

Zum Mechanismus der Dienon—Phenol-Umlagerung von o-Chinolacetaten: Versuche mit $(\text{CD}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{BF}_3$

Von

H. Budzikiewicz und J. Gunawan

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Köln,
Bundesrepublik Deutschland

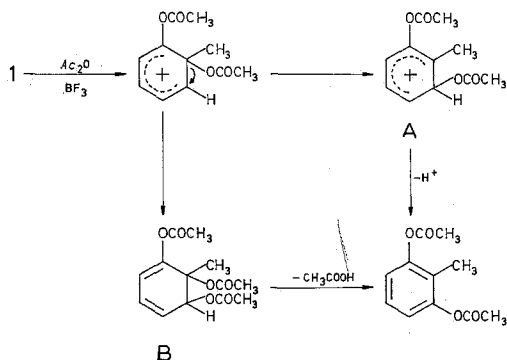
(Eingegangen am 27. Dezember 1972)

The Mechanism of the Dienone—Phenol Rearrangement of 2-Acetoxy Cyclohexadienones: Reactions with $(\text{CD}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{BF}_3$

Dienone—phenol rearrangement in $(\text{CD}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{BF}_3$ of 2-acetoxy cyclohexadienones derived from benzene yields mainly monoacetoxy monotrideoeroacetoxy derivatives of benzene. The implications of these results on the reaction mechanism are discussed.

Dienon—Phenol-Umlagerung von o-Chinolacetaten, die sich vom Benzol ableiten, mit $(\text{CD}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{BF}_3$ führt in der Hauptsache zu Monoacetoxy-monotrideoeroacetoxy-benzol-derivaten. Die Implikationen der Ergebnisse für den Ablauf der Reaktion werden diskutiert.

Bei den von F. Wessely und Mitarb.¹ begonnenen Untersuchungen über den Mechanismus der säure- bzw. BF_3 -katalysierten Dienon—Phenol-Umlagerung von o-Chinolacetaten und verwandten Verbindungen in Essigsäureanhydrid ist bisher die Frage nicht eindeutig geklärt worden, ob — abgesehen von einer allfälligen 1,4-Addition von Essigsäureanhydrid an das Dienonsystem — die Reaktion durch intramolekulare Wanderung der Acetoxygruppe vom $\text{sp}^3\text{-C}$ - zum nächsten unsubstituierten C-Atom des Ringes (A) oder durch Anlagerung eines Acetatrestes aus dem Reagens (z. B. B) erfolgt. Indirekte experimentelle Hinweise für den Mechanismus A erbrachten Umlagerungsversuche von 2-Methyl-o-chinolacetat (1) und 2,3-Dimethyl-o-chinolacetat (2) mit Diacetylsulfid/ BF_3 (keine Bildung entsprechender Thiophenole)² sowie von 1 mit Trifluoressigsäureanhydrid/ BF_3 (Bildung von 2-Acetoxy-6-trifluoracetyltoluol)³, ließen jedoch den Einwand offen, daß es sich um unterschiedliche Reagentien handelt. Die Frage der intramolekularen Wanderung ist insbesondere von Bedeutung für die Überlegungen von Leitich⁴ zum Ablauf der Dienon—Phenol-Umlagerung.

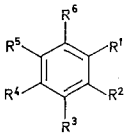
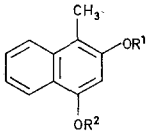


Zur Klärung dieser Fragen haben wir die Umlagerung von *o*-Chinolonacetaten in Hexadeuteroessigsäureanhydrid/ BF_3 untersucht. Die Reaktion wurde jeweils nach 1 Minute unterbrochen, da, wie Versuche unter gleichen Bedingungen mit 2,4- und 4,5-Diacetoxy-*m*-xylol sowie mit 2,4-Diacetoxymesitylen zeigten, Umacetylierung der Phenolacetate in dieser Zeitspanne maximal 1% ausmachte, bei längerer Reaktionsdauer jedoch störende Ausmaße annimmt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 (S. 882) zusammengefaßt.

