

# EIN NEUER HETEROCYCLUS MIT ZWEI DIREKT VERKNÜPFTEN PHOSPHORATOMEN IN VERSCHIEDENER WERTIGKEIT

G. BERGERHOFF\* und O. HAMMES

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn, BRD

J. FALBE, B. TIHANYI†, J. WEBER und W. WEISHEIT‡

Ruhrchemie AG, Oberhausen-Holten, BRD

(Received in Germany 24 February 1971; Received in the UK for publication 22 March 1971)

**Zusammenfassung**—Phenylphosphindichloride reagieren mit Malonsäureestern in Gegenwart von t.-Aminen wie beispielsweise Triäthylamin zu 1-Alkoxy-1,2-diphenyl-3,3,5-tricarboxy-1,2-diphosphacyclopenten-5-on-4-en. Die Struktur wurde mit Hilfe von Massenspektren, Phosphor- und Protonen-Kernresonanzspektren und chemischen Reaktionen bewiesen.

**Abstract**—Phenylphosphorousdichlorides react with malonates in presence of tertiary amines like triethylamine to give 1-Alkoxy-1,2-diphenyl-3,3,5-tricarboxy-1,2-diphosphacyclopent-5-en-4-on-es. The structure was confirmed by means of mass spectra, phosphorous- and proton-NMR and chemical reactions.

## EINLEITUNG

BILDET man Derivate des Phosphans ( $\text{PH}_3$ ), in denen zwei Substituenten des Phosphors merklich reaktiver sind als der dritte, so kann man die Reaktionsmöglichkeiten dieser Derivate über Phosphinidene ( $\text{R}-\text{P}$ ) als Zwischenstufen diskutieren. Schmidt *et al.*<sup>1</sup> und Nefedow *et al.*<sup>2</sup> bringen Beispiele, wobei häufig ein intermediär entstehendes Phenylphosphiniden durch verschiedenste Abfangreaktionen gebunden wird. Besonders charakteristisch ist die Reaktion zwischen Phenylphosphiniden und Benzil, wobei 1,1-Spiro-bis-(phosphadioxol) erhalten wird. Ferner ist die Möglichkeit hervorzuheben, über Phosphinidene zu Cyclopolyphosphanen zu gelangen. Hierbei drängt sich der Gedanke auf, Phosphinidene auch mit Carbenen und Carbenanalogen, wie es aus der Literatur bekannt ist,<sup>3,4</sup> zur Reaktion zu bringen. Können genügend mesomeriestabilisierte Systeme entstehen, so ist es denkbar, dass sich hier Verbindungen mit zweifach koordiniertem Phosphor und einer  $\text{P}-\text{C}$ -Doppelbindung bilden. Das beweist die Existenz des Phosphacyanins.<sup>5</sup> Im allgemeinen ist die Entstehung einer Verbindung mit einer  $\text{P}-\text{C}$ -Doppelbindung jedoch nicht zu erwarten, da  $\text{P}-\text{C}$ -Doppelbindungen üblicherweise als instabil gelten.<sup>6</sup> Es wäre jedoch denkbar, dass derartige hypothetische Verbindungen als Zwischenstufen im Reaktionsablauf auftreten. Bei der im folgenden beschriebenen Verbindung wäre eine  $\text{P}-\text{C}$ -Doppelbindung als Zwischenstufe der unerwarteten Cyclisierungsreaktion denkbar.

## ERGEBNISSE

Wir fanden, dass Phenylphosphordichlorid oder substituierte Phenylphosphordichloride  $\text{R}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{PCl}_2$  ( $\text{R} = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$ ,  $\text{NMe}_2$ ,  $\text{CH}_3$  u.a.) unter Stickstoff in Benzol in Gegenwart von Triäthylamin mit aktiven Methylengruppen wie beispielsweise in

\* To whom correspondence should be sent.

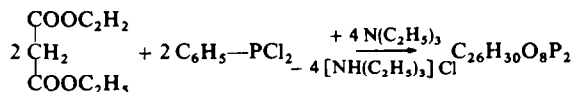
† Früher: Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

‡ Jetzt: Staatliches Materialprüfungsamt NRW, Dortmund-Aplerbeck.

