4-dimethyl-isochinolin (VIII) (Ausbeute ca. 5%). Identifiziert durch Vergleich mit dem Produkt der schon erwähnten Lithiumaluminiumhydrid Reduktionen von II und VII.

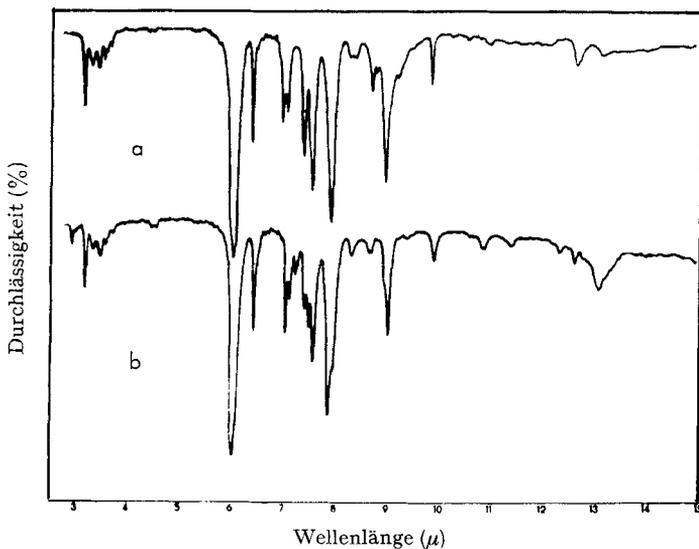


Fig. 2. IR.-Spektren von  $\alpha, \alpha$ -disubstituierten Homophthalimiden

- a)  $\alpha, \alpha$ -Dimethylhomophthalimid  
 b)  $\alpha$ -Chlormethyl- $\alpha$ -methyl-homophthalimid

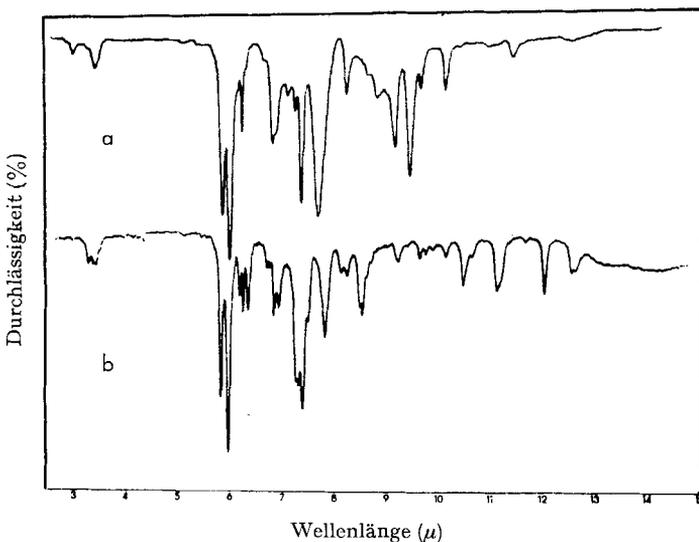


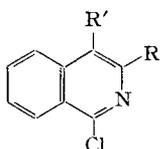
Fig. 3. IR.-Spektren von  $N, \alpha, \alpha$ -trisubstituierten Homophthalimiden

- a)  $N, \alpha, \alpha$ -Trimethylhomophthalimid  
 b) Nebenprodukt  $C_{22}H_{20}O_2N_2$

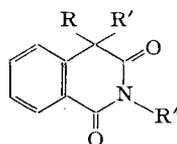
$\alpha$ -Chlormethyl- $\alpha$ -methyl-homophtalimid (IX) (Ausbeute ca. 1%). Identifiziert auf Grund der Elementaranalyse ( $C_{11}H_{10}O_2NCl$ ), der Ähnlichkeit seines IR.-Spektrums mit demjenigen von I (s. Fig. 2) und seines  $^1H$ -MKR.-Spektrums, welches Banden für  $CH_3$ ,  $CH_2Cl$  und  $NH$  ( $\delta = 1,60$  bzw. 4,24 bzw. 11,60 ppm) aufweist (Tabelle).

