

## OXIDATIVE KUPPLUNG VON 1,2-DIENEN MIT ISOCYANATEN AM LIG-NICKEL(0)-SYSTEM

HEINZ HOBERG\* und KLAUS SÜMMERMANN

*Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Postfach 10 13 53, Kaiser-Wilhelm-Platz 1,  
 D-4330 Mülheim a. d. Ruhr (B.R. Deutschland)*

(Eingegangen den 30. Mai 1984)

### Summary

Isocyanates undergo a 1/1 oxidative coupling reaction with 1,2-dienes and Lig-Ni<sup>0</sup> systems to give azanickelacyclopentanones. The coupling to form the nickela complexes proceeds in such a way that the *exo*-methylene group is conjugated with the carbonyl group. The influence of the ligands and the temperature on the regioselectivity of the C–C coupling is reported.

### Zusammenfassung

An Lig-Ni<sup>0</sup>-Systemen entstehen aus Isocyanaten mit 1,2-Dienen in einer oxidativen 1/1 C–C-Kupplungsreaktion Azanickelacyclopentanone. Der Verknüpfungsschritt zu den Nickela-Komplexen erfolgt so, dass die *exo*-Methylengruppe in Konjugation zum Carbonylrest angeordnet ist. Der Einfluss der Liganden und der Temperatur auf die Regioselektivität der C–C-Kupplung wird aufgezeigt.

### Einleitung

Ungesättigte Substrate lassen sich an Lig-Ni<sup>0</sup>-Systemen mit Heterokumulenen unter 1/1-Verknüpfung zu Nickelaheterocyclen kuppeln. So gelingt es, Kohlendioxid u.a. mit Alkinen [1], Alkenen [2], 1,3-Dienen [3] und 1,2-Dienen [4] bzw. Isocyanate mit Alkinen [5], Iminen [6] und Aldehyden [7] an Nickel(0) zu Metallacyclen umzusetzen.

Mit Hilfe von Nickel(0)-Komplexen können 1,2-Diene oligo- und polymerisiert werden [8], wobei sich Zwischenstufen durch Einsatz geeigneter Liganden abfangen lassen [9]. Isocyanate können sowohl durch bestimmte Übergangsmetallverbindungen als auch durch Basen di- oder trimerisiert werden [10]. Lig-Ni<sup>0</sup>-Systeme vermögen Isocyanate in Abhängigkeit vom Liganden zu komplexieren [11] bzw. zu Nickelafünf- und -sechsringen [12] umzusetzen.

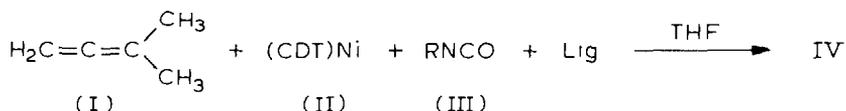
Im folgenden berichten wir über erste Ergebnisse von Untersuchungen über

oxidative Kupplungen von Isocyanaten mit 1,2-Dienen unter C–C-Verknüpfung an Lig-Ni<sup>0</sup>-Verbindungen.

## Ergebnisse und Diskussion

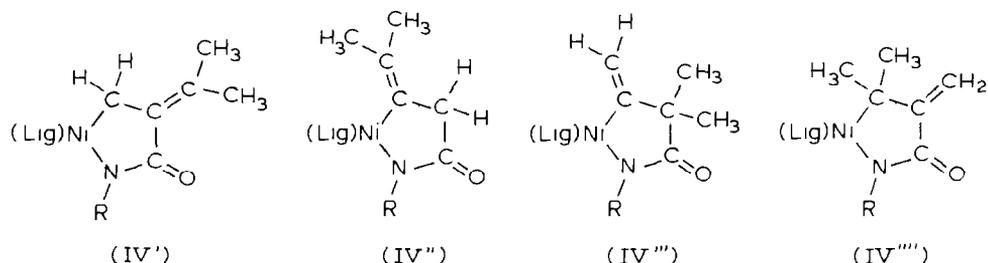
Da bekannt ist, dass substituierte 1,2-Diene im Gegensatz zu Allen an Übergangsmetallen nicht so leicht oligomerisiert werden [13], wurde zunächst das System Dimethylallen (3-Methyl-1,2-butadien) (I)/Isocyanat untersucht.