Verbindungen 1 — 12	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	
	1	CH ₃	H	H	H	H
	2	CH ₃	CH ₃	H	H	H
	3	CH ₃	H	CH ₃	H	H
	4	CH ₃	H	H	CH ₃	H
	5	CH ₃	H	H	H	CH ₃
	6	CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	H
	7	CH ₃	CH ₃	H	CH ₃	H
	8	CH ₃	CH ₃	H	H	CH ₃
	9	CH ₃	H	CH ₃	H	CH ₃
	10	CH ₃	H	H	CH ₃	CH ₃
	11	C ₆ H ₅	H	H	H	H
	12					

Das Mengenverhältnis Monoacetat—Monotrideuteroacetat zu Bistrideuteroacetat bei Umlagerung mit $(\text{CD}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{BF}_3$ wurde massenspektroskopisch bestimmt. Die Struktur der Verbindungen, die eine Acetoxy- und eine Trideuteroacetoxygruppe tragen, ist bei den Derivaten der symmetrischen Moleküle **13**, **14**, **17**, **18**, **20** und **12** eindeutig. Bei dem von **16** zeigt das NMR-Spektrum (s. Tab. 2), daß beide Acetoxy-signale die halbe Intensität, verglichen mit **16**, aufweisen; es liegt somit ein 1 : 1-Gemisch beider Isomeren (**16 a**, **16 b**) vor. Die Struktur der

D-Derivate von **15**, **19** und **21** läßt sich aus einer Analyse der NMR-Signale (s. Tab. 2) ableiten, wobei besonders darauf zu achten ist, daß das Signal einer Acetoxygruppe, die zwei benachbarte CH_3 -Gruppen besitzt, stets bei tieferem Feld auftritt als das einer Acetoxygruppe, zu der nur eine CH_3 -Gruppe o-ständig ist.

Verbindungen 13 — 23	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	
 <p>13—22</p>	13	CH_3	OCOCH_3	H	H	H	OCOCH_3
	13 a	CH_3	OCOD_3	H	H	H	OCOCH_3
	14	CH_3	CH_3	OCOCH_3	H	H	OCOCH_3
	14 a	CH_3	CH_3	OCOD_3	H	H	OCOCH_3
	15	CH_3	OCOCH_3	CH_3	H	H	OCOCH_3
	15 a	CH_3	OCOD_3	CH_3	H	H	OCOCH_3
	15 b	CH_3	OCOCH_3	CH_3	H	H	OCOD_3
	16	CH_3	H	CH_3	H	OCOCH_3	OCOCH_3
	16 a	CH_3	H	CH_3	H	OCOD_3	OCOCH_3
	16 b	CH_3	H	CH_3	H	OCOCH_3	OCOD_3
	17	CH_3	OCOCH_3	H	CH_3	H	OCOCH_3
	17 a	CH_3	OCOD_3	H	CH_3	H	OCOCH_3
	18	CH_3	CH_3	CH_3	OCOCH_3	H	OCOCH_3
	18 a	CH_3	CH_3	CH_3	OCOD_3	H	OCOCH_3
	19	CH_3	CH_3	OCOCH_3	CH_3	H	OCOCH_3
	19 a	CH_3	CH_3	OCOD_3	CH_3	H	OCOCH_3
	19 b	CH_3	CH_3	OCOCH_3	CH_3	H	OCOD_3
	20	CH_3	OCOCH_3	CH_3	H	CH_3	OCOCH_3
	20 a	CH_3	OCOD_3	CH_3	H	CH_3	OCOCH_3
21	CH_3	OCOCH_3	H	CH_3	CH_3	OCOCH_3	
21 a	CH_3	OCOCH_3	H	CH_3	CH_3	OCOD_3	
22	C_6H_5	OCOCH_3	H	H	H	OCOCH_3	
22 a	C_6H_5	OCOD_3	H	H	H	OCOCH_3	
 <p>23</p>	23	COCH_3	COCH_3				
	23 a	COCH_3	COD_3				
	23 b	COD_3	COCH_3				
	23 c	COD_3	COD_3				