N-(3,4-Dimethyl-1-isochinolinyl)- $\alpha$ - $\alpha$ -dimethyl-homophtalimid (X) (Ausbeute ca. 0,5 %). Identifiziert auf Grund der Elementaranalyse ( $C_{22}H_{20}O_2N_2$ ), der Ähnlichkeit seines IR.-Spektrums mit jenem von  $\alpha, \alpha$ -N-Trimethyl-homophtalimid (XI)<sup>3)</sup>, was auf ein N-substituiertes Homophtalimid hindeutet [6] (s. Fig. 3) und seines  $^1H$ -MKR.-Spektrums, welches Signale für zwei  $CH_3$ -Gruppen ( $\delta = 1,80$  ppm), analog jenen von I, und für zwei  $CH_3$ -Gruppen ( $\delta = 2,62$  und 2,72 ppm), analog jenen von VIII aufweist (Tabelle).

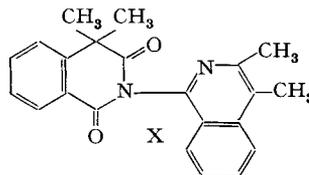
Formelschema 3



	R	R'
VII	$CH_3$	$CH_2Cl$
VIII	$CH_3$	$CH_3$
XV	$CH_3$	Cl



	R	R'	R''
IX	$CH_3$	$CH_2Cl$	H
XI	$CH_3$	$CH_3$	$CH_3$
XII	$C_2H_5$	$C_2H_5$	H
XIV	$CH_3$	$CH_2C_6H_5$	H



Bei der Umsetzung anderer  $\alpha, \alpha$ -Dialkylhomophtalimide<sup>4)</sup> mit Phosphoroxychlorid und Salzsäure konnten wir nur je ein Produkt, und dieses nur in niedriger Ausbeute, isolieren. Die Strukturen dieser Produkte unterscheiden sich z. T. ziemlich stark von den aus I erhaltenen Substanzen, doch ist ihre Bildung mit dem vorgeschlagenen Mechanismus vereinbar, worüber wir in den folgenden Absätzen berichten.

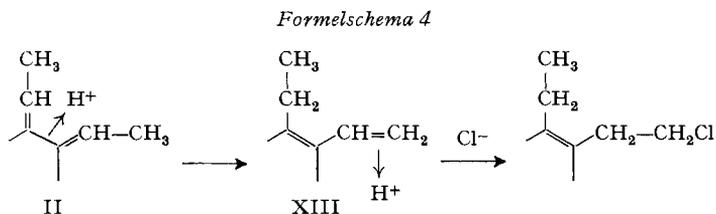
Aus  $\alpha, \alpha$ -Diäthylhomophtalimid (XII) wurde eine Substanz erhalten, die auf Grund ihrer Mikroanalyse und IR.-Banden bei 1620, 1575, 1665 und 767  $cm^{-1}$  [2] entweder 1-Chlor-3-chloräthyl-4-äthyl-isochinolin oder 1-Chlor-4-chloräthyl-3-äthyl-isochinolin sein musste<sup>5)</sup>. Besonders fiel bei dieser Substanz jedoch auf, dass die Chloräthyl-Gruppe im  $^1H$ -MKR.-Spektrum ein  $A_2B_2$ -Signal ( $\delta = 4,1$  bzw. 3,35 ppm) aufweist, d. h. dass das Chloratom in der  $\beta$ -Stellung der Äthylgruppe angelagert ist. Diese Stellung des Halogens erklären wir uns damit, dass das ursprüngliche protonierte Dien II sich prototropisch so verlagert, dass eine der Doppelbindungen die zur Aromatisierung

<sup>3)</sup> Bildet sich als Nebenprodukt bei der Herstellung von I aus Homophtalimid [5].

<sup>4)</sup> XII wurde, in Anlehnung an die von GABRIEL beschriebene Darstellung von I [5], aus Homophtalimid und Äthyljodid hergestellt. Die Darstellung von XV über  $\alpha$ -Benzylhomophtalimid ist im experimentellen Teil beschrieben.