Wird I mit (CDT)Ni<sup>0</sup> (CDT = 1,5,9-Cyclododecatrien) (II), einem stark basischen chelatisierenden Liganden, wie Tetramethylethylendiamin (TMEDA) oder 2,2'-Bipyridin (Bipy) und Phenylisocyanat (III) in THF bei –78°C zusammengegeben und langsam auf –15°C erwärmt, so fällt ein Feststoff IV aus (IVa: Lig = TMEDA; IVb: Lig = Bipy). Die Elementaranalysen der diamagnetischen Reaktionsprodukte IV weisen darauf hin, dass 1,2-Dien und Isocyanat im Molverhältnis 1/1 reagiert haben.



In Analogie zu den Ergebnissen der Kupplungsreaktionen von Isocyanaten mit Alkinen [5], Iminen [6] und Aldehyden [7] sind bei der Umsetzung von I mit III grundsätzlich vier regioisomere Reaktionsprodukte zu erwarten (Schema 1)\*.

SCHEMA 1



Die IR-Spektren von IV liefern erste Hinweise auf die Art der Verknüpfung. So weisen die Komplexe IV starke Banden bei 1570 cm<sup>-1</sup> für IVa bzw. 1579 cm<sup>-1</sup> für IVb auf, die einer C=O-Gruppe zuzuordnen sind. Die Bandenlagen entsprechen derjenigen des aus III mit einem Alkin am Lig-Ni<sup>0</sup>-System erhaltenen Nickelafünf-ringes [5].

Die Hydrolyseprodukte von IV lassen weitere Rückschlüsse auf die Art der Verknüpfung zu. So liefert IVa 2,3-Dimethyl-2-butensäureanilid (V) in 63%iger Ausbeute als Hydrolyseprodukt, was nur aus dem Nickelkomplex IV' entstehen kann.

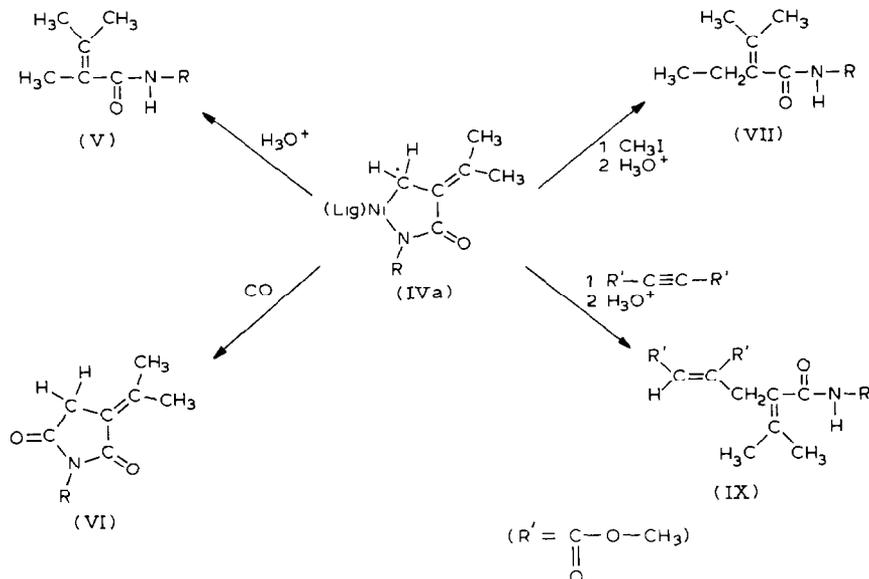
In Übereinstimmung hiermit führt die Einwirkung von Kohlenmonoxid (1 bar) auf IVa zum Heterocyclus 3-(1-Methyl)ethyliden-1-phenyl-2,5-pyrrolidindion (VI) in 67%iger Ausbeute.

\* Verbindungen vom Typ der Azanickelacyclopentanone (ohne eine *exo*-Methylengruppe) wurden unlangst durch Umsetzung von Lig-Ni<sup>0</sup> mit Acrylsäureamidderivaten erhalten [14].