Das von Naphthalin abgeleitete Chinolacetat **12** kann von den weiteren Überlegungen ausgeklammert werden; Reaktion mit $(\text{CD}_3\text{CO})_2\text{O}/\text{BF}_3$ bestätigt die früheren Befunde¹³, daß praktisch nur 1,4-Addition zu **23 c** stattfindet.

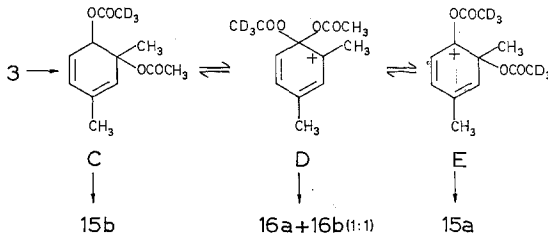
Für die vom Benzol abgeleiteten Chinolacetate ergibt sich, daß die Ergebnisse den *Leitich*schen Hypothesen⁴ voll entsprechen und es überdies erlauben, etwas zu präzisieren:

1. In der Hauptsache (90% und darüber, vgl. unten) findet sich nur eine Trideuteroacetylgruppe im Umlagerungsprodukt, wie es für eine

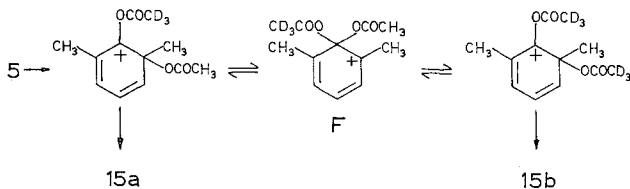
intramolekulare Acetatwanderung (Reaktionsweg **A**) zu erwarten ist (Angriff von CD_3CO^+ an Carbonyl-O des Dienon-Systems).

2. Das Auffinden des bisher übersehenen **16** als zweites Umlagerungsprodukt von **3** sowie die Beobachtung, daß die markierten Derivate **16 a** und **16 b** in gleicher Menge auftreten, bestätigt die „Äquilibrierung“, d. h. die bevorzugte Wanderung der Acetoxygruppe an Ringpositionen, die einen elektronenabgebenden Substituenten tragen (CH_3 , OCOCH_3) und damit die Bildung von **D** als Zwischenstufe, bevor Wanderung an eine unsubstituierte Position und damit Aromatisierung eintritt:

3. In gleicher Weise zu erklären ist auch die Bildung von **15 a** aus **3** und erlaubt zusammen mit den Ergebnissen bei der Umlagerung von **5**, **6** und **7** Aussagen über den Einfluß von Substituenten auf die Lage des Gleichgewichtes **C—D—E**:



Acylal-Strukturen (**D**) sind energetisch ungünstiger als die isomeren Strukturen (**C**, **E**): Umlagerungsprodukte, die über Acylal-Zwischenstufen entstehen, konnten nur bei **3** und **5** nachgewiesen werden, wo Stabilisierung der positiven Ladung durch die CH_3 -Gruppe an C-4 bzw. C-6 erfolgt (**D**, **F**), und auch hier nur als Nebenprodukte (bessere Stabilisierung sollte bei **9** zu erwarten sein; aus allen möglichen Zwischenstufen entsteht jedoch immer **20 a**, so daß keine Aussage möglich ist).



