

2-PHENYL-3-AMINOPROPIONITRILE ÜBER MANNICHBASEN—IV

H. MÖHRLE und S. DÖRNBRACK

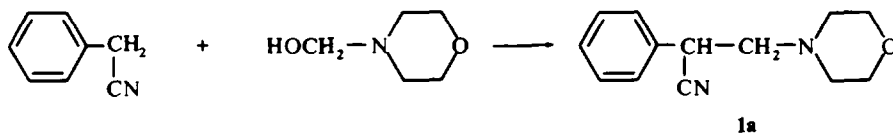
Pharmazeutisches Institut der Freien Universität Berlin

(Received in Germany 4 September 1971; Received in the UK for publication 14 September 1971)

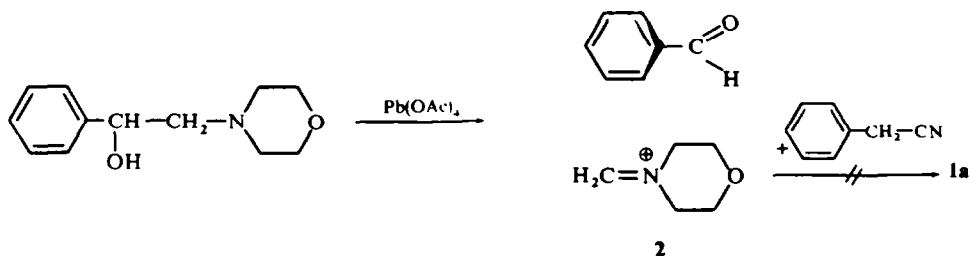
Zusammenfassung—Das von Zief und Mason beschriebene α -Morpholinomethyl- α -toluonitril, welches aus Morpholinomethanol und Benzylcyanid entstehen soll, erweist sich als ein Gemisch mit der Hauptkomponente Dimorpholinomethan neben Benzylcyanid und Morpholin. Die Verbindung mit der erwarteten Struktur wird durch unabhängige Synthesen dargestellt. Ein analytischer Vergleich beweist, dass bei der Mannichreaktion kein Aminonitril entsteht.

Abstract—The α -morpholinomethyl- α -toluonitrile described by Zief and Mason as the product of the reaction of morpholinomethanol with benzylcyanide, is a mixture with dimorpholinomethane as main constituent together with benzylcyanide and morpholine. The compound with the expected structure was synthesized unequivocally. An analytical comparison showed that the Mannich reaction gives no aminonitrile.

ZIEF und Mason¹ untersuchten die Verwendung von Nitrilen als CH-acide Komponenten bei der Mannichreaktion und kamen dabei zu dem Ergebnis, dass normale Nitrile nicht CH-acid genug sind, um eine Mannichreaktion einzugehen. Dagegen soll das aktivere Benzylcyanid nach diesen Autoren mit Morpholinomethanol zu der entsprechenden Mannichbase **1a** reagieren.



Die durch fraktionierte Destillation bei vermindertem Druck gewonnene ölige Verbindung wurde durch den Siedepunkt, das Neutralisationsäquivalent und den Stickstoff-Gehalt charakterisiert. Beim Umsetzen mit Pikrinsäure entstand nur das Morpholinpikrat, was durch eine Retro-Mannichreaktion erklärt wurde.¹