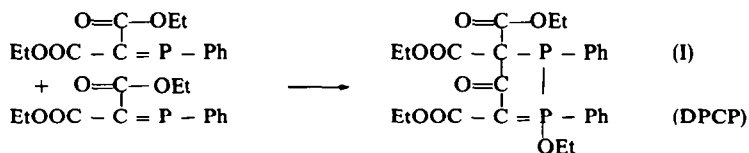
Malonsäurediestern unter Abscheidung von Triäthylammoniumchlorid reagieren (Tabelle 1).<sup>7</sup>

Das aus Malonsäurediäthylester und Phenylphosphordichlorid in Gegenwart von Triäthylamin erhaltene Reaktionsprodukt stellt eine farblose feste Substanz dar, die aus Benzol oder Äthanol in Nadeln auskristallisiert.

Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung zeigen an, dass das Reaktionsprodukt die Summenformel  $C_{26}H_{30}O_8P_2$  aufweist. Dieser Befund entspricht folgender summarischen Reaktionsgleichung:

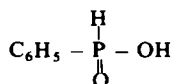


Während die Bestimmung der Struktur auf röntgenographischem Wege mit Ausnahme der Ermittlung der Elementarzelle wegen der Zersetzung des Kristalls im Röntgenlicht nicht ohne weiteres möglich war, konnte die Struktur durch chemische Reaktionen sowie  $^{31}\text{P}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren, Elektronenstoss- und Feldionisationsmassenspektren und IR-Spektren geklärt werden. Die Untersuchungsergebnisse lassen sich so deuten, dass bei der Dimerisierung des hypothetischen Primärproduktes  $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}=\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$  eine OEt-Gruppe vom Kohlenstoff zum Phosphor übertragen wird und unter Aufrichtung einer Doppelbindung im andern Molekül eine Cyclisierung zu 1-Äthoxy-1.2-diphenyl-3.3.5-tricarbäthoxy-1.2-diphenylcyclopenten-5-on-4 (DPCP) erfolgt.



### 1. Chemische Reaktionen

(a) *Hydrolyse mit Wasser.* Während das DPCP bei pH 7 und Zimmertemperatur gegen Wasser relativ stabil ist, findet im alkalischen oder sauren Milieu bei Temperaturen über 50° Hydrolyse statt. Die hierbei isolierten und durch Elementaranalyse, IR-Spektrum sowie GLC-Analyse identifizierten Produkte Phenylphosphonigsäure



Äthanol und insbesondere Aceton-1.1.3-tricarbonsäuretriäthylester lassen sich aus der vorgeschlagenen Strukturformel unmittelbar ableiten. Als Hydrolyseprodukte werden ferner Aceton,  $\text{CO}_2$  und in geringer Menge Malonsäurediäthylester, Essigester und Essigsäure erhalten.

(b) *Umsetzung mit  $\text{Ni}(\text{CO})_4$ .* Ein weiteres charakteristisches Reaktionsprodukt entsteht bei der Umsetzung von DPCP mit Nickeltetracarbonyl, wobei  $\text{Ni}(\text{CO})_3 - \text{C}_{26}\text{H}_{30}\text{O}_8\text{P}_2$  erhalten wird. Die Analyse bestätigt, dass nur eines der beiden Phosphoratome im DPCP ein CO am Nickel substituieren kann. Beim Arbeiten in

verdünnter benzolischer Lösung mit Überschuss von  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  erhält man Kristalle vom Schmelzpunkt 132–134°.

Das 3,3,5-Tricarbmethoxyderivat des DPCP liefert den analogen Nickelcarbonylkomplex, der bei 153° schmilzt. Hiervon konnte röntgenographisch die Elementarzelle bestimmt werden:  $a = 35.64$ ;  $b = 17.76$ ;  $c = 9.44$  Å;  $\gamma = 91^\circ$ ;  $Z = 8$ ; Raumgruppe  $B 2/b - C_{2h}^6$ . Die Beständigkeit im Röntgenlicht war jedoch auch hier nicht gut genug, um Intensitäten zu erhalten, die mehr als die Lagebestimmung der Schweratome gestattet hätten. Röntgenaufnahmen bei tiefen Temperaturen sind im Gange.

