

59. ^{13}C -NMR.-Spektren von Dicyanhydrochinonen und Dicyan-*p*-benzochinonen

von Richard Neidlein, Walter Kramer und Rolf Leidholdt

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universitäten Karlsruhe (TH) und Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

Herrn Professor Dr. Dr. h.c. Klaus Weissermel, Frankfurt/M.-Höchst, mit herzlichen Wünschen
zum 60. Geburtstag gewidmet

(6.IX.82)

^{13}C -NMR. Spectra of Dicyanohydroquinones and Dicyano-*p*-benzoquinones

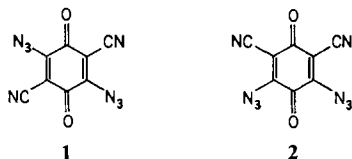
Summary

The ^{13}C -NMR. spectra of 12 dicyanohydroquinones and fully substituted dicyano- and diazido-*p*-benzoquinones have been measured and assigned by comparison with related benzene and *p*-benzoquinone derivatives. For *p*-benzoquinones the influence of the cyano and azido substituents on the chemical shift of the CO-, α - and β -C-atoms has been investigated.

Einleitung. – Dicyanketen [1] [2] ist eine ausserordentlich reaktive und präparativ wertvolle Verbindung, welche mit stark polarisierten CO-Doppelbindungen vom Phenalenon- (bzw. Heterophenalenon-) und Annulenontyp zu den entsprechenden Dicyan-*p*-dichinomethanen bzw. Dicyanmethylidenannulenen reagiert [1] [3], die auf herkömmliche Weise nicht aus Malodinitril und den entsprechenden Ketonen oder Oxoniumsalzen erhalten werden können.

Einer breiteren synthetischen Anwendbarkeit des Dicyanketens steht jedoch bislang die langwierige und unergiebigere Synthese der hierfür erforderlichen Ausgangssubstanz, des 3,6-Diazido-2,5-dicyan-*p*-benzochinons (**1**)¹⁾ im Wege.

Nachdem gezeigt wurde, dass auch aus dem zu **1** isomeren 3,5-Diazido-2,6-dicyan-*p*-benzochinon (**2**) Dicyanketen auf thermolytischem Wege erhalten werden kann [3] [4], ist es unser Ziel, für beide Chinone möglichst einfache und effiziente Herstellungsmethoden zu entwickeln.



¹⁾ Diese Zählweise entspricht nicht der IUPAC-Nomenklatur. Die Bezifferung des Sechsringsystems wurde einheitlich so gewählt, dass sich die Sauerstoffatome in 1,4-Stellung und eine CN-Gruppe in 2-Stellung befinden. Bei den benzoiden Verbindungen wurden die CN-Gruppen stets in 2,6-Stellung angeordnet (vgl. die Formeln in den *Schemata 1* und *2*).

Die hierbei auftretenden Strukturisomerieprobleme konnten nur mit Hilfe der ^{13}C -NMR.-Spektroskopie gelöst werden. Dies gilt sowohl für die Strukturaufklärung der hergestellten Verbindungen als auch für die Reinheitsprüfung bzw. Untersuchung der mitunter nur schwer zu reinigenden Produkte, weshalb die Zuordnung der ^{13}C -NMR.-Spektren für die Untersuchungen ähnlicher, hochsubstituierter Systeme von Interesse sein dürfte.

Ergebnisse. – *Dicyanhydrochinon- und Isophthalodinitril-Derivate.* Die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der Dicyanhydrochinone **3–7** und der damit verwandten Isophthalodinitrile **8–10**, welche unter Verwendung tabellierter Verschiebungsinkremente [5] zugeordnet wurden, sind als Pictogramm in *Schema 1* dargestellt.

Für die Hydrochinone **3–7** mit ihrem gemeinsamen Strukturmerkmal der in 1,4-Stellung angeordneten OH-Gruppen ergibt sich in bezug auf die Reihenfolge der Ring-C-Atome ein einheitliches Erscheinungsbild, was für die Spektren der Verbindungen **8–10** infolge des Austauschs der OH-Gruppen mit ihrem ausgeprägten (+M)-Effekt gegenüber Cl nicht mehr zutrifft. Lediglich die chemischen Verschiebungen der Cyangruppen in 2- und 6-Stellung (mit den Zahlen 7 und 8 bezeichnet) erweisen sich als weitgehend unabhängig vom Substitutionsmuster des Benzolrings. Sie erscheinen durchweg bei tieferem Feld als die direkt mit ihnen verknüpften Ring-C-Atome in einem als typisch anzusehenden Bereich von 112–116 ppm [6].

