

## Umlagerungen von Heterocyclen, VII<sup>1)</sup>

### Ketenoid Umlagerung von 2-Pyronen zu Naphthalin-Derivaten

Thomas Kappe \* und Heinrich Schmidt

Institut für Organische Chemie der Universität Graz,  
Heinrichstr. 28, A-8010 Graz (Österreich)

Eingegangen am 26. Januar 1979

#### Rearrangement Reactions of Heterocycles, VII<sup>1)</sup>

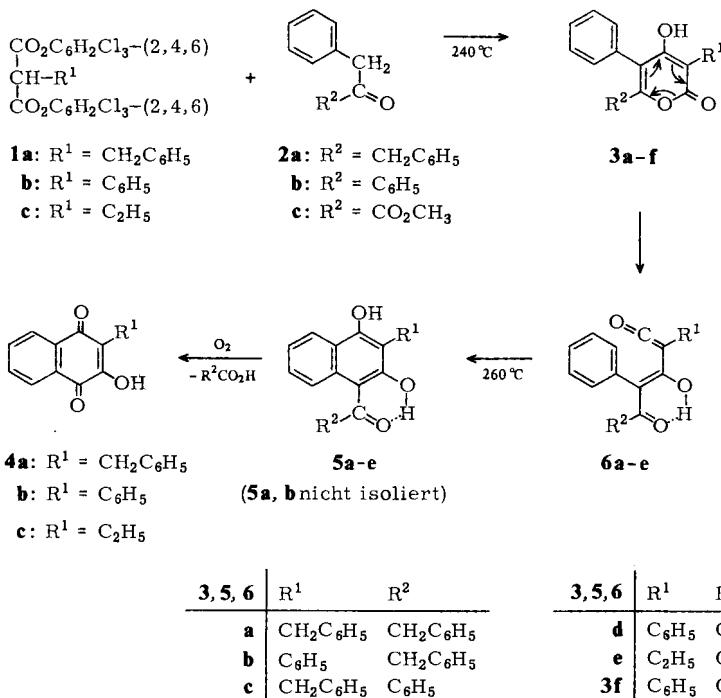
##### Ketenoid Rearrangement of 2-Pyrones to Naphthalenes

4-Hydroxy-2-pyrones **3**, obtained by the condensation reaction of trichlorophenyl malonates **1** with the ketones **2** at 240°C, are rearranged at 260°C via ketenes **6** to yield 1,3-dihydroxynaphthalenes **5**. The latter are readily oxidized to naphthoquinones **4** by air. A side product in the rearrangement of **3b** is triphenylphloroglucinol (**7**).

Bereits vor einiger Zeit konnte gezeigt werden, daß sich 4-Hydroxy-5,6-benzocumarine oberhalb von 250°C in nahezu quantitativer Ausbeute in 3,9-Dihydroxy-1-phenalenone umlagern<sup>2)</sup>. Ein analoges Reaktionsverhalten ist für die aus Homophthalimiden und Malonylchloriden erhaltenen kondensierten 4-Hydroxy-2-pyrone bekannt<sup>3)</sup>. Aufgrund dieser Erfahrungen sollten auch monocyclische 4-Hydroxy-2-pyrone, welche in 5-Stellung einen Arylsubstituenten tragen, dieser Umlagerung zugänglich sein.