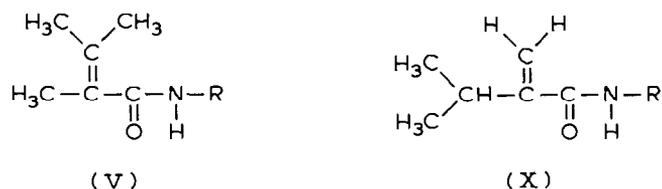
Die Ni-C- $\sigma$ -Bindung in IVa ist weiteren Reaktionen mit Elektrophilen zugänglich. IVa liefert mit Methyljodid nach der Hydrolyse 2-Ethyl-3-methyl-2-butensäureanilid (VII). Die Insertionsreaktion eines aktivierten Alkins, wie Acetylendicarbonsäure-dimethylester (VIII), führt zu einem Nickelasiebenring, der bei Hydrolyse das (Z)-4,5-Bismethoxy-carbonyl-2-(1-methyl)ethyliden-4-pentensäureanilid (IX) in 28%iger Ausbeute ergibt.

Die an IVa durchgeführten Reaktionen belegen eindeutig, dass das Kupplungsprodukt nur durch IV' richtig wiedergegeben wird (Schema 2).

## SCHEMA 2



Während unter dem Einfluss von TMEDA die C-C-Kupplung zwischen I und III hauptsächlich zu einem Komplex gemäss IV' führt, entsteht im Unterschied hierzu in Gegenwart von Bipy in grösserer Menge ein weiteres 1/1 C-C-Kupplungsprodukt. Die Hydrolyse von IVb liefert neben V zusätzlich noch 2-Isopropylacrylsäureanilid (X) (Molverhältnis V/X = 87/13). Während sich V, wie gezeigt, von IV' ableitet, entspricht X dem Nickela-Komplex IV''''.

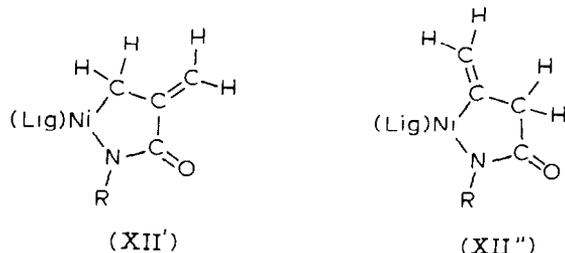


Dass die C-C-Verknüpfung bevorzugt zu IV' und nicht IV'''' führt, kann mehrere Gründe haben, z.B.:

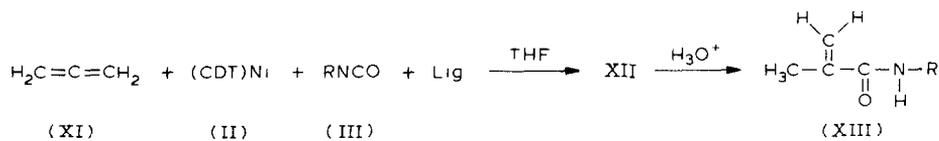
- eine starke sterische Wechselwirkung zwischen den beiden Methylgruppen des Dimethylallens (I) in IV'''' mit den am Nickel komplexierten Liganden. TMEDA ist hierbei, wie Molekülmodelle darlegen, sterisch anspruchsvoller als Bipy.
- die thermodynamisch bevorzugte Ausbildung einer Ni-C<sub>prim.</sub>- gegenüber einer Ni-C<sub>tert.</sub>-Bindung.

(c) die dem C-C-Kupplungsschritt vorgelagerte Komplexbildung des Dimethylallens (I) am Lig-Ni<sup>0</sup>-System erfolgt über die unsubstituierte Doppelbindung [15].

Eine von sterischen Faktoren weniger beeinflusste Reaktion wird beim Einsatz von Allen (1,2-Propadien) (XI) mit Phenylisocyanat (III) am Lig-Ni<sup>0</sup>-System beobachtet. Allen kann im Vergleich zu Dimethylallen jedoch nur die zwei regioisomeren Nickelkomplexe XII' und XII'' liefern.



So entsteht an TMEDA-Ni<sup>0</sup> mit Allen (XI) und Phenylisocyanat (III) der Komplex XIIa, der im IR-Spektrum Banden bei 1566 und 1577 cm<sup>-1</sup> aufweist. Bei der Hydrolyse von XIIa entsteht Methacrylsäureanilid (XIII), was der Struktur XII' entspricht und XII'' widerlegt.