## 2. $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum

Das  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum (Abb. 1) zeigt eine AX-Anordnung mit den Verschiebungen  $-80$  ppm (a) und  $+34$  ppm (b) (bezogen auf  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Aus der Kopplungskonstanten von 207 Hz ist auf eine direkte P—P-Verknüpfung zu schliessen.<sup>8</sup> Bei grösserer Auflösung zeigt das Dublett b eine Triplettaufspaltung (Abb. 2), die nach Heteroentkopplung auf die benachbarten Phenylprotonen zurückzuführen sein dürfte. Bei gleicher Untersuchungstechnik verbleibt bei Dublett a jedoch noch eine Multiplettaufspaltung, die auf weitere Protonen in der näheren Nachbarschaft des Phosphors (a) hinweist.



ABB 1.  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektrum des DPCP. Rechtes Dublett: P (b); linkes Dublett: P (a)

Bei der Komplexbildung mit Nickel wird die Verschiebung des Phosphors (a) nur geringfügig verändert, diejenige des Phosphors (b) und die Kopplungskonstante jedoch stark.

	(a)	(b)	$J_{\text{PP}}$
DPCP-Methylester	$-86$ ppm	$+39$ ppm	198 Hz
DPCP-Methylester- $\text{Ni}(\text{CO})_3$	$-72$ ppm	$-17$ ppm	78 Hz

## 3. $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum

Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (Abb 3) lässt sich in drei Bereiche aufteilen, wobei die Gruppen zwischen 2 und 3 ppm Phenylprotonen, zwischen 5.4 und 6.6 ppm Methylenprotonen sowie zwischen 8.4 und 9.4 ppm Methylprotonen zuzuordnen sind.

Die komplexe Natur des Phenylprotonenteils lässt sich auf die Nachbarschaft von P-Atomen zurückführen, die eine direkte Bindung der Phenylgruppen am Phosphor bestätigt.

Im Methylteil sind 4 ineinandergeschachtelte Triplettts zu erkennen, die bei höherer Auflösung (100 MHz) deutlich getrennt sind (Abb. 4). Die Triplettaufspaltung

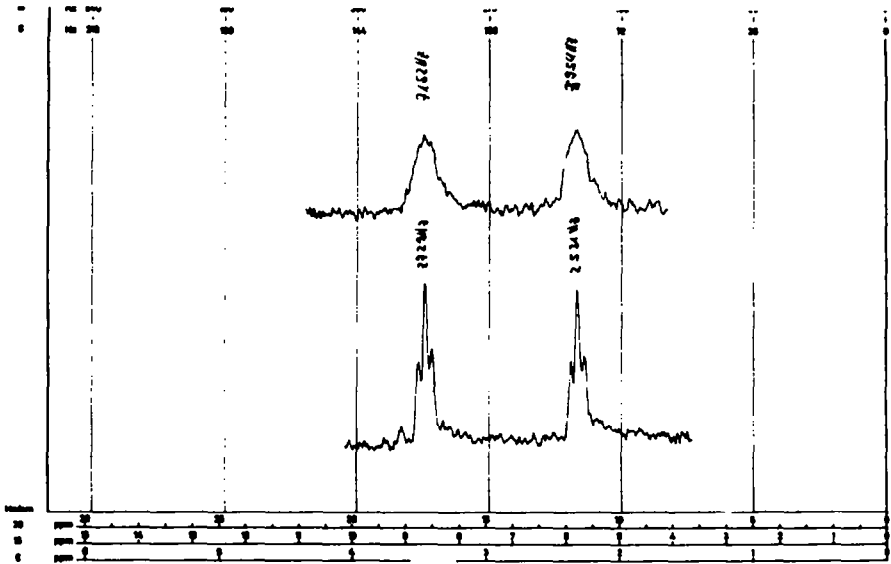


ABB 2.  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektrum des DPCP bei grösserer Auflösung oberer Bildteil: Dublett (a); unterer Bildteil: Dublett (b)

wird durch die Nachbarschaft der Methylenprotonen bewirkt, die schon im Ausgangsmolekül Malonsäurediäthylester vorhanden sind. Der Methylenbereich wird deutlicher, wenn man Methyl- und Methylenprotonen entkoppelt, indem man nacheinander die Frequenzen der Methylprotonen 4-1 einstrahlt (Abb 5a und 5). Für 4-2 bilden sich dann im Methylenbereich Singulets aus. (Da für die Methylprotonen 3 und 4 wegen ihrer Nachbarschaft keine scharfe Frequenzeinstrahlung möglich ist, sind die Ergebnisse hier nicht so eindeutig.) Bei 1 verbleiben dagegen 4 Linien, die man als AB-Teil eines ABX-Spektrums ansprechen kann. Die Äthylgruppen