Eine Ausnahme bilden die Verbindungen **9** und **10**, wo das Fehlen einer zu C(2) und C(6) *o*- oder *p*-ständigen OH-Gruppe eine Tieffeldverschiebung dieser C-Atome bewirkt, so dass die Cyangruppen dort bei höchstem Feld erscheinen. Aufgrund dieser Beobachtungen konnte dem bei den Versuchen zur Herstellung von **2** angefallenen Produkt die Struktur **9** zugewiesen werden, wofür ursprünglich auch die symmetrische Struktur des 2-Hydroxy-4,5,6-trichlorisophthalodinitrils in Betracht gezogen wurde.

p-Benzochinon-Derivate. 3,6-Dichlor-2,5-dicyan-*p*-benzochinon (**11**) sowie 3,5-Dichlor-2,6-dicyan-*p*-benzochinon (**12**) sind die direkten Vorstufen für die Herstellung der entsprechenden Diazido-dicyan-*p*-benzochinone **1** und **2**, die bei der Thermolyse Dicyanketen abspalten. Die Verbindungen **1** und **11** sind in der Literatur beschrieben [1] [7], jedoch wurde ein Strukturbeweis mittels ^{13}C -NMR.-Spektroskopie bislang noch nicht erbracht.

Wir haben die ^{13}C -NMR.-Spektren zusammen mit denen der neu hergestellten Verbindung **12** und einigen zum Teil bereits vermessenen Vergleichssubstanzen aufgenommen und zugeordnet, wobei die Anteile der CN-Gruppe an der ^{13}C -chemischen Verschiebung der Carbonyl-C-Atome in 1,4-Stellung aus Verbindung **12** mit Hilfe der von Höfle [8] angegebenen Verschiebungsinkremente für Cl berechnet wurden.

Die Signalzuordnung der Chinone **1** sowie **11–14** ergibt sich im einzelnen aus der Grösse sowie dem Vergleich der ^{13}C -chemischen Verschiebungen untereinander.

Mit Ausnahme des 3,5-Dichlor-2,6-dicyan-*p*-benzochinons **12** ergeben alle Chinone, bedingt durch die Molekelsymmetrie, jeweils ein Signal für das Carbonyl-C-Atom, welches bei den Chlorcyanchinonen einschliesslich des Chloranils [9] bei höherem Feld liegt als bei den Azidochinonen **1** und **14**.

Tabelle 1. ^{13}C -chemische Verschiebungen der Benzodinitrile^{a)} (δ , ± 0.1 ppm)

Verbindung	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7,8)	Lösungsmittel
3	153,1	106,3	120,7 ($^1J=166,5$) ($^4J=1$)	153,1	106,3	120,7 ($^1J=166,5$) ($^4J=1$)	115,8	Aceton/ (D ₆)Aceton 5:1
4	154,8 ($^3J=8,3$)	104,5	125,2 ($^1J=165,8$) ($^3J=5,6$)	151,7 ($^2J=3,6$)	125,2 ($^1J=165,8$) ($^3J=5,6$)	104,5	115,5	Aceton/ (D ₆)Aceton 5:1
5	150,8	108,9	124,1	150,8	108,9	124,1	113,0	Aceton/ (D ₆)Aceton 5:1
6	145,5	104,5	130,8	156,5	130,8	104,5	112,9	Aceton/ (D ₆)Aceton 5:1
7	151,5	102,8	102,8	151,5	129,0	129,0	113,5	Aceton/ (D ₆)Aceton 5:1
8	140,3	104,4	161,3	122,5	141,7	108,4	113,1 112,2	Aceton/ (D ₆)Aceton 5:1
9	131,6	115,4	131,3	151,6	131,3	115,4	113,0	Aceton/ (D ₆)Aceton 5:1
10	139,2	115,0	141,4	132,5	141,4	115,0	112,3	D ₆ (DMSO)
Isophthal- säure dinitril	135,5	116,6	136,0	130,4	136,0	116,6	114,2	CDCl ₃ ^{b)}

a) In Klammern: C, H-Kopplungskonstanten (± 0.3 Hz).