Wird jedoch Methylallen (1,2-Butadien) (XIV) zur Kupplung mit Phenylisocyanat (III) eingesetzt, so ist neben vier regioisomeren Verknüpfungsprodukten noch deren Stereochemie zu berücksichtigen. Geht man davon aus, dass wie beim Dimethylallen

SCHEMA 3

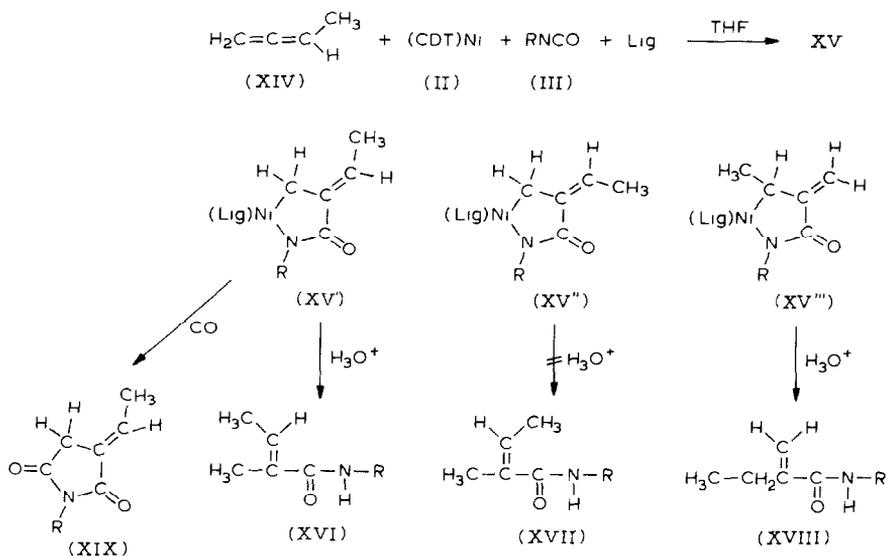


TABELLE 1

ISOMERENVERTEILUNG XV'/XV''' ERMITTELT ANHAND DER HYDROLYSEPRODUKTE XVI/XVIII IN ABHÄNGIGKEIT VON LIGANDEN UND TEMPERATUR

Versuchnr.	Ligand	Reaktionstemperatur (°C)	XVI/XVIII
1	TMEDA	-78 → -10	95 / 5
2	TMEDA	-40	92 / 8
3	TMEDA	-20	86 / 14
4	TMEDA	-2	84 / 16
5	Bipy	-78 → -20	74 / 26
6	Bipy	-40	71 / 29

die Kupplungsreaktion zu einem konjugierten System führt, so reduziert sich die Produktpalette auf die drei Nickelafünfringe XV', XV'' und XV''' (Schema 3).

Die Hydrolysen der Komplexe XV ergeben (*E*)-2-Methyl-2-butensäureanilid (XVI) (aus XV'), sowie 2-Ethylacrylsäureanilid (XVIII) (aus XV'''). Hinweise auf das Hydrolyseprodukt XVII, welches dem Komplex XV'' entsprechen würde, finden sich nicht. Als weitere Stütze für die Struktur gemäss XV' ist auch das nach Einwirkung von Kohlenmonoxid (1 bar) auf XVa (Lig = TMEDA) anfallende (*E*)-3-Ethyliden-1-phenyl-2,5-pyrrolidindion (XIX) (65% Ausbeute) anzusehen.

Wie beim Dimethylallen (I) dargelegt, ergibt sich auch beim Methylallen (XIV) ein Einfluss der Liganden auf die Regioselektivität der C-C-Verknüpfungsreaktion. Die beim Einsatz von Methylallen (XIV) in Abhängigkeit vom Liganden und der Temperatur erhaltene Isomerenverteilung zwischen XV' und XV''' wurde anhand der Hydrolyseprodukte XVI und XVIII ermittelt und erlaubt eine Korrelation mit den Nickelakomplexen (Tab. 1).