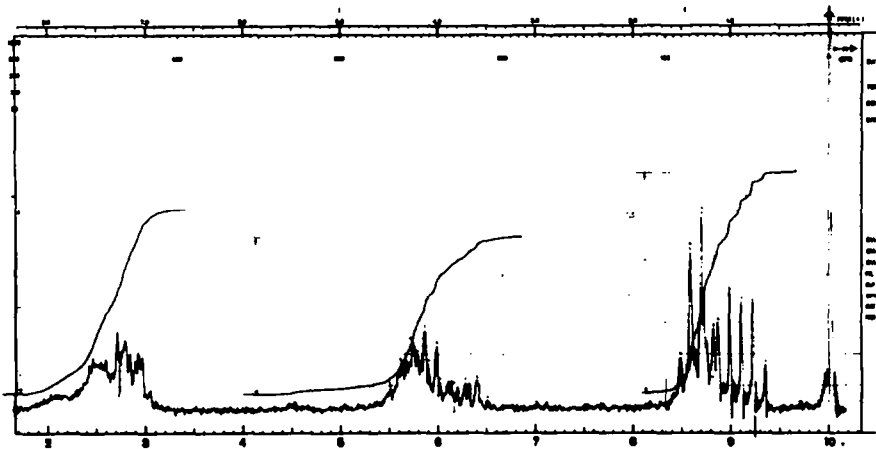


ABB 3.  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrum des DPCP

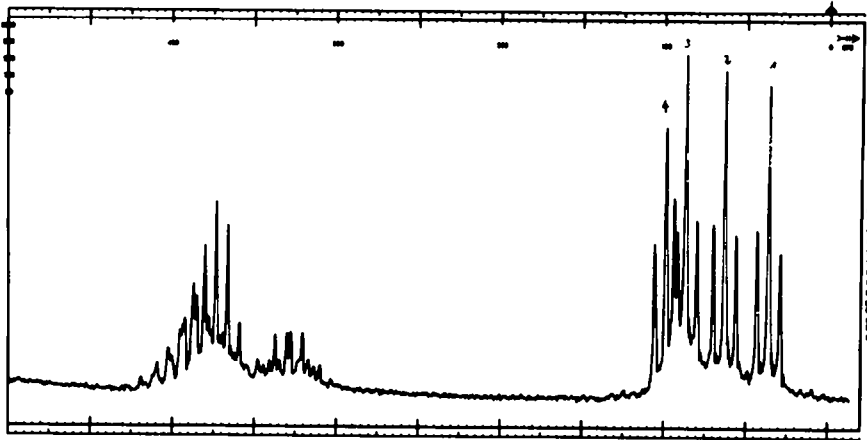


ABB 4.  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrum des DPCP bei 100 MHz. Links: Methylenbereich; rechts: Methylbereich

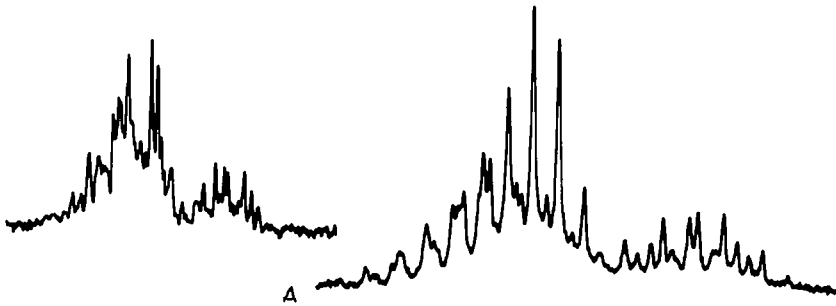


ABB 5a.  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrum des DPCP. Rechter Bildteil: Methylenbereich bei grosser Auflösung; linker Bildteil: Methylenbereich bei Entkopplung von Methylprotonen (3) und (4)