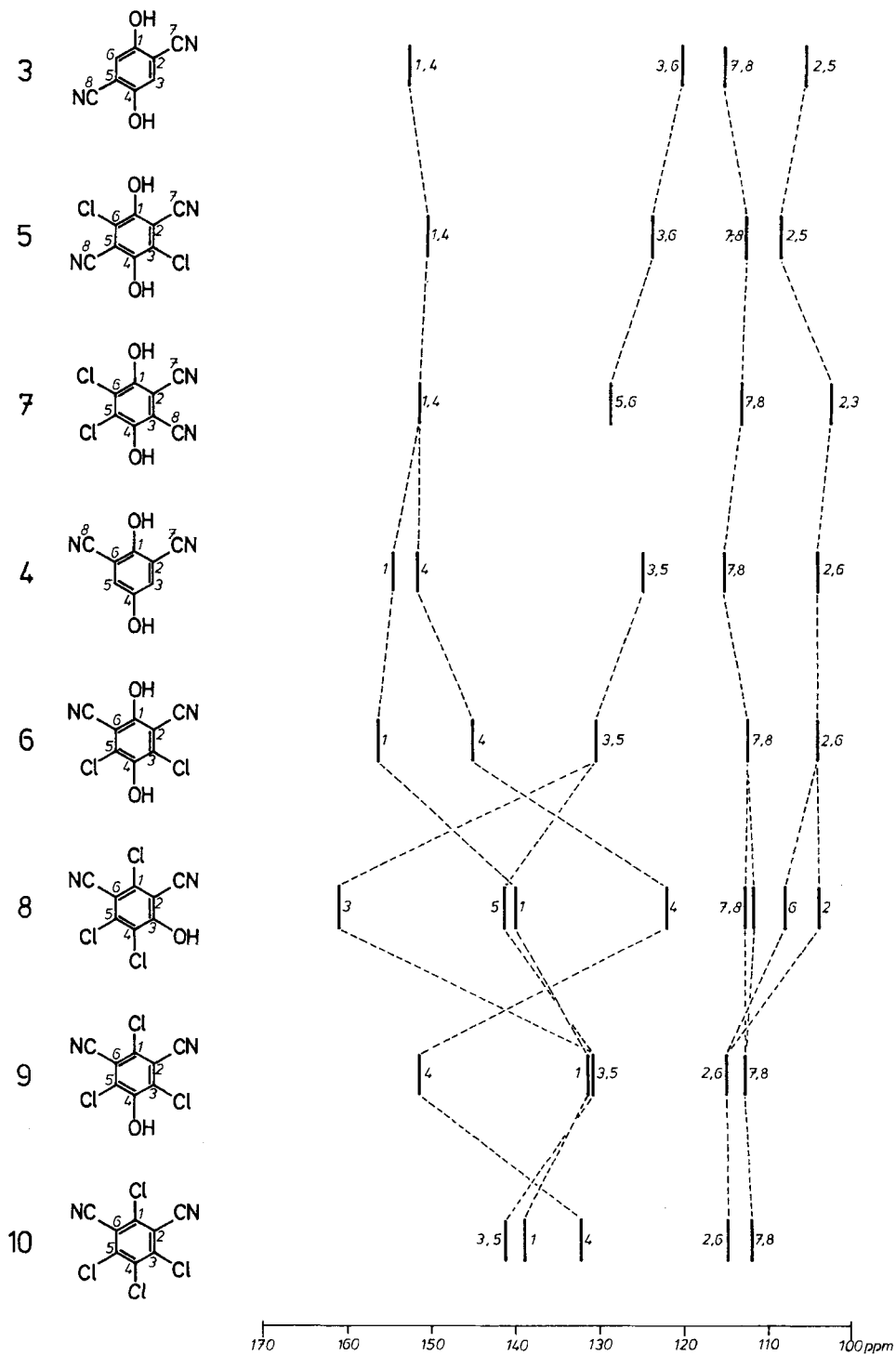
b) Gesättigte Lösung.