<sup>5)</sup> Da es für die vorliegende Untersuchung nicht von Belang war, ob sich die halogenierte Alkyl-Gruppe in der 3- oder 4-Stellung des Isochinolins befindet, wurde dieses Strukturproblem nicht weiter untersucht.

des Hetero-Ringes vorteilhafte endocyclische Lage einnimmt ( $\rightarrow$  XIII)<sup>6)</sup>, und dass das Chlorion sich erst danach an den protonierten Vinyl-Aromaten anlagert (Formelschema 4).



Die Einwirkung von Phosphoroxychlorid und Salzsäure auf  $\alpha$ -Methyl- $\alpha$ -benzylhomophthalimid (XIV) ergab als Produkt 1,3-Dichlor-4-methyl-isochinolin (XV), welches durch Vergleich mit einem synthetisch dargestellten Muster [7] identifiziert wurde. In diesem Fall hat somit keine Umlagerung, sondern eine Eliminierung des Benzyl-Kations stattgefunden. Der Grund für diesen unterschiedlichen Reaktionsverlauf dürfte in der Stabilität des Benzyl-Kations liegen. Es kann nämlich angenommen werden, dass bei der Umlagerung der Methylgruppe von I diese Gruppe sich nie richtig vom Rest der Molekel ablöst, so dass sie sofort in die neue Stellung auf diesem Rest zurückfallen kann und so, ohne abgefangen zu werden, ihr Ziel erreicht. Hingegen könnte das stabilere Benzyl-Ion in vollständig entwickelter Form in der Reaktion erscheinen, wobei es dann vor seiner neuerlichen Anlagerung an den Rest der Molekel durch Chlor-Ionen abgefangen würde.

Wir danken Prof. T. R. GOVINDACHARI für seine Unterstützung bei dieser Arbeit, Dr. A. AEBI für Diskussionsbeiträge, Dr. Kd. MEIER für die Mithilfe bei der Abfassung des Manuskripts und Herrn V. LUPP für die sorgfältige Durchführung der experimentellen Arbeiten. Die Analysen verdanken wir dem mikroanalytischen Laboratorium unter der Leitung von Dr. W. PADOWETZ und die Aufnahme und Diskussion der <sup>1</sup>H-MKR.-Spektren Dr. R. ZÜRCHER.

### Experimenteller Teil<sup>7)</sup>

*Umsetzung von  $\alpha, \alpha$ -Dimethylhomophthalimid (I) mit Phosphoroxychlorid:* Ein Gemisch von 400 g I, 1 l Phosphoroxychlorid und 30 ml konz. Salzsäure wurde im Rührautoklaven 3 Std. auf 195–200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Gemisch in 20 l Toluol aufgenommen und bei 40° mit 80 kg Wasser und Eis zersetzt. Nach Abtrennen der toluolischen Phase wurde die wässrige Phase bei 40° zweimal mit je 10 l Toluol nachgewaschen. Die organischen Phasen wurden nacheinander dreimal mit je 10 l Wasser gewaschen und die vereinigten Toluolphasen bei Raumtemperatur im Vakuum stark eingeengt. Hierbei kristallisierten 290,4 g (60,8% d. Th.) 1-Chlor-3-chlormethyl-4-methyl-isochinolin (II), Smp. 162–164° (Smp. Lit.: 166° [2]). Die Mutterlauge wurde im Vakuum bei Raumtemperatur eingedampft und der ölige Rückstand bei 0,5 Torr destilliert. Durch fraktio-

<sup>6)</sup> Eine ähnliche Umlagerung wurde kürzlich [8] auch postuliert, als bei einem Versuch, durch FINKELSTEIN-Reaktion 1,2-Dimethyl-benzocyclobuten darzustellen, neben Spuren dieser Substanz eine grössere Menge *o*-Äthyl-styrol erhalten wurde.

<sup>7)</sup> Die Herstellung der verwendeten Ausgangsmaterialien ist in der Literatur beschrieben [5] [9], wobei das hierzu verwendete Homophthalimid im Handel erhältlich ist. Die Smp. wurden im Apparat nach Dr. TOTTOLI bestimmt und sind unkorrigiert. Die IR.-Spektren wurden auf einem INFRACORD-Spektrophotometer, Mod. 137 aufgenommen, wobei die Wellenlänge durch die Banden bei 3,42  $\mu$  und 9,75  $\mu$  des Polystyrols korrigiert wurden. Die Molekulargewichte wurden vaporometrisch bestimmt.

nierte Kristallisation des Destillates aus Äthyl-butyl-äther konnten neben weiteren 7,4 g (1,55%) II noch folgende Produkte isoliert werden:

a) 49,6 g (10,35%) *1-Chlor-4-chlormethyl-3-methyl-isochinolin* (VII). Aus Methanol Kristalle vom Smp. 97–98°.