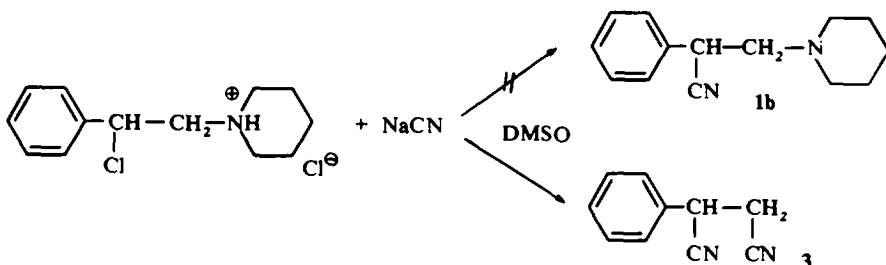


Eigene Untersuchungen wurden im Rahmen der Darstellung von Mannichreagenzien durch glykolanaloge Spaltung von 1,2-Aminoalkoholen durchgeführt. Dabei fiel auf, dass bei Umsatz dieser Methylen-Imonium-Salze mit NH- und CH-aciden Komponenten jeweils dieselben Aminomethylierungsprodukte erhalten wurden, die auch bei der normalen Mannichkondensation entstehen, während die Reaktion bei Benzylcyanid ausblieb. Auch nach der unter äusserst milden Bedingungen verlaufenden Reaktion nach Roth^{2,3} konnte Benzylcyanid nicht mit Methylen-Morpholiniumacetat **2** umgesetzt werden.

Dieser Befund liess Zweifel an der Richtigkeit der Struktur **1a** für die Zief/Masonsche Substanz aufkommen. Die Nacharbeitung der Originalvorschrift¹ ergab, dass bei der Reaktion zwar ein Öl mit dem angegebenen Siedepunkt entsteht, das aber bei der Elementaranalyse stark schwankende Werte liefert, die mit den für **1a** berechneten nicht übereinstimmen. Aus dem NMR-Spektrum und dem dünnschichtchromatographischen Verhalten geht eindeutig hervor, dass das Öl ein Gemisch darstellt, das überwiegend aus Dimorpholinomethan neben Benzylcyanid und Morpholin besteht.

Um die Eigenschaften der Aminonitrile kennenzulernen und gleichzeitig den Nachweis führen zu können, dass bei der Mannichreaktion die entsprechenden Basen vom Typ **1** auch nicht in Spuren entstehen, sollten die 1-Phenyl-3-aminopropionitrile synthetisiert werden.

Zunächst wurde versucht, entsprechend der allgemeinen Methode von Friedman und Shechter⁴ sekundäre Alkylhalogenide mit Alkalicyaniden in Dimethylsulfoxid zu den gewünschten Aminonitrilen **1** umzusetzen. Die Reaktion mit 1-Phenyl-1-chlor-2-piperidino-äthan-hydrochlorid⁵ lieferte aber nicht das erwünschte Cyanamin **1b**, sondern das Phenylbernsteinsäuredinitril **3**, wie sich aus der Elementaranalyse und dem spektroskopischen Verhalten ergab.



Es erfolgt also neben dem Halogen-Cyanid- noch ein weiterer Amin-Cyanid-Austausch. Dies muss auf die starke Aktivierung durch den β -Substituenten zurückgeführt werden, da beim entsprechenden Aminoalkohol unter gleichen Bedingungen kein Austausch möglich ist.

Nachdem auf diesem Wege die Aminonitrile nicht dargestellt werden konnten, wurde nunmehr Cyanphenylacetaldehyd zu dem Enamin **4a** umgesetzt⁶ und dieses zum Cyanamin **1a** reduziert.