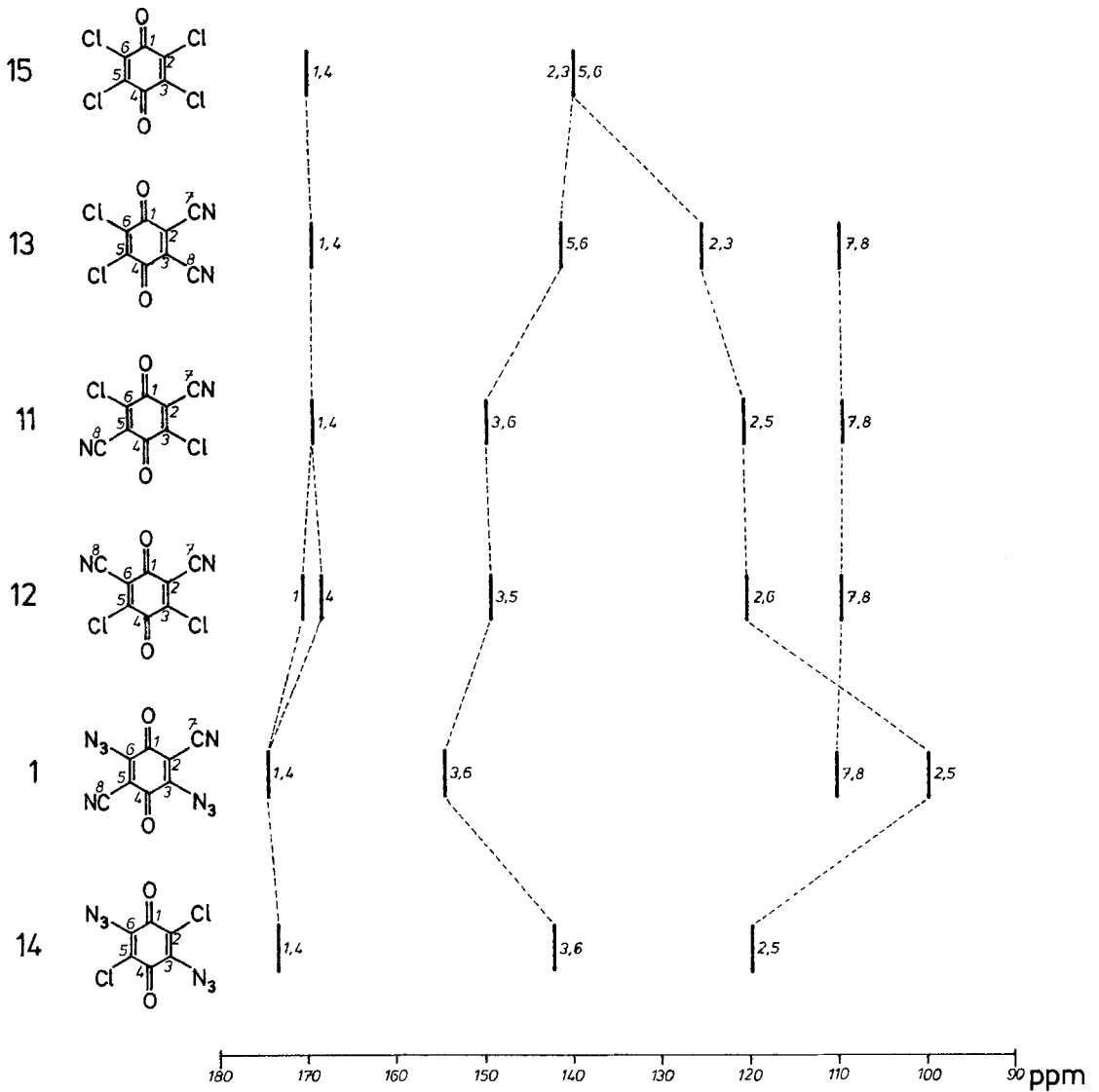
Aus ^{13}C -NMR.-Untersuchungen an substituierten *p*-Benzochinonen ist bekannt, dass die Einführung eines Substituenten wie Cl in das *p*-Benzochinon zu einer Hochfeldverschiebung des Signals derjenigen Carbonylgruppe führt, welche sich in α -Stellung zu diesem Substituenten befindet [8–10]. Für das Signal des substituierten C-Atoms selbst (C(2)) beobachtet man entsprechend der Polarisierung der C, X-Bindung eine Tieffeldverschiebung, während das Signal des benachbarten olefinischen Ring-C-Atoms (C(3)) zu hohem Feld verschoben wird. Diesen Argumenten folgend, ordnen wir im symmetrisch aufgebauten Dichlordicyanbenzochinon **12** das zu tieferem Feld verschobene Signal bei 170,3 ppm C(1) und das Signal bei höherem Feld (168,3 ppm) dem durch die benachbarten Cl-Atome stärker abgeschirmten C(4) zu.