$C_{11}H_9Cl_2N$	Ber. C 58,43	H 4,01	N 6,18	Cl 31,36%	Mol.-Gew. 226,11
	Gef. „ 58,38	„ 3,87	„ 6,08	„ 31,30%	„ 231

b) 20,9 g (5,11%) *1-Chlor-3,4-dimethyl-isochinolin* (VIII)<sup>8)</sup>.

c) 2,6 g (0,75%)  $\alpha$ -*Chlormethyl- $\alpha$ -methyl-homophthalimid* (IX). Aus Toluol Kristalle vom Smp. 204–206°.

$C_{11}H_{10}O_2NCl$	Ber. C 59,07	H 4,51	N 6,26	Cl 15,85%	Mol.-Gew. 223,66
	Gef. „ 59,18	„ 4,40	„ 6,28	„ 15,65%	„ 247

d) 2,0 g (0,55%) *N-(3,4-Dimethyl-1-isochinolinyl)- $\alpha$ , $\alpha$ -dimethyl-homophthalimid* (X). Nach Kristallisation aus Toluol und aus Isopropanol Smp. 209–211°.

$C_{22}H_{20}O_2N_2$	Ber. C 76,70	H 5,85	O 9,29	N 8,13%	Mol.-Gew. 344,5
	Gef. „ 76,25	„ 5,86	„ 9,51	„ 8,16%	„ 365

*1-Chlor-3,4-dimethyl-isochinolin* (VIII). – a) Aus *1-Chlor-3-chlormethyl-4-methyl-isochinolin* (II): 5 g II wurden in 100 ml Tetrahydrofuran mit 1,68 g Lithiumaluminiumhydrid 2 Std. gekocht. Nach Abkühlen wurde das überschüssige Lithiumaluminiumhydrid durch Zugabe von 26 ml Methanol zersetzt und dann das Gemisch eingedampft. Der Rückstand wurde in 200 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die Extrakte wurden mit Wasser neutral gewaschen, mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und eingedampft: 4,03 g kristallines VIII; nach Umlösen aus Toluol und aus Isopropanol Smp. 77–78° (Smp. Lit.: 78–80° [1]).

$C_{11}H_{10}NCl$	Ber. C 68,93	H 5,26	N 7,31	Cl 18,50%
	Gef. „ 68,67	„ 5,29	„ 7,05	„ 18,10%

b) Aus *1-Chlor-4-chlormethyl-3-methyl-isochinolin* (VII): Die Durchführung der eben beschriebenen Reaktion mit VII anstelle von II ergab 2,12 g VIII.

*1-Chlor-3- $\beta$ -chloräthyl-4-äthyl-isochinolin* (XVIII)<sup>8)</sup>: Ein Gemisch von 8,0 g  $\alpha$ , $\alpha$ -Diäthyl-homophthalimid, 24 ml Phosphoroxychlorid und 1 ml Wasser wurde 5 Std. auf 200° erhitzt, nach dem Abkühlen in Eis-Wasser ausgetragen und mit Methylenchlorid extrahiert. Der Extrakt wurde mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und über 100 g Aluminiumoxid filtriert. Eindampfen des Filtrats und Behandlung des Rückstandes mit abs. Äthanol ergab 3,5 g XVIII. Smp. 91°.

$C_{13}H_{13}NCl_2$	Ber. C 61,43	H 5,16	N 5,51%	Gef. C 61,80	H 5,10	N 5,50%
---------------------	--------------	--------	---------	--------------	--------	---------

$\alpha$ -*Benzylhomophthalimid* (XVII): 10 g  $\alpha$ -Benzalhomophthalimid wurden bei Raumtemperatur und Normaldruck in 150 ml Eisessig in Gegenwart von 0,3 g Platinoxid hydriert. Nach Beendigung der Reaktion wurde filtriert, eingedampft und der Rückstand aus Äthanol kristallisiert: 8,0 g XVII, Smp. 165–166°.