Eine zusätzliche Methylgruppe an C-3 oder C-5 (**6**, **8**, **10**), die die positive Ladung an C-1 stabilisiert, unterdrückt die Einbeziehung der Acylalstruktur in das Gleichgewicht wieder so weitgehend, daß — in gleicher Weise wie bei dem Fehlen einer C-4/C-6-Methylgruppe (**1**, **11**) — entsprechende Reaktionsprodukte nicht nachgewiesen werden konnten. Die Umlagerungsprodukte von **2**, **4** und **7** (ausschließliche Bildung von

19 b) erklären sich damit zwanglos. Diese Ergebnisse runden somit das Bild ab, das durch die Untersuchung von *o*-Chinondiäcetat gewonnen worden ist¹⁴.

4. Von Interesse ist auch, daß bei **6** trotz der für die Bildung von **18** notwendigen drei Umlagerungsschritte eine 1,4-Addition, die gleichfalls zu **18** führen würde, sich aber durch den Einbau eines zweiten CD₃COO-Restes zu erkennen geben müßte, nur weniger als 2% ausmachen kann.

Zu einem geringen Prozentsatz entstehen aus **1**—**11** auch Bis-tri-deuteroacetoxy-Verbindungen. Umacetylierung des primär gebildeten Umlagerungsproduktes ist, wie bereits erwähnt, bei kurzer Reaktionszeit (1 Minute) von geringer Bedeutung ($\leq 1\%$). Ob Umesterung des Chinolacetats eintritt oder ob neben intramolekularer Acetatwanderung auch Weg **B** — externe Addition — eine Rolle spielt, läßt sich jedoch nur durch ¹⁸O-Markierung entscheiden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft möchten wir für die Mittel zur Beschaffung des Massenspektrometers, dem Fonds der Chemie für finanzielle Unterstützung und Herrn Dr. *W. Silhan*, Wien, für Vergleichs-substanzen bestens danken.

Experimenteller Teil

Die Massenspektren wurden mit dem Gerät 731 der Fa. Varian-MAT, die NMR-Spektren mit dem Gerät A-60 der Fa. Varian, Palo Alto, gemessen; als innerer Standard wurde *TMS* verwendet. Die Schmp. sind unkorrigiert.

2,3,4-Trimethyl-o-chinolacetat (6)

Zu einer Paste von 11 g Bleitetraacetat (eisessig-feucht) und 30 ml CHCl₃ wurde tropfenweise eine Lösung von 2,72 g (0,02 mol) 2,3,4-Trimethylphenol in 20 ml CHCl₃ so zugesetzt, daß die Reaktionstemp. 30° nicht überstieg. Nach Beendigung der Zugabe war noch überschüss. Oxidationsmittel vorhanden (Prüfung mit KJ-Stärkepapier). Nach 20 Min. wurde das Reaktionsgemisch mit 50 ml Wasser und 100 ml CHCl₃ versetzt, der gebildete Niederschlag abfiltriert, die org. Phase mit NaHCO₃-Lösung gewaschen und über Na₂SO₄ getrocknet, eingeeengt und bei 0,01 Torr destilliert, wobei zwischen 95 und 105° ein gelbes Öl überging, das nach Zusatz von Petroläther (*PÄ*) kristallisierte. Schmp. (aus Äther/*PÄ* bei —78°) 65—66°, Ausb. 2,2 g (entspr. 55% d. Th.). Molgew. (massenspektroskopisch) 194.

Im NMR-Spektrum (CDCl₃) erschienen die folgenden Signale (vgl. hierzu¹⁵) (δ ppm; Integral; Aufspaltung): —OCOCH₃ (2,10; 3; s), CH₃ (1,36; 3; s, 1,80; 3; verbr. s, 1,94; 3; verbr. s), olef. H (6,04 und 6,90; 2; *AB*-Muster, *J* 16,7 Hz, verbr. Signale).