Die zu höherem Feld folgenden Signale wurden den olefinischen Ring-C-Atomen entsprechend der Elektronegativität ihrer Substituenten zugeordnet.

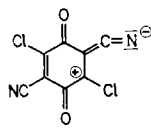
Vergleicht man die ^{13}C -chemischen Verschiebungen der drei isomeren Dichlordicyan-*p*-benzochinone **1**, **12** und **13** miteinander, so fällt auf, dass zwei, nämlich **11** und **12** praktisch identische Verschiebungen für die Cl-substituierten Ring-C-Atome aufweisen (149,3, 149,6 ppm), während **13** bei höherem Feld absorbiert

Schema 1. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren der Verbindungen 3–10 (Pictogramm)



Schema 2. ^{13}C -NMR.-Spektren der Verbindungen 1, 11–15 (Pictogramm)

(141,0 ppm). Möglicherweise ist diese Abweichung auf eine Konjugation der C, C-Doppelbindung mit der CN-Gruppe zurückzuführen, die bei 12 (s. Formel 12a) eher realisierbar wäre als bei 13.



12a

Wie bereits bei den vorausgegangenen Dicyanbenzolen weist auch bei den Dicyan-*p*-benzochinonen die CN-Gruppe trotz Lösungsmittelwechsel²⁾ die geringsten Verschiebungsdifferenzen innerhalb der untersuchten Verbindungsreihe auf (109,4–110,3 ppm, *Schema* 2). Dies kann mit Vorteil für die Zuordnung des Azidochinons **1** verwendet werden, da aufgrund des Fehlens geeigneter Vergleichsdaten bei der Zuordnung der Signale im Hochfeldbereich von **1** – ¹³C-NMR.-Spektren von Azidochinonen wurden unseres Wissens bislang noch nicht publiziert – zunächst nicht ohne weiteres entschieden werden kann, ob das Signal des am stärksten abgeschirmten C-Atoms einem Ring-C-Atom oder der CN-Gruppe zuzuordnen ist.

Der Austausch von Cl gegen N₃ in **11** bewirkt eine Tieffeldverschiebung sowohl der Carbonyl-C-Atome als auch der olefinischen C-Atome 3 und 6 um *ca.* 5 ppm. Insofern gleicht die Azidgruppe einem NR₂-Substituenten, wie der Vergleich der ¹³C-chemischen Verschiebungen von 2,5-Dichlor- und 2,5-Diäthylamino-*p*-benzochinon zeigt³⁾. Beide Signale für die CN-tragenden C-Atome (110,3, 99,7 ppm) fallen jedoch in den für 2,5-Diamino-*p*-benzochinon charakteristischen Verschiebungsbereich der unsubstituierten Atome in 3- und 6-Stellung (99–116 ppm) [10] bei **1**, wobei zu beachten ist, dass der Austausch von H gegen CN im 2,5-Dichlor-*p*-benzochinon die betreffenden C-Atome um *ca.* 12 ppm zu höherem Feld verschiebt. Somit wäre – im Gegensatz zu den Dichlordicyan-*p*-benzochinonen **11–13** – das Signal bei höchstem Feld den CN-substituierten Ring-C-Atomen C(2) und C(5) zuzuordnen, wogegen die chemische Verschiebung der CN-Gruppe (110,3 ppm) mit den in **11**, **12** und **13** gefundenen Werten praktisch identisch ist.