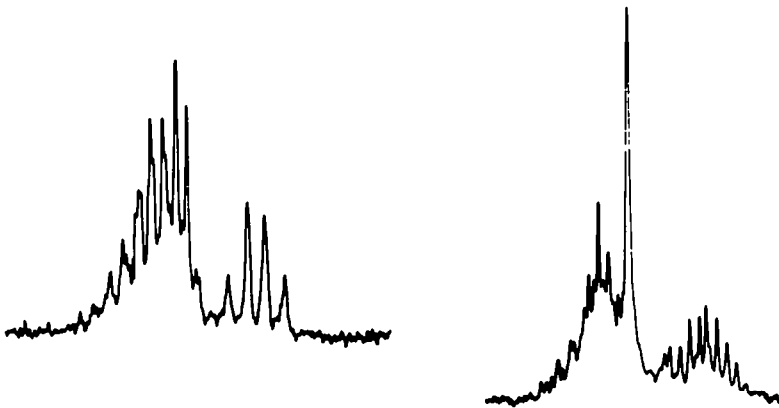


ABB 5b.  $^1\text{H}$ -Kernresonanzspektrum des DPCP. Rechter Bildteil: Methylenbereich bei Entkopplung von Methylprotonen (2); linker Bildteil: Methylenbereich bei Entkopplung von Methylprotonen (1)

2–4 zeigen also normales Verhalten, die Äthylgruppe 1 ist jedoch deutlich verschieden, und ihr Spektrum lässt sich nur verstehen, wenn die beiden Methylenprotonen durch die Nachbarschaft eines chiralen Zentrums (hier der vierfach koordinierte P) magnetisch verschieden werden.<sup>9</sup>

#### 4. Elektronenstossionisationsmassenspektrum

Das Elektronenstossionisationsmassenspektrum (Abb. 6) liefert neben dem Molgewicht (532·1406) hauptsächlich Massen, die nochmals die Estergruppierungen und die Phenylphosphorgruppen bestätigen. Aufschlussreicher sind die Massen 379·0946 und 311·1046, deren Differenz  $C(CO)_2$  den im Molekül vorliegenden Malonsäurebaustein anzeigt, und die Masse 408·1343, die aus dem Grundmolekül 532·1406 durch Abspaltung der  $C_6H_5-PO$ -Gruppierung entstehen muss. Die

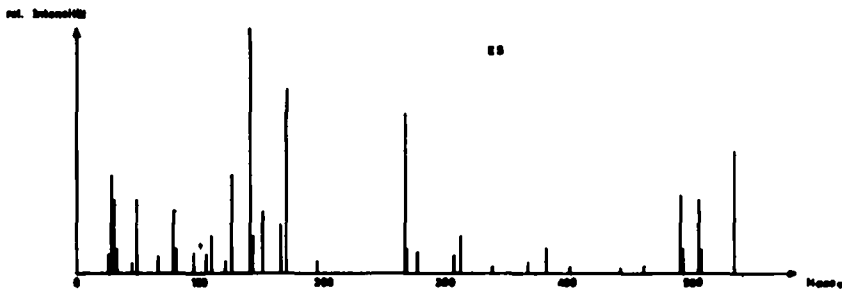


ABB 6. Elektronenstossmassenspektrum des DPCP

Masse 379·0946, die im Prinzip bei Abspaltung eines  $C_6H_5-P-O-C_2H_5$ -Restes verbleibt, hat jedoch als solche noch keine Beweiskraft, da sie z.B. auch durch voneinander unabhängige Abspaltung von  $C_6H_5P$  und  $OC_2H_5$  entstanden sein kann. Die Masse 266·0703 stellt das halbe Molekulargewicht des Ausgangsmoleküls dar und tritt mit einer relativen Intensität von 85% im Spektrum auf.