2,3,6-Trimethyl-o-chinolacetat (8) und 2,5,6-Trimethyl-o-chinolacetat (10)

a) Durch Oxidation von 2,3,6-Trimethylphenol (1,36 g entspr. 0,01 mol) mit Pb(OAc)₄ in Analogie zur Darstellung von **6**. Destillation bei 0,01 Torr ergab zwischen 60 und 80° 1,4 g eines gelben Öls, das säulenchromatographisch

aufgetrennt wurde (Länge der Säule 80 cm, \varnothing 3 cm, 180 g Kieselgel unter 0,08 mm der Fa. Woelm, Laufmittel CHCl_3). Nach 4 l Vorlauf (enthielt im wesentlichen Trimethylbenzochinon) erschien eine gelbe Fraktion (200 ml), aus der nach Abdestillieren des Lösungsmittels gelbe Kristalle von **8** erhalten wurden. Schmp. (aus *P* \ddot{A}) 48°, Ausb. 850 mg (entspr. 44% d. Th.), Molgew. (massenspektroskopisch) 194. Im NMR-Spektrum (CDCl_3) erschienen die folgenden Signale: OCOCH_3 (2,11; 3; s), CH_3 (1,39; 3; s, 1,83; 3; verbr. s, 1,91; 3; verbr. s), olef. H (5,96 und 6,78, 2; *AB*-Muster, *J* 10,8 Hz, mit undeutlich weiter aufgespaltenen Signalen).

Nach weiteren 50 ml Zwischenfraktion erschien eine zweite gelbe Fraktion (150 ml), die nach Destillation **10** als gelbes Öl ergab; Ausb. 400 mg (entspr. 21% d. Th.), Molgew. (massenspektroskopisch) 194. Im NMR-Spektrum (CDCl_3) erschienen die folgenden Signale: —OCOCH_3 (2,05; 3; s), CH_3 (1,37; 1,88; 2,05; jeweils 3; s), olef. H (6,11; 2; s).

b) (Vgl. ¹⁶) 1,8 g (0,01 ml) 2,6-Dimethyl-o-chinolacetat (**5**) in 20 ml absol. Äther wurde mit 50 ml äther. CH_2N_2 -Lösung (aus 5,1 g Nitrosomethylharnstoff) versetzt und 3 Tage stehengelassen, hierauf nochmals mit 50 ml CH_2N_2 -Lösung versetzt und wieder 2 Tage stehengelassen. Nach Abdestillieren des Äthers wurde, wie oben, säulenchromatographisch aufgearbeitet (Laufmittel CHCl_3 /Methanol/Essigester 98 : 1 : 1). Nach 3 l Vorlauf ergab eine gelbe Fraktion (150 ml) ein gelbes Öl (500 mg, entspr. 25% d. Th.), das nach Massen- und NMR-Spektren mit dem nach a) erhaltenen **10** identisch war.

Dienon—Phenol-Umlagerung

0,02 mol des Chinolacetats wurden in 1,5 ml Ac_2O bzw. Hexadeuteroessigsäureanhydrid gelöst und mit 0,4 ml BF_3 -Methylätherat versetzt (Raumtemp.). Nach Eingießen des Reaktionsgemisches in Eiswasser schieden sich bei **2**, **4** und **6—10** Kristalle ab, die aus Methanol/Wasser bzw. Äther/*P* \ddot{A} umkristallisiert und durch Schmp. (s. Tab. 1), Massen- und NMR-Spektrum (s. Tab. 2) charakterisiert wurden. Blieb das Reaktionsgemisch ölig, so wurde mit Äther extrahiert, die Ätherphase durch Schütteln mit NaHCO_3 -Lösung neutralisiert, zur Trockene eingedampft und der Rückstand chromatographisch (20 g Kieselgel, feiner als 0,08 mm der Fa. Woelm, Säule \varnothing 2,5 cm, Länge 10 cm, Laufmittel CHCl_3 /Essigester 95 : 5; für **3** 200 g Kieselgel, Säule \varnothing 3 cm, Länge 80 cm, Laufmittel CHCl_3 /Essigester 98 : 2) gereinigt (**1**, **3**, **5**, **11**, **12**). Charakterisierung der nunmehr kristallisierten Acetate erfolgte wie oben. Die Schmp. der deuterierten Verbindungen (bezüglich der isotopischen Zusammensetzung s. Tab. 1) entsprachen denen der undeuterierten Produkte.