Berechnung von Substituenteninkrementen. Die aus der Verschiebungsdifferenz von *p*-Benzochinon und 2-Chlor-*p*-benzochinon von Höfle ermittelten Beiträge des Chlorsubstituenten zu den ¹³C-chemischen Verschiebungen der einzelnen Ring-C-Atome [8] können – additives Verhalten der Verschiebungsanteile aller Substituenten vorausgesetzt [8] – dazu verwendet werden, um in ähnlicher Weise die Grösse des Abschirmungseffektes der Cyangruppe auf die Carbonyl-C-Atome zu berechnen. Subtrahiert man von den ¹³C-chemischen Verschiebungen der Carbonyl-C-Atome im Dichlordicyan-*p*-benzochinon **12** die Verschiebungsanteile der Cl-Substituenten [8] (2 × (–1,9) ppm für C(1) und 2 × (–7,6) ppm für C(4)) und vergleicht man diese Werte mit den chemischen Verschiebungen der CO-Gruppen des unsubstituierten *p*-Benzochinons (187,0 ppm) [5]⁴⁾, so erhält man durch Subtraktion die Summe der von beiden CN-Substituenten herrührenden Anteile an der ¹³C-chemischen Verschiebung von C(1) und C(4). Diese beträgt

2) Aus Löslichkeitsgründen musste **1** in THF gemessen werden. Kontrollmessungen der Chinone **11** und **13** im gleichen Lösungsmittel ergaben nur geringfügige Änderungen der ¹³C-chemischen Verschiebung im Vergleich zu den in D₆(Benzol) gemessenen Werten: **13** (0,5M in THF/D₈(THF), 10:1): 170,3 (1,4), 141,9 (5,6), 128,0 (2,3), 110,7 (7,8); maximale Abweichung: 2,9 ppm (2,3); **11** (gesättigte Lösung in THF/(D₈)THF, 10:1): 170,5 (1,4), 151,3 (3,6), 121,7 (2,5), 110,6 (7,8); maximale Abweichung: 1,2 ppm (1,4).

3) 2,5-Dichlor-*p*-benzochinon [9]: 176,7 (1,4), 143,8 (2,5), 132,8 (3,6); 2,5-Bis-diäthylamino-*p*-benzochinon [8]: 181,5 (1,4), 150,4 (2,5), 101,3 (3,6).

4) Eine nachträglich durchgeführte Kontrollmessung von *p*-Benzochinon in D₆(Benzol) (ges. Lösung) ergab für dieses Lösungsmittel nahezu die gleichen Werte wie für CDCl₃: 186,8 ppm (C(1) und C(4)); 135,9 ppm (C(2), C(3), C(5) und C(6)).

Tabelle 2. ^{13}C -chemische Verschiebungen der *p*-Benzochinone (δ , $\pm 0,1$ ppm)

Verbindung	C(1)	C(2)	C(3)	C(4)	C(5)	C(6)	C(7,8)	Lösungsmittel
1	174,4	99,7	154,4	174,4	99,7	154,4	110,3	THF/ (D ₈)THF 10:1
11	169,3	120,7	149,6	169,3	120,7	149,6	109,4	(D ₆)Benzol
12	170,3	120,1	149,3	168,3	149,3	120,1	109,5	(D ₆)Benzol
13	169,2	125,1	125,1	169,2	141,0	141,0	109,5	(D ₆)Benzol
14	172,8	119,5	142,0	172,8	119,5	142,0	–	D ₆ (DMSO)
15	168,9	140,1	140,1	168,9	140,1	140,1	–	(D ₆)Benzol ^{a)}

a) Die Werte in (D₆)Benzol zeigen nur eine geringe Abweichung gegenüber den chemischen Verschiebungen in (D₆)DMSO [8].

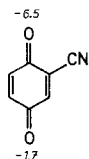
für C(1) – 12,9 ppm und für C(4) – 3,4 ppm. Da sich die CN-Gruppen in bezug auf ein bestimmtes Carbonyl-C-Atom in der jeweils gleichen Stellung befinden (*a*, *a'*-Stellung bezüglich C(1), *β*, *β'*-Stellung bezüglich C(4)), errechnet sich das Verschiebungsinkrement einer CN-Gruppe durch Halbieren dieser Werte zu – 6,5 bzw. – 1,7 ppm⁵⁾ (Schema 3). Mit diesen Werten können die chemischen Verschiebungen der Carbonyl-C-Atome in **13** und **11** mit einer Abweichung von – 0,1 ppm (**13**) bzw. – 2,3 ppm (**11**) berechnet werden⁶⁾.