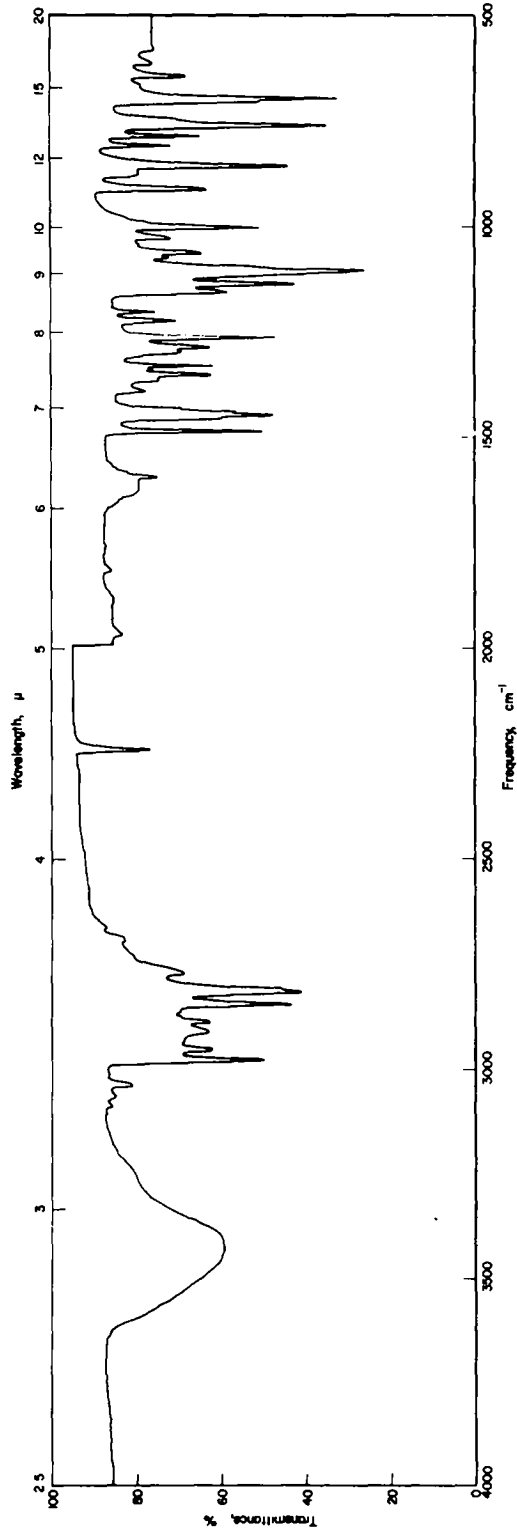


Abb. 1. IR-Spektrum von Ia in KBr

Die Hydrierung des kristallinen Enamins **4a** gelingt bei 24stündiger Einwirkung eines Natriumborhydrid-Überschusses in wässrigem Methanol oder auch in Dimethoxyäthan unter Zusatz von Äthanol in *ca* 75% Ausbeute.

Das Aminocyanid **1a** ist kristallin, lässt sich im Vakuum unzersetzt sublimieren und bildet ein Hydrochlorid, das sich bei längerem Stehen zersetzt, während das Perchlorat praktisch unbegrenzt haltbar ist.

Beim Versuch der Darstellung eines Methojodids erfolgt Zersetzung unter Bildung von N-Dimethylmorpholiniumjodid. Die Struktur für **1a** ergibt sich eindeutig aus der Elementaranalyse, dem IR- und NMR-Spektrum.

Im IR-Spektrum ist die Nitrilbande bei 2245 cm^{-1} vorhanden; sie ist aber im Vergleich zu der des Enaminonitrils **4a**, das bei 2185 cm^{-1} absorbiert, wesentlich schwächer. Dies stimmt mit der Beobachtung von Cross und Rolfe⁷ überein, dass mit der Konjugation zur Nitrilfunktion neben der bathochromen Frequenzverschiebung um *ca* 40 cm^{-1} eine wesentliche Verstärkung der Absorptionsintensität auftritt.

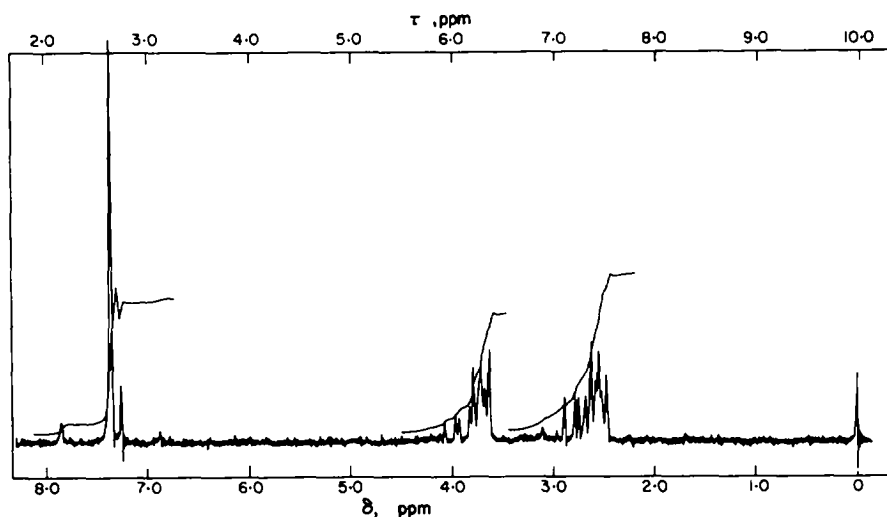


ABB. 2. NMR-Spektrum von **1a** in CDCl_3 bei 37° (60 MHz)