#### 5. Feldionisationsmassenspektrum

Im Feldionisationsmassenspektrum<sup>10</sup> (Abb.7) treten nur extrem schnell gebildete Fragmentionen auf. Für Mehrstufenabbau und Rekombination ist im Gegensatz zum Elektronenstossmassenspektrum keine Zeit vorhanden. Unter diesem Gesichtspunkt beweist die auftretende Masse 153 das Vorliegen einer  $C_6H_5P-O-C_2H_5$ -Gruppierung im Molekül.

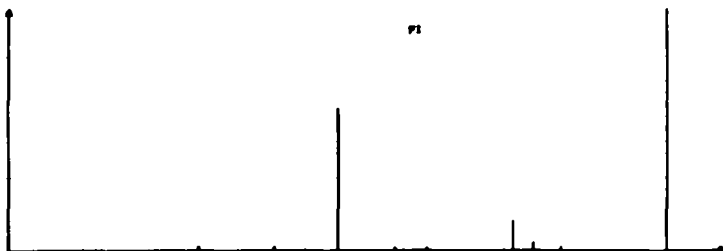


ABB 7. Feldionisationsmassenspektrum des DPCP (gleicher Massenmasstab wie bei Abb. 6)

TABELLE I. DIPHOSPHACYCLOPENTENONE

Reaktionskomponenten	Reaktionsprodukt	Gitterkonstanten	Raumgruppe	Z
A	B	Fp. Molgew.	der Elementarzelle	
Phenylphosphindichlorid	Malonsäurediäthylester	123° 532	a = 16·84; b = 21·18; c = 8·10; γ = 109°	P 2 <sub>1</sub> /b 4
Phenylphosphindichlorid	Malonsäuredimethylester	116° 476	a = 10·0; b = 11·34; c = 11·76; α = 72·5; β = 74·0; γ = 69·5	T 2
p-Bromphenylphosphindichlorid	Malonsäuredimethylester	116° 634	a = 35·13; b = 22·03; c = 7·46	B 2/b bzw. B b 8

Der zweitstärkste Peak zeigt die halbe Molmasse an und damit die Leichtigkeit, mit der das Molekül in zwei identische Massen zu zerlegen ist. (Ein doppelt geladenes Molekülion ist wegen des Fehlens eines durch  $^{13}\text{C}$  bedingten Satellitenpeaks auszuschliessen.) Wenn daneben die Masse 408, die nach Abspaltung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{—PO}$  aus der Molmasse verbleibt, mit grösserer Intensität auftritt, so lässt sich dies durch eine Umlagerung eines Carbonylsauerstoffs an den dreibindigen Phosphor beim Aufheizen des Spektrometers vor der Ionisation erklären.<sup>11</sup>

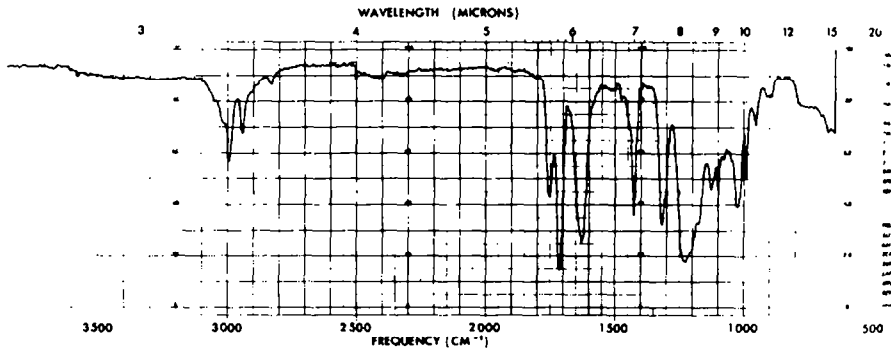


ABB 8. IR-Spektrum des DPCP

Einige kleinere Massen, die durch verschiedene Abspaltungen entstehen können, tragen wegen der Vieldeutigkeit ihrer Entstehung nicht zur Strukturaufklärung bei. Sie widersprechen aber auch nicht der vorgeschlagenen Struktur.