Wenngleich aus den ^{13}C -NMR.-spektroskopischen Daten des Azidochinons **1** die Substituenteninkremente der N₃-Gruppe für die beiden Carbonylgruppen des *p*-Benzochinonrings in analoger Weise nicht bestimmt werden können⁷⁾, so kommt der Kenntnis der Inkrementsumme von zwei *p*-ständig angeordneten N₃-Gruppen doch ein gewisses diagnostisches Interesse zu.

Entsprechendes gilt für Dicyan-*p*-benzochinone.

Unter Hinzuziehung des Chloranils (**15**) als Referenzsubstanz [9] und dem 2,5-Dichlor-3,6-diazido-*p*-benzochinon **14** lassen sich folgende Informationen aus dem Vergleich der ^{13}C -chemischen Verschiebungen von **1**, **11**, **14** und **15** gewinnen: Der Austausch von zwei *p*-ständigen Cl-Atomen in Chloranil durch N₃ führt zu einer Hochfeldverschiebung der olefinischen *a*-C-Atome um – 20,1 ppm. Die ent-

Schema 3. Einfluss der CN-Substituenten auf die ^{13}C -chemische Verschiebung der Carbonyl-C-Atome in den Chinonen **11**, **12** und **13**

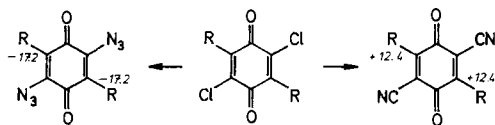


5) Geringe Unterschiede ergeben sich für den *a*- und *β*-Effekt aus dem direkten Vergleich der chemischen Verschiebungen von **12** und 2,6-Dichlorbenzochinon [8]: $\Delta\delta_a = -6,1$; $\Delta\delta_\beta = -2,2$ ppm.

6) Zugrundegelegt wurde die in CDCl₃ gemessene chemische Verschiebung von C(1) und C(4) des *p*-Benzochinons [9].

7) Die Einzelinkremente für alle sechs Ring-C-Atome sollten sich aus den ^{13}C -NMR.-Spektren geeigneter Monoazido-*p*-benzochinone ermitteln lassen; entsprechende Untersuchungen sind im Gange.

Schema 4. Einfluss der CN- und N₃-Substituenten auf die ¹³C-chemische Verschiebung der C-Atome 3 und 6 in den Chinonen **1**, **11** und **14**



gegengesetzte Wirkung hat die Substitution der gleichen *p*-ständig angeordneten Cl-Atome durch CN: man beobachtet eine Tieffeldverschiebung der olefinischen Nachbar-C-Atome um 9,5 ppm.

Durch Subtraktion des α -Verschiebungsanteils der ersetzten Cl-Atome ($-2,9$ ppm) [8], werden die in *Schema 4* angegebenen Werte für die allein von CN und N₃ herrührenden Inkrementensummen erhalten.

Die aus dem Vergleich mit der chemischen Verschiebung der Cl-substituierten Ring-C-Atome von **11** und **14** mit den olefinischen Ring-C-Atomen von **15** erhaltenen Verschiebungswerte können an dem 3,6-Diazido-2,5-dicyano-*p*-benzoquinon (**1**) überprüft werden. In dieser Verbindung sind die Signale der mit N₃ verknüpften C-Atome infolge des Austauschs von Cl gegen CN um 12,4 ppm gegenüber **14** zu tieferem Feld verschoben (Abweichung: 2,9 ppm). Die Signale der mit CN substituierten C-Atome sind dagegen, verglichen mit **11**, um 2,1 ppm hochfeldverschoben (Abweichung: 0,9 ppm). Damit wird die bei dieser Verbindung getroffene Zuordnung des Signals bei 99,7 ppm zu den durch die Nachbarschaft der Azidgruppen stärker abgeschirmten, eine CN-Gruppe tragenden C-Atomen C(2) und C(5) bestätigt.