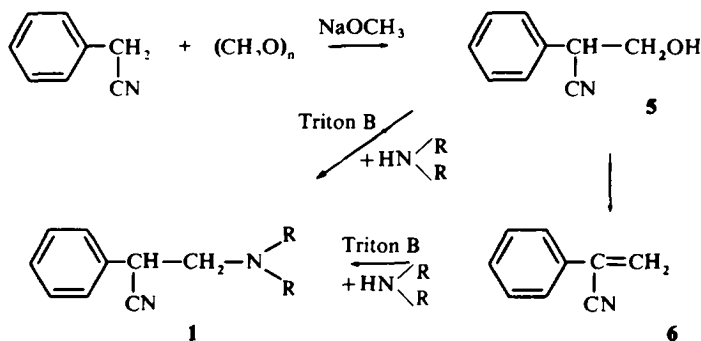
Das NMR-Spektrum zeigt neben dem Singulett der Aromatenprotonen bei $\tau = 2.63$ die Morpholinringprotonen als zwei Multipletts bei $\tau = 7.45$ (Methylenprotonen neben N) und bei $\tau = 6.28$ (Methylenprotonen neben O). Die drei Protonen der aliphatischen Kette bilden einen ABX-Spektraltyp, wobei die beiden Wasserstoffatome der Methylengruppe durch das benachbarte Asymmetriezentrum magnetisch nicht äquivalent sind.⁸ Deshalb erscheint das benzyliche Proton als Quadruplett bei $\tau = 6.05$, wogegen die Methylenprotonen als AB-Teil bei $\tau = 7.10$ und $\tau = 7.32$ auftreten.

Wider Erwarten gelang die Reduktion der Enaminonitrile **4b-d**, die sich nur in der Aminkomponente unterscheiden, nicht analog. Auch die von Eiden und Iwan⁹

zur Sättigung von ähnlichen Verbindungstypen benutzte katalytische Hydrierung mit Palladium-Kohle in Dioxan bei erhöhter Temperatur war ohne Erfolg. Weitere Hydrierungsversuche unter Veränderung des pH-Wertes, der Lösungsmittel und Katalysatoren scheiterten ebenso wie die Reaktion mit Ameisensäure.¹⁰ Über ähnliche Beobachtungen berichten Sieveking und Lüttke,¹¹ die bei der Reduktion geminaler Dinitrile mit Lithiumalanat nicht die erwarteten Diamine, sondern lediglich die Cyanoenamine erhielten, die gegen weitere Reduktion resistent waren.

Dies ist verständlich, wenn die Cyan-Funktion als heteroanaloge Carbonyl-Verbindung betrachtet wird, da dann Cyanoenamine vom Typ V insgesamt heteroanaloge vinyloge Amidsysteme darstellen. Dass die Reduktion dennoch beim Morpholinderivat **4a** gelingt, ist offensichtlich auf die vergleichsweise geringere Basizität des Morpholins gegenüber den anderen Aminen (Unterschied *ca* 3 pK-Einheiten) zurückzuführen.

Überraschenderweise ergab das Literaturstudium, dass z. T. 'Mannichbasen' vom Typ **1**, wenn auch auf anderem Wege, bereits dargestellt worden waren, obgleich sie in der Monographie von Hellmann und Opitz¹² nicht erwähnt wurden. Stewart und Hung Chang¹³ erhielten durch basenkatalytische Addition von Aminen an Atropinonitril die entsprechenden Verbindungen **1**.



Atropinonitril **6** wurde von den Autoren nach einem US-Patent¹⁴ hergestellt, wobei besonders die zweite Stufe, die Pyrolyse der Methylolverbindung **5**, kombiniert mit einer Kurzwegdestillation, recht zeitraubend war und nur unreine, schon teilweise polymerisierte Präparate liefert.