Wie aus Tabelle 1 zu entnehmen ist, führt der Einsatz des Liganden Bipy im

TABELLE 2

AUS PHENYLISOCYANAT (III) BZW. METHYLISOCYANAT (XX) MIT DIMETHYLALLEN (I), ALLEN (XI) ODER METHYLALLEN (XIV) AM  $\text{LIG-Ni}^0$ -SYSTEM ERHALTENE NICKELAFÜNFRINGE IV, XII, XV UND XXIa

Ligand	Iso- cyanat	1,2-Dien	Komplex	Ausbeute (%)	IR (KBr) $\nu(\text{C=O})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Fp. (Zers.) (°C)	Elementaranalysen (Gef. (ber.) (%))			
							C	H	N	Ni
TMEDA	III	XI	XIIa	43	1566	174	57.76	7.73	12.54	17.48
							(57.52)	(7.54)	(12.58)	(17.57)
TMEDA	III	XIV	XVa	58	1566	138	59.06	7.30	12.05	16.78
							(58.65)	(7.82)	(12.07)	(16.86)
Bipy	III	XIV	XVb	69	1581	151	64.98	5.05	10.92	15.06
							(64.97)	(4.94)	(10.83)	(15.14)
TMEDA	III	I	IVa	67	1570	160	59.74	8.10	11.54	16.36
							(59.70)	(8.07)	(11.60)	(16.21)
Bipy	III	I	IVb	44	1579	214	65.03	5.24	10.41	14.66
							(65.69)	(5.27)	(10.46)	(14.61)
TMEDA	XX	I	XXIa	35	1571	86	51.65	8.73	14.15	19.94
							(52.03)	(9.07)	(15.33)	(19.56)

TABELLE 3

IR, <sup>1</sup>H-NMR, MS UND Fp. DER DURCH UMSETZUNG DER KOMPLEXE IV, XII UND XV ERHALTENEN VERBINDUNGEN

Verb.	Ausbeute (%)	IR (KBr) (cm <sup>-1</sup> )			<sup>1</sup> H-NMR (CDCl <sub>3</sub> /TMS <sub>int</sub> ) δ(ppm)	MS (70 eV) m/z (M <sup>+</sup> )	Fp. (Lit.) (°C)
		$\nu(\text{N-H})$	$\delta(\text{N-H})$	$\nu(\text{C=O})$			
V	63	3300s	1538vs	1644vs	1.66(s, 3H); 1.81(s, 6H); 7.3 (m, 6H).	189	93 (93-94) [17]
VI	67			1700vs 1768s	1.85(s, 3H); 2.31(b, 3H); 3.30(b, 2H); 7.4(m, 5H).	215	116
VII	29	3260s	1530vs	1636vs	1.05(t, 3H); 1.70(s, 3H); 1.80(s, 3H); 2.30(q, 2H); 7.2(m, 6H).	203	96
IX	28	3250w	1535m	1638s	1.70(s, 3H); 1.85(s, 3H); 3.34(b, 2H); 3.63(s, 3H); 3.79(s, 3H); 5.89(s, 1H); 7.3(m, 5H); 7.94(b, 1H).	331	97
X	11	3245w	1540s	1654s	1.09(d, 6H); 2.87(m, 1H); 5.30(d, 1H); 5.56(s, 1H); 7.3(m, 6H).	189	88
XIII	47	identisch Sadtler [18]				161	87 (87) [19]
XVI	61 <sup>a</sup>	3280m	1538s	1661vs	1.76(m, 3H); 1.90(m, 3H); 6.50(m, 1H); 7.5(m, 6H)	175	77 (77) [20]
XVIII	22 <sup>a</sup>	3275m	1538vs	1661vs	1.11(t, 3H); 2.40(m, 2H); 5.38(t, 1H); 5.69(s, 1H), 7.3(m, 6H).	175	82 (82) [21]
XIX	65			1710vs 1775m	1.85(m, 3H); 3.32(m, 2H), 7.00(m, 1H), 7.4(m, 5H).	211	124

<sup>a</sup> Aus Versuch 5.

Vergleich zu TMEDA zu einer verstärkten Bildung von XV'''. Aus Molekülmodellen ist abzuleiten, dass, wenn, wie beim Dimethylallen (I) diskutiert, auch hier sterische Einflüsse dominieren, diese Ergebnisse zu erwarten sind. So tritt die Methylgruppe des in XV''' fixierten Methylallens mit den Methylgruppen des Liganden TMEDA in starke Wechselwirkung, die beim Liganden Bipy geringer ist.