## 6. IR-Spektrum

Das IR-Spektrum von DPCP ist in Abb. 8 wiedergegeben. Es steht im wesentlichen mit der aufgrund der übrigen spektroskopischen Daten und der beschriebenen chemischen Reaktionen aufgestellten Struktur im Einklang. Die beobachteten Frequenzen könnten folgendermassen zugeordnet werden;

Für (C—H) um  $3000\text{ cm}^{-1}$ <sup>12</sup>, für (OC—OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) bei  $1025\text{ cm}^{-1}$ <sup>12</sup>, für (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>—P) bei  $1442$  und  $997\text{ cm}^{-1}$ <sup>13</sup> für (P—P) bei  $480$  und  $453\text{ cm}^{-1}$  im langwelligen Bereich.<sup>13</sup> für (P=C) zwischen  $1230$  und  $1180\text{ cm}^{-1}$ <sup>14</sup> und für (C=O) bei  $1735$ ,  $1765$  und  $1635\text{ cm}^{-1}$ . Der niedrige Wert dürfte der CO-Gruppe am Ring zuzuordnen sein.<sup>12</sup> Bei der Einwirkung von Brom verschwindet die Bande, weil der Ring aufgespalten wird und damit die energetischen Voraussetzungen für die starke CO-Verschiebung entfallen.

## BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung von 1-Äthoxy-1,2-diphenyl-3,3,5-tricarbäthoxy-1,3-diphosphacyclopenten-5-on-4 C<sub>26</sub>H<sub>30</sub>O<sub>8</sub>P<sub>2</sub> (I). In einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflusskühler, Stickstoffeinlass und Tropftrichter wird ein Gemisch von 1000 ml Benzol (absolut), 40.0 g (0.25 Mol) Malonsäurediäthylester und 45 g (0.25 Mol) Phenylphosphordichlorid innerhalb 3 Stunden unter Rühren mit einer Lösung von 69 ml (0.5 Mol) Triäthylamin in 100 ml Benzol versetzt. Die Lösung färbt sich dabei langsam rot. Nach 12 Stunden wird vom ausgefallenen Ammonsalz abfiltriert und das Lösungsmittel bei 40° im Rotationsverdampfer abdestilliert. Der Rückstand kann mit 20 ml abs. Äthanol von der grössten braunen Verunreinigung befreit werden und wird durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Methanol unter Kühlung auf  $-78^\circ$



gereinigt. Ausbeute: 27%. (Gef: C, 58.81; H, 5.33; P, 11.5.  $C_{26}H_{30}O_8P_2$  Ber: C, 58.70; H, 5.68; P, 11.64%) lösl. in: Benzol (11 g/100 g; 20°), Aceton (10.9 g/100 g; 20°), Essigester (1.6 g/100 g; 20°), Chloroform, Tetrahydrofuran, Äthylmethylketon, Schwefelkohlenstoff (45°), Essigsäure; unl. in: Wasser, Äther, Tetrachlorkohlenstoff und Hexan.

2. *Darstellung von 1-Methoxy-1,2-diphenyl-3,3,5-tricarbomethoxy-1,2-diphosphacyclopenten-5-on-4*  $C_{22}H_{22}O_8P_2$ . Die Darstellung erfolgt analog (1), Ausbeute 68%. (Gef: C, 54.8; H, 4.56; P, 12.7.  $C_{22}H_{22}O_8P_2$  Ber: C, 55.5; H, 4.65; P, 13.0%).

3. *Darstellung von 1-Methoxy-1,2-bis-(p-Bromphenyl)-3,3,5-tricarbomethoxy-1,2-diphosphacyclopenten-5-on-4*  $C_{22}H_{20}Br_2O_8P_2$ . Die Darstellung erfolgt analog (1), Ausbeute 66%. (Gef: C, 41.67; H, 3.18; P, 9.77; Br, 25.20.  $C_{22}H_{20}Br_2O_8P_2$  Ber: C, 41.61; H, 3.23; P, 9.45; Br, 25.23%), Löslichkeit wie unter 1.

4. *Darstellung des Nickelcarbonylkomplexes aus  $Ni(CO)_4$  + (1)*. In einem 250-ml-Dreihalskolben mit Stickstoffeinlass, Tropftrichter, Rührer, Rückflusskühler und Hg-Überdruckventil werden 10 g (I) in 100 ml Benzol (gesättigte Lös.) mit 1.71 g  $Ni(CO)_4$  in 40 ml Benzol versetzt. Nach 12 Stunden kann reines, weisses Produkt abfiltriert werden, das nach Trocknen unter Stickstoff an der Luft stabil ist.