$C_{16}H_{13}O_2N$	Ber. C 76,40	H 5,16%	Gef. C 75,94	H 5,21%
--------------------	--------------	---------	--------------	---------

$\alpha$ -*Benzyl- $\alpha$ -methyl-homophthalimid* (XIV): Ein Gemisch von 3,75 g XVII, 35 ml 95-proz. Äthanol, 1,26 g Natriumhydrogencarbonat, 35 ml Wasser und 6,0 g Methyljodid wurde 1½ Std. gekocht und dann auf Raumtemperatur abgekühlt, wobei 3,0 g XIV kristallisierten. Aus Äthanol umgelöst, Smp. 196–198°.

$C_{17}H_{15}O_2N$	Ber. C 76,96	H 5,70%	Gef. C 77,18	H 5,93%
--------------------	--------------	---------	--------------	---------

*1,3-Dichlor-4-methyl-isochinolin* (XV): Ein Gemisch von 10 g XIV, 40 ml Phosphoroxychlorid und 0,5 ml Wasser wurde im Bombenrohr 5 Std. auf 200° erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Produkt eingedampft und der Rückstand mit siedendem 95-proz. Äthanol extrahiert. Eindampfen des Extraktes ergab einen kristallinen Rückstand, welcher aus wässrigem Äthanol umgelöst, 5,6 g XV ergab. Smp. 94–95°.

$C_{10}H_7NCl_2$	Ber. C 56,60	H 3,30%	Gef. C 57,07	H 3,18%
------------------	--------------	---------	--------------	---------

<sup>8)</sup> Über die Eigenschaften von VIII siehe unter seiner Herstellung.

## SUMMARY

On reinvestigation of the reaction of wet phosphorus oxychloride with  $\alpha,\alpha$ -dimethylhomophthalimide, 1-chloro-3-chloromethyl-4-methyl-isoquinoline and 1-chloro-4-chloromethyl-3-methyl-isoquinoline were isolated as the main products (aside from some substances resulting from a redox disproportionation). The production of these two substances can be rationalized by assuming a mechanism in which the rearrangement product is a protonated derivative of 3,4-dimethylene-3,4-dihydro-isoquinoline. With  $\alpha,\alpha$ -diethyl-homophthalimide the only isolated product was a derivative of 1-chloro-3,4-diethyl-isoquinoline, with a chlorine atom in  $\beta$ -position of one of the ethyl groups, while with  $\alpha$ -methyl- $\alpha$ -benzyl-homophthalimide the isolated product was 1,3-dichloro-4-methyl-isoquinoline, *i.e.* elimination had taken place instead of rearrangement. Also these results are in agreement with the proposed mechanism.

Entwicklungslaboratorien der CIBA AKTIENGESELLSCHAFT, Basel  
Pharmazeutische Abteilung

und

CIBA RESEARCH CENTRE, Goregaon, Indien

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] S. GABRIEL, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 1205 (1887).
- [2] G. JONES, J. Chem. Soc. 1896 (1960).
- [3] F.-H. MARQUARDT, Helv. 50, 1477 (1967).
- [4] N. G. GAYLOR, «Reduction with Complex Metal Hydrides», S. 910 u. 919, Interscience Publishers Inc., New York 1956.
- [5] S. GABRIEL, Ber. deutsch. chem. Ges. 19, 2363 (1886).
- [6] A. L. BLUHM, Spectrochim. Acta 13, 93 (1958).
- [7] M. D. NAIR & S. R. MEHTA, Indian J. Chemistry, im Druck.
- [8] F. R. JENSEN, E. E. COLEMAN & A. J. BERLIN, Tetrahedron Letters 1962, 15.
- [9] G. PULVERMACHER, Ber. deutsch. chem. Ges. 20, 2492 (1887); B. R. HARRIMAN, R. S. SHELTON, M. G. VAN CAMPEN & M. R. WARREN, J. Amer. chem. Soc. 67, 1481 (1945).