In gleicher Weise wird verständlich, dass die stereochemisch einheitliche Bildung von XV' gegenüber XV'' bevorzugt ist (Wechselwirkung zwischen dem Methylrest des Methylallens und der C=O-Gruppe des Isocyanates in XV'').

Die zu erwartende Abnahme der Regioselektivität der C-C-Kupplung mit steigender Temperatur ist deutlich zu erkennen (Tab. 1).

Die bisher an Lig-Ni<sup>0</sup>-Systemen aus Isocyanaten und 1,2-Dienen erhaltenen Nickelafünfringe sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

## Experimenteller Teil

Alle Arbeiten werden unter Luftausschluss in ausgeheizten Apparaturen unter Argon durchgeführt. Die Schmelzpunkte sind nicht korrigiert. IR-Spektren: Nicolet 7199 FT-IR; Massenspektren: Finnigan MAT CH5 (70eV); <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Bruker WP 80. Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a. d. Ruhr, durchgeführt.

### *Herstellung des Azanickelacyclopentanons IVa (typische Arbeitsvorschrift)*

Zu 1.10 g (4.97 mmol) (CDT)Ni<sup>0</sup>(II) [16] in 15 ml THF werden bei -78°C 0.57 g (4.97 mmol) TMEDA, 0.59 g (4.97 mmol) Phenylisocyanat (III) und 0.50 g (7.46 mmol) Dimethylallen (I) gegeben. Unter Rühren wird innerhalb von 15 h auf -15°C erwärmt, wobei eine orangerote Suspension entsteht. Nach Zugabe von 20 ml Pentan wird abfiltriert, der Feststoff zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet.

Erhalten: 1.21 g (3.19 mmol, 67%) IVa. Die Herstellung der Komplexe XIIa, XVa, XVb, IVb und XXIa erfolgt analog.

### *Hydrolyse von IVa (typische Arbeitsvorschrift)*

0.12 g (0.33 mmol) IVa werden in 20 ml Diethylether suspendiert und mit 5 ml 1 N Schwefelsäure versetzt. Nach 0.5 h wird mit Diethylether ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand an der Ölpumpe getrocknet. Danach wird das Produkt chromatographisch an Kieselgel 60 (Elutionsmittel Toluol/Diethylether 1/1) gereinigt.

Erhalten: 0.04 g (0.21 mmol, 63%) V. Die Hydrolyse der anderen Komplexe erfolgt analog (Tab. 3).

### *Umsetzung von IVa mit CO zu VI (typische Arbeitsvorschrift)*

0.50 g (1.38 mmol) IVa werden in 30 ml THF suspendiert. Nach Abkühlen auf -78°C wird das Argon abgepumpt, über eine Gasbürette CO (1 bar) eingeleitet und 24 h bei 20°C gerührt. Es werden 147 ml (6.13 mmol) CO aufgenommen. An der Ölpumpe werden die leichterflüchtigen Bestandteile abgezogen. Der Rückstand wird mit Diethylether extrahiert. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und an der Ölpumpe eingengt. Der Rückstand wird aus i-Propanol umkristallisiert.

Erhalten: 0.20 g (0.93 mmol, 67%) VI.

Die Umsetzung von XVa mit CO zu XIX erfolgt analog (Tab. 3).

#### *Herstellung von VII aus IVa mit Methylodid*

0.19 g (0.52 mmol) IVa werden in 10 ml Diethylether bei  $-30^{\circ}\text{C}$  mit 0.37 g (2.63 mmol) Methylodid versetzt und 5 d bei  $20^{\circ}\text{C}$  gerührt. Nach der Hydrolyse mit 10 ml 1 N Schwefelsäure wird mit Diethylether ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel 60 (Elutionsmittel Toluol/Diethylether 5/1) aufgetrennt.

Erhalten: 0.03 g (0.16 mmol, 29%) VII. Daten siehe Tab. 3.

#### *Herstellung von IX aus IVa*

0.46 g (1.27 mmol) IVa werden in 15 ml Toluol bei  $20^{\circ}\text{C}$  2 d mit 0.18 g (1.27 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (VIII) gerührt. Nach der Zugabe von 20 ml Pentan wird abfiltriert, der bräunliche Feststoff mit Pentan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Der Feststoff wird in 40 ml Diethylether suspendiert und mit 15 ml 1 N Schwefelsäure versetzt. Nach 0.2 h wird mit Diethylether ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und an der Ölpumpe eingeeengt. Der Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel 60 (Elutionsmittel Toluol/Diethylether 1/1) aufgetrennt.