2,4-Dimethylresorindiacetat (15)

war bisher nicht als solches, sondern nur über das durch Verseifung erhaltene Phenol identifiziert worden⁷. Die Struktur ergibt sich aus dem Massenspektrum (M^+ 222, zweimaliger Verlust von Keten¹⁷) sowie dem NMR-Spektrum (s. Tab. 2; arom. H δ 6,67 ppm, verbr. s).

3,5-Dimethylbrenzcatechindiacetat (16)

wurde durch Mischschmp. und durch NMR-Spektrenvergleich mit einem authent. Präparat (durch Reduktion mit Zn/Eisessig aus 2,2-Diacetoxy-4,6-dimethylcyclohexadien⁸ und anschließende Acetylierung dargestellt)

Tabelle 1

Chinolacetat	Lit.	Rk.-Produkt bei Umlagerung mit (CH ₃ CO) ₂ O		Ausb., %	vergl. Lit.	Umlagerung mit (CD ₃ CO) ₂ O			
		Formel	Schmp.*			Monoacetat- monotrideutero- acetat	Struktur	Bis-trideutero- acetat %	
1	5	13	44°	90	7	13a		96	4
2	6	14	106°	95	7	14a		98	2
3	7	15	31°	55	7	15a und 15b (≈ 1:10)		91	9
		16	50°	24		16a und 16b (1:1)		90	10
4	8	17	42°	88		17a		99	1
5	9	15	31°	90	2	15a und 15b (10:1)		96	4
6	3	18	68°	90	3	18a		99	1
7	9	19	110°	95	9	19a		99	1
8		19	110°	92		19b		99	1
9	5	20	63°	95	7	20a		90	10
10		21	76°	90		21a		98	2
11	11	22	93°	90	13	22a		89	11
12	12	23	87°	95	9	20a und/oder 20b		4	96

* Aus Methanol/Wasser; **16** und **20** aus Äther/Petroläther.

Tabelle 2. NMR-Spektren der Umlagerungsprodukte

Verb.	Acetylgruppen ppm			Methylgruppen ppm			Lösungs- mittel				
	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵	R ⁶	R ¹		R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
13	2,27				2,27	2,00					CDCl ₃
13a	a				a	2,00					CDCl ₃
14		2,30			2,30	2,10		2,10			CDCl ₃
14a		a			a	2,10		2,10			CDCl ₃
15	2,25				2,30	1,97		2,13			CDCl ₃
15a	b				c	1,97		2,13			CDCl ₃
15b	c				b	1,97		2,13			CDCl ₃
16				2,17	2,14	2,11		2,30			CCl ₄
16a + 16b				d	d	2,11		2,30			CCl ₄
17	2,25				2,25	1,94			2,30		CDCl ₃
17a	a				a	1,94			2,30		CDCl ₃
18					2,21	2,04					CDCl ₃
18a					a	2,04		2,04			CDCl ₃
19		2,31			2,27	2,13		2,06	2,06		CDCl ₃
19a		—			2,27	2,13		2,06	2,06		CDCl ₃
19b		2,31			—	2,13		2,06	2,06		CDCl ₃
20	2,30				2,30	1,94		2,10		2,10	CDCl ₃
20a	a				a	1,94		2,10		2,10	CDCl ₃
21	2,21				2,27	1,86			2,27		CDCl ₃
22	1,95				1,95	—				1,96	CCl ₄

a: Intensitätsabnahme auf die Hälfte, b: im Reaktionsprodukt Intensitätsabnahme auf 10%, c: im Reaktionsgemisch Intensitätsabnahme auf 90%, d: im Gemisch Intensitätsabnahme auf die Hälfte.