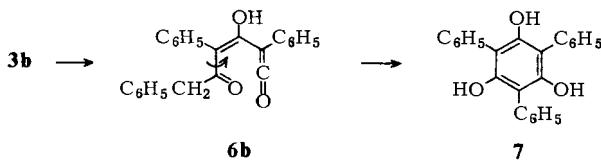
Die zur Klärung dieser Frage benötigten 4-Hydroxy-2-pyrone **3a** – **f** lassen sich nach einem bekannten Verfahren<sup>4)</sup> in einfacher Weise aus den Malonsäure-bis(2,4,6-trichlorphenoylestern) **1a** – **c** und den Benzylketonen **2a** – **c** bei 240°C synthetisieren. Bei nur wenig höherer Temperatur (260°C) lagern sich diese Pyrone in die isomeren Dihydroxynaphthaline **5a** – **e** um. Eine Ausnahme bildet das 6-Methoxycarbonyl-2-pyron **3f**, welches unter diesen Bedingungen ein Reaktionsprodukt unbekannter Konstitution liefert. Die 4-Acyl-1,3-dihydroxynaphthaline **5** sind im Gegensatz zu den farblosen Ausgangsverbindungen gelb, geben eine braune FeCl<sub>3</sub>-Reaktion und zeigen, durch H-Brückenbildung verursacht, eine extrem niedrige Carbonylfrequenz im IR bei 1560 – 1570 cm<sup>-1</sup>. Darüber hinaus werden diese Verbindungen durch Luftsauerstoff – insbesondere im alkalischen Medium – leicht zu den entsprechenden 2-Hydroxy-1,4-naphthochinonen **4** oxidiert (**5a**, **c** → **4a**; **5b**, **d** → **4b**; **5e** → **4c**). Aufgrund dieser Empfindlichkeit wurden die Verbindungen **5a** und **b** nicht isoliert, sondern direkt in **4a** und **b** übergeführt. Die Naphthochinone **4a** – **c** sind literaturbekannt<sup>5,6)</sup>; zur weiteren Sicherung der Konstitution von **5** wurde **5d** durch Friedel-Crafts-Benzoylierung des 1,3-Dihydroxy-2-phenylnaphthalins<sup>6)</sup> hergestellt.

Die Umlagerung **3** → **5** erfolgt offenbar, wie in den bisher untersuchten Fällen<sup>2,3)</sup>, über das zu **3** valenzisomere Keten **6**, wobei aufgrund der kinetischen Daten<sup>3,7)</sup> die Ringöffnung zu **6** den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt. Die Cyclisierung zu **5** kann als 6π-elektrrocyclische Reaktion interpretiert werden, der eine irreversible Prototropic folgt. Die Annahme eines elektrophilen Angriffs des Ketensystems auf den Phenylkern führt jedoch zum gleichen Ergebnis. In Formel **6** wurde von den drei möglichen Tautomeren des offenkettigen Ketens (in einer geometrisch günstigen Konformation) jenes gewählt, aus welchem der Ringschluß zum Naphthalin am



klarsten erkennbar ist. In dieser Formulierung ergibt sich auch eine deutliche Analogie zu der von Jenny und Woodward<sup>8)</sup> gefundenen Cyclisierung von Styrylketen zu 1-Naphthol. Eine noch nähere Verwandtschaft weist der Ringschluß von **6** mit der von Wittmann<sup>9)</sup> untersuchten thermischen Umlagerung des 2-Hydroxy-4-oxo-1,3-diphenyl-1-cyclobutens (dimeres Phenylketen) zu 1,3-Dihydroxy-2-phenylnaphthalin auf; das intermediäre Auftreten eines valenzisomeren Hydroxystyrylketens (**6d** ohne Benzoylgruppe) ist auch hier wahrscheinlich<sup>10)</sup>.

Als Nebenprodukt (<1% Ausbeute) der Umlagerung von **3b** konnte das isomere Triphenylchloroglucon (**7**) isoliert werden. Die Bildung dieser Substanz erklärt sich aus dem elektrophilen Angriff des Ketens auf die Methylgruppe im postulierten Zwischenprodukt **6b**.



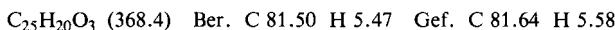
Umlagerungsreaktionen von 4-Hydroxy-2-pyronen sind für die biogenetische Synthese von phenolischen Verbindungen von Bedeutung<sup>11)</sup>. Dabei geben in 6-Stellung mit einer aktivierten Methylengruppe substituierte 4-Hydroxy-2-pyrone leicht Benzolderivate. So liefert 4-Hydroxy-6-phenacyl-2-pyon in Gegenwart von Magnesiummethyletat durch Ringöffnung gefolgt von einer intramolekularen Kondensation in 40proz. Ausbeute Phenacylphloroglucin<sup>12)</sup>. Auch die von *Elt-Kholy* und *Soliman*<sup>13)</sup> durchgeführte Umlagerung des 6-Benzyl-4,5-diphenyl-2-pyrons zu 2,4,5-Triphenylresorcin mittels einproz. methanolischer Kaliumhydroxidlösung sei hier angeführt. Ver-