5. *Hydrolyse von DPCP*. 14.0 g DPCP und 70 ml destilliertes Wasser wurden unter  $N_2$ -Schutz 1 Stunde bei 75° intensiv gerührt. Hierbei wurden geringe Mengen  $CO_2$  in Freiheit gesetzt.

Das sich abscheidende farblose Öl, das laut gaschromatographischer Untersuchung neben Acetontricarbonsäuretriäthylester noch geringe Mengen an Aceton, Malonsäurediäthylester, Essigester und Essigsäure enthielt, wurde in Äther aufgenommen und mit 20%iger Sodalösung und anschliessend mit Wasser gewaschen. Nach Trocknung und Eindampfen der Ätherlösung verblieb ein Rückstand von 4.7 g.

Das Rohprodukt wurde über das Cu-Salz gereinigt<sup>15</sup> (Ausbeute 3.8 g) und IR-spektroskopisch untersucht. Anhand einer authentischen Probe konnte es als Acetontricarbonsäuretriäthylester identifiziert werden.

Nach dem Eindampfen und Abkühlen der wässrigen Phase kristallisierten 7.1 g Phenylphosphonigsäure aus. Nach dem Umkristallisieren aus Wasser wurde die Phenylphosphonigsäure anhand ihres Schmelzpunktes (70°) sowie der Elementaranalyse identifiziert.

6. *Physikalische Messungen*. Die Kernresonanzmessungen wurden an der Universität Köln mit einem Trüb-Träuber-Gerät bei 90 MHz ( $^{31}P$ ) und mit einem Varian A-60 bzw. HA-100 ( $^1H$ ) durchgeführt. Das Elektronenstossmassenspektrum wurde mit einem MS-CH4/TO4 bei 70 eV und das Feldionisationsmassenspektrum mit einem MAT-CH4/EFO/4B aufgenommen. Das IR-Spektrum wurde mit einem Perkin-Elmer, Modell 221, aufgenommen.

Eine Reihe der beschriebenen Untersuchungen wurden an befreundeten Instituten durchgeführt, in dankenswerter Weise Apparaturen und Erfahrungen zugute kamen.

## LITERATUR

- 1 U. Schmidt, I. Boic, C. Osterroth, R. Schröer, H. F. Grützmaker, *Chem. Ber.* **101**, 1381 (1968)
- 2 O. M. Nefedow, M. N. Manokow, *Angew. Chem.* **78**, 1039 (1966)
- 3 H. Schumann und H. Benda, *Ibid.* **80**, 845 (1968); *Chem. Ber.* **104**, 333 (1971)
- 4 W. Kirmse, *Carbene, Carbenoide und Carbenanaloge*, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1969)
- 5 K. Dimroth und P. Hoffmann, *Angew. Chem.* **76**, 433 (1964); *Ibid.* intern. Edit. **3**, 384 (1964)
- 6 J. Goubeau, *Ibid.* **69**, 77 (1957); **78**, 565 (1966)
- 7 G. Bergerhoff, J. Falbe, B. Tihanyi, J. Weber, W. Weisheit, Österreichisches Patent 282 644 vom 15.7. (1968), Deutsche Offenlegungsschrift 1 918 204 vom 10.4. (1969)
- 8 J. van Wazer, *Top. Phosph. Chem.* **5** (1968)
- 9 H. S. Gutowsky, *J. Chem. Phys.* **37**, 2196 (1962);  
R. O. Abraham und H. J. Bernstein, *Canad. J. Chem.* **39**, 216 (1961)
- 10 H. D. Beckey, *Angew. Chem.* **81**, 662 (1969)
- 11 R. T. Aplin, R. Hands and A. J. H. Mercer, *Organic Mass Spectrometry* **2**, 1017 (1969)
- 12 A. Szymanski, *Infrared Band Handbook*, Plenum Press, New York (1966)
- 13 D. E. C. Corbridge, *Top. Phosph. Chem.* **6**, 235 (1968)
- 14 L. Horner and H. Oediger, *Liebigs Ann.* **627**, 142 (1959)
- 15 R. Willstätter, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **32**, 1272 (1899)