Für die Darstellung der Aminopropionitrile **1** verbesserten wir das Verfahren, indem die Pyrolyse des Hydroxymethylderivats umgangen wurde. Es gelang uns, aus der Methylolverbindung **5** unter Katalyse von Benzyltrimethylammoniumhydroxid am Wasserabscheider das Atropinonitril *in situ* zu erzeugen und gleichzeitig mit dem entsprechenden Amin in einer Eintopfreaktion zu **1** umzusetzen. Das auf diese Weise dargestellte Morpholinderivat **1a** war mit dem durch Reduktion des Enamins **4a** gewonnenen Produkt identisch. Die übrigen Aminocyanide **1b-d** erwiesen sich als wesentlich instabiler. Während **1a** im Vakuum ohne Zersetzung sublimiert werden kann, gelingt dies bei **1b-d** nicht mehr. **1a** zeigt bei der Dünnschichtchromatographie an Kieselgel kaum Zersetzungserscheinungen, wogegen die Schwanzbildung und Zersetzung zu Atropinonitril vom Piperidin- über das Hexamethylenimin- zum Pyrrolidinderivat zunimmt.

Nachdem die Struktur von **1a** gesichert war und ein dünnschichtchromatographisches Verfahren zu seinem Nachweis entwickelt, wurde nochmals die Vorschrift von Zief und Mason nachgearbeitet und eindeutig bewiesen, dass keine Spur der 'Mannichbase' entstanden war. Ebensowenig kann **1a** bei der Rothschen Methode nachgewiesen werden, d. h. also, dass Benzylcyanid in diesen Fällen für eine Mannichreaktion nicht CH-acide genug ist.

EXPERIMENTELLER TEIL

Soweit nichts anders vermerkt, wurden Schmelzpunkte im Mettler FP1 ermittelt und unkorrigiert angegeben. Die IR-Messungen erfolgten im Perkin-Elmer-Spektralphotometer Modell 237; KBr Technik. Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Varian-A-60-A-Gerät aufgenommen. TMS als innerer Standard. Die Mol.-Gew. wurden massenspektrometrisch mit einem Varian-CH-7-Varian-Mat und einem MS-9-Furnia-AEI-Gerät ermittelt. Wenn nicht anders angegeben, wurden DC-Alufolien-Kieselgel F 254 der Firma Merck verwendet; Fließmittel: Aceton/Petroläther (50–70°) 20 + 80.

Versuch einer indirekten Mannichkondensation. 2.07 g (0.01 m) 1-Phenyl-2-morpholinoäthanol-(1), 3.5 g (0.03 m) Benzylcyanid und 4.5 g Bleitetraacetat wurden in Benzol nach³ umgesetzt. In weiteren Versuchen wurde zuerst die Spaltung vorgenommen und dann Benzylcyanid zugesetzt. In keinem Fall gelang es, das Propionitrilderivat nachzuweisen.

Methylen-bismorpholin. Die Darstellung erfolgte nach Ref. 15. Farblose Flüssigkeit, Sdp₁₂ 114–116° (Lit¹⁵ Sdp₁₀ 110–112°). Mol. Gew. Ber.: 186.3 Gef.: 186 massenspektrometrisch. NMR-Spektrum: Multiplett $\tau = 6.32$ ppm (—CH₂—O—); Multiplett $\tau = 7.48$ ppm (—CH₂—N<); Singulett $\tau = 7.07$ ppm (>N—CH₂—N<). Ein Singulett bei $\tau = 7.99$ ppm zeigt eine geringe Verunreinigung mit Morpholin an (NH-Proton mit D₂O austauschbar).