Wir danken der BASF AG, namentlich Herrn Dr. H. Eilingsfeld, dem *Verband der Chemischen Industrie - Fonds der Chemie* - sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Frau G. Jost für ihre Mithilfe bei der Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren, der *Bayer AG*, der *Hoechst AG* und der *Merck AG* für die Lieferung von Chemikalien.

Experimenteller Teil

Die Aufnahme der ¹³C-NMR-Spektren erfolgte mit einem *Bruker-WM-250*-Spektrometer bei einer Messfrequenz von 62,9 MHz in 10-mm-Probenröhrchen. Zur Feld-Frequenz-Stabilisierung diente jeweils die Deuteriumresonanz des Lösungsmittels. Die Messungen wurden in 5–10proz. Lösungen bei Raumtemperatur in folgenden Lösungsmitteln durchgeführt: Aceton/(D₆)Aceton 3:1 (**3–9**), (D₆)DMSO (**10**, **14**, **15**), (D₆)Benzol (**11–13**). Schwerlösliche Verbindungen wurden in gesättigter Lösung gemessen. Es wurden zwischen 4×10^2 und 64×10^3 Interferogramme mit einer Speicherkapazität von 16 k und einer Sweepweite von 15151 Hz akkumuliert. Der Pulswinkel betrug *ca.* 30°, das Pulsintervall *ca.* 0,5 s; es wurde bei den vollständig substituierten Verbindungen durch eine Relaxationszeit von 1–4 s verlängert. Die unentkoppelten Spektren von **3** und **4** wurden mit 32 k Datenpunkten und einer Sweepweite von 5000 Hz, entsprechend einer digitalen Auflösung von 0,3 Hz/Punkt, mittels der 'gated decoupling'-Technik aufgenommen.

Die untersuchten Verbindungen sind – mit Ausnahme von **6**, **9** und **12** [4] – in der Literatur beschrieben: **3**, **4**, **5**, **11** [7], **8** [11], **10** [12⁸], **1** [1], **7** [14], **14** [13]. Bei **13**, **15** (*Merck-Schuchardt*) und Isophthalsäuredinitril (*EGA-Chemie*) handelte es sich um Handelspräparate, die aus geeigneten Lösungsmitteln umkristallisiert wurden.

⁸) Herrn Dr. H. Eilingsfeld, BASF AG, Ludwigshafen/Rhein, danken wir ganz besonders für die Überlassung einer grösseren Substanzmenge für unsere Untersuchungen.

LITERATUR

- [1] a) *R. Neidlein & E. Bernhard*, *Angew. Chem.* 90, 395 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed.* 17, 369 (1978);
b) *H. Zeiner*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1981.
- [2] *A. Hotzel, R. Neidlein, R. Schulz & A. Schweig*, *Angew. Chem.* 92, 751 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed.* 19, 739 (1980).
- [3] *E. Bernhard*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1978.
- [4] *R. Leidholdt*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1983.
- [5] *E. Breitmaier & W. Voelter*, '13C-NMR-Spectroscopy' (Monographs in Modern Chemistry, Vol. 5), 2. Aufl., S. 213f, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstrasse, New York 1978.
- [6] *Vgl. J. B. Stothers*, 'Carbon-13C-NMR-Spectroscopy', S. 307, Academic Press, New York 1972.
- [7] *K. Wallenfels, G. Bachmann, D. Hofmann & R. Kern*, *Tetrahedron* 21, 2239 (1965).
- [8] *G. Höfle*, *Tetrahedron* 32, 1431 (1976).
- [9] *S. Berger & A. Rieker*, *Tetrahedron* 28, 3123 (1972).
- [10] *R. Radeglia & S. Dähne*, *Z. Chem.* 13, 474 (1973).
- [11] DOS. 1933525 (1969), BASF, Erf.: *H. Eilingsfeld & H. Scheuermann*; *Chem. Abstr.* 74, 111780b (1971).
- [12] F.P. 1397521 (30.4.65) *Diamond Alkali Co./R.D. Buttershell & H. Bluestone*, *Chem. Abstr.* 63, 4212c (1965).
- [13] *K. Fries & P. Ochwat*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 56, 1291 (1923); s.a. *W.H. Gilligan & M.J. Kamlet*, *Tetrahedron Lett.* 1978, 1675.
- [14] *A. G. Brook*, *J. Chem. Soc.* 1952, 5040.