identifiziert. Für *2,5-Dimethylresorcinol* (**17**) ergibt sich die Struktur aus dem Massen- (wie bei **15**) und dem NMR-Spektrum (s. Tab. 2; arom. H δ 6,78 ppm, verbr. s). Als Schmp. (aus Methanol/H₂O) wurde 42° gefunden, während die Literatur¹⁸ 68° angibt. Der Schmp. des freien *2,5-Dimethylresorcins* wurde mit 171° festgestellt (Lit.^{18, 19} 163 bzw. 159°). *4,5,6-Trimethylresorcinol* (**18**) wurde durch sein Massen- (M^+ 236, zweimaliger Verlust von Keten) und NMR-Spektrum (s. Tab. 2, arom. H δ 6,56 ppm, s) identifiziert. *2,5,6-Trimethylresorcinol* (**21**) wurde gleichfalls durch sein Massen- (wie bei **18**) und NMR-Spektrum (s. Tab. 2, arom. H δ 6,67 ppm, s) in seiner Struktur bestätigt.

Literatur

- ¹ Siehe z. B. Ref. 14 und dort angegebene Literatur sowie *G. Billek, J. Swoboda* und *F. Wessely*, *Tetrahedron* **18**, 909 (1962) und *H. Budzikiewicz* und *J. Swoboda*, *Chem. Ber.* **98**, 3264 (1965).
- ² *W. Metlesics, F. Wessely* und *H. Budzikiewicz*, *Tetrahedron* **6**, 345 (1959).
- ³ *G. Schmidt*, Dissertation Univ. Wien, 1961.
- ⁴ *J. Leitich*, *Mh. Chem.* **95**, 853 (1964).
- ⁵ *F. Wessely* und *F. Sinuwell*, *Mh. Chem.* **81**, 1055 (1950).
- ⁶ *F. Wessely, J. Kotlan* und *W. Metlesics*, *Mh. Chem.* **85**, 69 (1954).
- ⁷ *F. Wessely* und *W. Metlesics*, *Mh. Chem.* **85**, 637 (1954).
- ⁸ *W. Metlesics, E. Schinzel, H. Vilcsek* und *F. Wessely*, *Mh. Chem.* **88**, 1069 (1957).
- ⁹ *H. Budzikiewicz, G. Schmidt, P. Stockhammer* und *F. Wessely*, *Mh. Chem.* **90**, 609 (1959).
- ¹⁰ *F. Wessely* und *E. Schinzel*, *Mh. Chem.* **84**, 425 (1953).
- ¹¹ *F. Wessely, L. Holzer* und *H. Vilcsek*, *Mh. Chem.* **83**, 1253 (1952).
- ¹² *K. Fries* und *E. Hempelmann*, *Ber. dtsh. chem. Ges.* **41**, 2614 (1908).
- ¹³ *H. Budzikiewicz* und *W. Metlesics*, *J. Org. Chem.* **24**, 1125 (1959).
- ¹⁴ *H. Budzikiewicz, W. Metlesics* und *F. Wessely*, *Mh. Chem.* **91**, 117 (1960).
- ¹⁵ *W. Regel* und *W. v. Philipsborn*, *Helv. Chim. Acta* **51**, 867 (1968).
- ¹⁶ *F. Wessely, E. Schinzel, G. Spiteller* und *P. Klezl*, *Mh. Chem.* **90**, 96 (1959).
- ¹⁷ *H. Budzikiewicz, C. Djerassi* und *D. H. Williams*, *Mass Spectrometry of Organic Compounds*, S. 471. San Francisco: Holden-Day. 1967.
- ¹⁸ *J. Herzig* und *F. Wenzel*, *Mh. Chem.* **27**, 781 (1906).
- ¹⁹ *A. St. Pfau*, *Helv. Chim. Acta* **9**, 650 (1926).