*Nacharbeitung der Vorschrift von Zief und Mason.*¹ Die sorgfältige Reproduktion der Bedingungen ergab ein Destillat mit dem beschriebenen Siedepunkt 7 mm/103–105°. (Gef.: C, 62.18; H, 9.47; N, 15.83, 14.83, für Mannichbase Ber.: C, 72.19; H, 7.46; N, 12.95, für Methylenbismorpholin Ber.: C, 58.03; H, 9.74; N, 15.04%). NMR-Spektrum: Zeigt dieselben Signallagen wie Methylen-bismorpholin; zusätzlich erscheinen noch das Singulett der Aromatenprotonen ($\tau = 2.63$) und das der Methylprotonen des Benzylcyanids. Letzteres Signal fällt unter das Multiplett der Morpholin —CH₂—O-Protonen, kann aber durch die Integration erkannt werden ($\tau = 6.32$ ppm).

Eine dünnschichtchromatographische Auftrennung des Zief/Mason-Destillates ergab die Zusammensetzung aus Methylen-bismorpholin neben geringen Mengen Benzylcyanid und Morpholin. Ein weiterer Fleck mit äusserst geringer Intensität, der nur im UV sichtbar war ($R_f = 0.53$; Woelm), wurde nicht identifiziert.

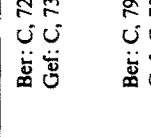


Bildung eines HCl-Salzes. Die ätherische HCl-Lösung ergab Kristalle, die aus Äthanol/Äther umkristallisiert wurden, Schmp. 179° (Linström), Mischmp. mit Morpholinhydrochlorid: 178°. Die IR-Spektren waren deckungsgleich.

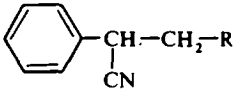
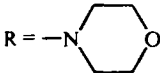
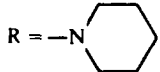
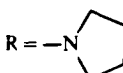
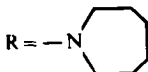
Phenylbernsteinsäuredinitril 3. 26.0 g (0.1 m) 1-Phenyl-1-chlor-2-piperidino-äthan-hydrochlorid⁵ wurden in Substanz unter Rühren zu einer Suspension von 5.4 g (0.11 m) Natriumcyanid in 50 ml DMSO bei 80° (Ölbadtemperatur) zugegeben. Die entstandene braune Lösung wurde unter Rühren weitere 3 Std. auf gleicher Temperatur gehalten. Nach dem Erkalten wurde in 200 ml Wasser gegossen und wiederholt mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Nach Waschen der vereinigten organischen Extrakte wurde über Natriumsulfat sicc. getrocknet und das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt.

Der Rückstand, 19.6 g braunes Öl, wurde fraktioniert destilliert. 1. Fraktion Sdp₁ 60–135°: 1.0 g farbloses Öl; 2. Fraktion Sdp₁ 135–137°: 13.0 g farbloses Öl.

Der braune Rückstand zersetzte sich bei weiterem Erhitzen. Die 2. Fraktion kristallisierte nach kurzer Zeit durch. Umkristallisation aus 70proz. Äthanol lieferte 11.5 g farblose, nadelförmige Kristalle vom Schmp. 66–67°. Nach Sublimation im Vakuum bei 1 mm/60–70°; Schmp. 68° (Lit. Schmp.¹⁶ 68°). C₁₀H₈N₂ (156.2) Ber.: C, 76.89; H, 5.16; N, 17.94. Gef.: C, 76.90; H, 5.12; N, 17.94%. R_f : 0.23. IR-Spektrum: scharfe Bande bei 2245 cm⁻¹ (—CN); NMR-Spektrum: $\tau = 2.62$ Singulett (aromat. Protonen), $\tau = 5.85$ Triplett (>—CH—CN), $\tau = 7.06$ Duplett (—CH₂—CN).

Darstellung der Enamine 4. Analog 6) wurden 0.05 m Cyanophenylacetaldehyd¹⁷ mit 0.05 m sekundärem Amin in Gegenwart von 50 mg *p*-Toluolsulfonsäure in Benzol am Wasserabscheider umgesetzt.