Erhalten: 0.12 g (0.36 mmol, 28% bezogen auf IVa) IX. Daten siehe Tab. 3.

#### *Versuch 2 (Tabelle 1) (typische Arbeitsvorschrift)*

Zu 0.74 g (3.35 mmol)  $(\text{CDT})\text{Ni}^0$  (II) in 10 ml THF werden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  0.39 g (3.35 mmol) TMEDA und 0.27 g (5.02 mmol) Methylallen (XIV) gegeben. Innerhalb von 1.5 h werden bei  $-40^{\circ}\text{C}$  0.39 g (3.35 mmol) Phenylisocyanat (III) in 20 ml THF zugetropft. Nach 0.5 h werden 30 ml Pentan zugegeben, man filtriert den entstandenen Niederschlag ab. Der orange Feststoff wird mit Pentan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet.

Erhalten: 0.65 g (1.87 mmol, 56%) XVa.

0.35 g (1.00 mmol) XVa werden in 20 ml Diethylether suspendiert und mit 15 ml 1 N Schwefelsäure versetzt. Nach 1 h wird mit Diethylether ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird gaschromatographisch untersucht.

Erhalten: Molverhältnis XVI/XVIII = 92/8. Die Durchführung der Versuche 1 und 3–6 erfolgt analog (Tab. 1).

#### **Dank**

Frau M. Behrens danken wir für die sorgfältige Mithilfe bei der Durchführung der Experimente.

#### **Literatur**

- 1 (a) G. Burkhart und H. Hoberg, *Angew. Chem.*, 94 (1982) 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 76; (b) H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger und M.J. Romao, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 203.
- 2 H. Hoberg und D. Schaefer, *J. Organomet. Chem.*, 236 (1982) C28; 251 (1983) C51 und Lit. 1b.

- 3 H. Hoberg, D. Schaefer und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 313; D. Walther und E. Dinjus, *Z. Chem.*, 22 (1982) 228.
- 4 H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 266 (1984) 321.
- 5 H. Hoberg und B.W. Oster, *J. Organomet. Chem.*, 234 (1982) C35.
- 6 H. Hoberg und K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.*, 253 (1983) 383.
- 7 H. Hoberg und K. Sümmermann, *J. Organomet. Chem.*, 264 (1984) 379.
- 8 T.S. Jacobs in S.R. Landor (Ed.), *The Chemistry of Allenes*, Vol. 2., Academic Press, London, 1982.
- 9 M. Englert, P.W. Jolly und G. Wilke, *Angew. Chem.*, 84 (1972) 120; *Angew. Chem.*, 83 (1971) 84; P.W. Jolly, C. Krüger, R. Salz und J.C. Sekutowski, *J. Organomet. Chem.*, 165 (1979) C39.
- 10 H. Ulrich in A.T. Blomquist (Ed.), *Cycloaddition Reactions of Heterocumulenes*, in *Organic Chemistry*, Academic Press, New York-London, 1967.
- 11 H. Hoberg und J. Korff, *J. Organomet. Chem.*, 150 (1978) C20.
- 12 H. Hoberg, B.W. Oster, C. Krüger und Y.H. Tsay, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 365.
- 13 F.L. Bowden und R. Giles, *Coord. Chem. Rev.*, 20 (1976) 81.
- 14 T. Yamamoto, K. Igarashi, S. Komiya und A. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7448.
- 15 S. Otsuka, K. Tani und T. Yamagata, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 2491.
- 16 B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.*, 699 (1966) 1.
- 17 W.H. Perkin, *J. Chem. Soc.*, 69 (1896) 1457.
- 18 Sadtler Standard Infrared Grating Spectra 25156.
- 19 W. Autenrich und C. Pretzell, *Chem. Ber.*, 36 (1907) 1262.
- 20 E. Blaise und P. Bagard, *Ann. Chim. (Paris)*, Ser. 8, 11 (1903) 111.
- 21 E.E. Blaise und A. Luttringer, *Bull. Soc. Chim. France*, Ser. 3, 33 (1905) 760.