	Schleppmittel	Schimp.	R, Kieselgel auf Kieselgel F 254/366 Woelm	Summenformel Mol.-Gew.	
	Benzol	113° Lit ⁶ 112-113°	0.18	Ber: C, 72.87; H, 6.58; N, 13.07. Gef: C, 73.06; H, 6.58; N, 13.07%. C ₁₃ H ₁₄ N ₂ O (214.3)	
4b R = 	Toluol	99.5° Lit ⁶ 99-99.5°	0.38	Ber: C, 79.20; H, 7.59; N, 13.19. Gef: C, 79.36; H, 7.59; N, 13.57%. C ₁₄ H ₁₆ N ₂ (212.3)	
4d R = 	Xylol	81.5°	0.38	Ber: C, 79.61; H, 8.02; N, 12.38. Gef: C, 79.48; H, 7.78; N, 12.49%. C ₁₅ H ₁₈ N ₂ (226.3)	
IR	4b u. 4d scharfe Bande bei 2160 cm ⁻¹ (—CN) 4a scharfe Bande bei 2185 cm ⁻¹ (—CN)				
NMR	4a τ = 2.72 Singulett (aromat. Protonen) τ = 3.17 Singulett (=CH—N) τ = 6.28 Multiplett (Morpholinringprotonen)				
MS	4a 77(100), 85(85), 101(70), 102(90), 128(55), 129(55), 141(25), 155(75), 169(45), 183(40), 199(11), 214(75)				

		Schmp.	Summen- formel Mol.Gew.	Ber. Gef.			DC Rf	Aus- beute
				C	H	N		
								
	Base	80-2° Lit. ¹³ 80-81°	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ O (216.3)	72.19 72.32	7.46 7.59	12.95 12.97	0.34	30%
1a	R = 							
	Perchlorat	147-8°	C ₁₃ H ₁₇ N ₂ ClO ₅ (316.8)	49.29 49.26	5.41 5.44	8.84 8.85		
	Base	45-8° Lit. ¹³ 46-47°	C ₁₄ H ₁₈ N ₂ (214.3)	78.46 78.60	8.47 8.44	13.07 13.03	0.63 schwach. Schwanz- bildg.*	30%
1b	R = 							
	Perchlorat	123-4°	C ₁₄ H ₁₉ N ₂ ClO ₄ (314.8)	53.42 53.51	6.08 6.01	8.90 8.73		
	Base	34-8°	C ₁₃ H ₁₆ N ₂ (200.3)	77.96 78.27	8.05 7.84	13.99 13.90	0.41 starke Schwanz- bildg.*	41%
1c	R = 							
	Perchlorat	112-3°	C ₁₃ H ₁₇ N ₂ ClO ₄ (300.8)	51.92 52.00	5.70 5.61	9.31 9.24		
	Base	bei Raumtemperatur flüssig, bei -20° farblose Kristalle	C ₁₅ H ₂₀ N ₂ (228.3)				0.72 starke Schwanz- bildg.	21%
1d	R = 							
	Perchlorat	123-125° (Linström)	C ₁₅ H ₂₁ N ₂ ClO ₄ (328.8)	54.79 54.64	6.44 6.55	8.52 8.40		

* Zersetzung zu Atroponitril (Rf 0.67)

Reduktion von 4a zum 2-Phenyl-3-morpholino-propionitril. 1.0 g 4a wurden in 30 ml Dimethoxyäthan gelöst, 20 ml Äthanol 99% hinzugefügt und innerhalb 1 Std. unter Rühren successive mit 1.0 g Natriumborhydrid versetzt. Unter weiterem Rühren wurden nach 3 Std. nochmals 100 mg Natriumborhydrid zugegeben. Nach 24stdg. Stehenlassen wurde die vollständige Umsetzung festgestellt.

Der stark alkalische Ansatz wurde mit 2n H₂SO₄ fast neutralisiert und das Lösungsmittel bis auf 10 ml entfernt. Der Rückstand wurde mit 50 ml Wasser verdünnt, mit 2n H₂SO₄ schwach angesäuert und 1 Std. unter Rühren bei 70° im Ölbad erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde mit 3n Natronlauge alkalisiert, 6× mit je 30 ml Methylenchlorid ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen mit Wasser gewaschen, über K₂CO₃ getrocknet und das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen—Langsame Kristallisation bei 0°, Ausbeute: 750 mg = 75% d. Theorie; farblose Würfel; Umkristallisation aus Äther/Petroläther, Schmp. 80.2° (Lit.Schmp.^{1,3}) 80–81°, Daten der Verbindung s. Tabelle.

Ohne Äthanolzusatz war keine Umsetzung festzustellen. In ähnlicher Weise gelang die Reduktion in wässrigem Methanol bei gleicher Ausbeute.

Addition sekundärer Amine an Atropionitril. Rohes 2-Phenyl-3-hydroxy-propionitril wurde dargestellt.¹³ 15.0 g (0.1 m) rohes 2-Phenyl-3-hydroxy-propionitril, das einen zähen, gelben Brei bildete und noch etwas Methanol und Kochsalz enthielt, wurde mit 10.4 g (0.12 m) Morpholin und 3 Tropfen 40proz. methanolischer Benzyltrimethylammoniumhydroxidlösung in 30 ml wasserfreiem Benzol versetzt und 4 Std. am Wasserabscheider gekocht. Anschliessend wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Es hinterblieb ein gelbes bis rotbraunes Öl, das vollständig durchkristallisierte, Ausbeute: 7.2 g = 30% d.Th.

Die Reinigung erfolgte über das Perchlorat, aus dem anschliessend mit Ammoniak die Base in Freiheit gesetzt wurde.

Die übrigen analogen Verbindungen wurden auf die gleiche Weise dargestellt.

Bei 1b–d erfolgte bei der Destillation im Vakuum eine Retroreaktion zu Atropionitril und sekundärem Amin.

Beim Versuch der Bildung eines Methojodids erfolgte ebenfalls Zersetzung, und es wurde lediglich das Methojodid des zunächst gebildeten sekundärenamins erhalten.

Die Hydrochloride von 1a–d sind nur kurze Zeit beständig und zersetzen sich unter Gelbfärbung.

Dagegen sind die Perchlorate von 1a–c praktisch unbegrenzt haltbar, während das Perchlorat von 1d schon nach wenigen Tagen selbst beim Trocknen über P₂O₅ sich verflüssigt.

Danksagung—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die Unterstützung unserer Arbeit.

LITERATUR

- ¹ M. Zief und J. P. Mason, *J. Org. Chem.* **8**, 1 (1943)
- ² H. J. Roth, *Arch. Pharmaz.* **294**, 427 (1961)
- ³ H. J. Roth, *Ibid.* **294**, 623 (1961)
- ⁴ L. Friedman und H. Shechter, *J. Org. Chem.* **25**, 877 (1960)
- ⁵ H. J. Roth und H. Schlump, *Arch. Pharmaz.* **296**, 737 (1963)
- ⁶ A. Novelli, A. P. G. V. de Varela und J. D. Bonafede, *Tetrahedron* **24**, 2481 (1968)
- ⁷ L. H. Cross und A. C. Rolfe, *Trans. Faraday Soc.* **47**, 354 (1951)
- ⁸ H. Kessler, *Tetrahedron* **24**, 1857 (1968)
- ⁹ F. Eiden und J. Iwan, *Arch. Pharmaz.* **303**, 612 (1970)
- ¹⁰ G. Opitz, H. Müldenberger und H. Suhr, *Liebigs Ann.* **649**, 47 (1961)
- ¹¹ H. V. Sieveking und W. Lüttke, *Angew. Chem.* **81**, 432 (1969)
- ¹² H. Hellmann und G. Opitz, *α-Aminomethylierung*. Verlag Chemie, GmbH Weinheim/Bergstr. (1960)
- ¹³ J. M. Stewart und Ch. Hung Chang, *J. Org. Chem.* **21**, 635 (1956)
- ¹⁴ Walker, U.S. Patent 2,478,990; *Chem. Abstr.* **44**, 2009 (1950)
- ¹⁵ F. Chapman, *J. Chem. Soc.* 1631 (1949)
- ¹⁶ David T. Mowry, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2108 (1946)
- ¹⁷ R. Walthar und P. G. Schickler, *J. Prakt. Chem.* (2) **55**, 331 (1897)