suche, die Umlagerung von **3b** nach **7** basisch katalysiert durchzuführen (Natriummethylat in Methanol, ethanolische Kaliumhydroxidlösung) waren erfolglos. Lediglich mit Magnesiummethylest erließ sich die spurenweise Bildung des bisher nicht bekannten Triphenylphloroglucins (**7**) nachweisen.

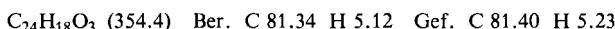
## Experimenteller Teil

Die Schmpp. unter 200 °C wurden mit einem Büchi-Schmp.-Apparat (nach Dr. Tottoli), über 200 °C mit einem Metallheizblock bestimmt und sind nicht korrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 421. –  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren: Varian A-60 A (TMS innerer Standard). – Massenspektren: AEI MS-20, 70 eV.

**3,6-Dibenzyl-4-hydroxy-5-phenyl-2H-pyran-2-on (3a):** 2.10 g (10 mmol) Dibenzylketon (**2a**) und 5.35 g (10 mmol) **1a** werden 30 min auf 240 °C erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird zur Entfernung von Trichlorphenol und anderen Nebenprodukten zuerst mit Petrolether (30–60 °C), dann mit Ether angerieben und aus wenig Methanol umkristallisiert. Ausb. 1.87 g (51%), farblose Prismen, Schmp. 152–154 °C. – IR: s. Tab. 1.

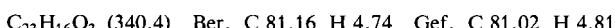


**6-Benzyl-4-hydroxy-3,5-diphenyl-2H-pyran-2-on (3b):** 2.10 g (10 mmol) **2a** und 5.39 g (10 mmol) **1b** werden wie für **3a** beschrieben umgesetzt. Ausb. 2.19 g (62%), farblose Stäbchen, Schmp. 172–173 °C (aus Ethanol). – IR: s. Tab. 1.



**3-Benzyl-4-hydroxy-5,6-diphenyl-2H-pyran-2-on (3c):** Analog zu **3a** aus 1.96 g (10 mmol) Desoxybenzoin (**2b**) und 5.53 g (10 mmol) **1a**. Ausb. 2.44 g (69%), farblose Prismen aus Methanol, Schmp. 206–207 °C (Lit.<sup>4b</sup>) 206–207 °C).

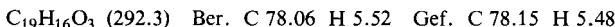
**4-Hydroxy-3,5,6-triphenyl-2H-pyran-2-on (3d):** 1.96 g (10 mmol) **2b** und 5.39 g (10 mmol) **1b** werden wie für **3a** beschrieben umgesetzt. Ausb. 1.70 g (50%) farblose Nadeln aus Ethanol, Schmp. 237–238 °C. – IR: s. Tab. 1.



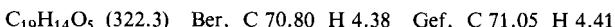
**4-Acetoxy-3,5,6-triphenyl-2H-pyran-2-on** wird durch Erhitzen unter Rückfluß von **3d** für 90 min in Acetanhydrid in Gegenwart von etwas Natriumacetat gewonnen. Aus Ethanol farblose Nadeln vom Schmp. 178–180 °C. – IR (KBr): 1765 s, 1725 s breit, 1620 m, 1570 m, 1545  $\text{cm}^{-1}$  s.



**3-Ethyl-4-hydroxy-5,6-diphenyl-2H-pyran-2-on (3e):** 1.96 g (10 mmol) **2b** und 4.91 g (10 mmol) **1c** werden 30 min auf 240 °C erhitzt. Man digeriert mit heißem Petrolether (40–60 °C) und reinigt durch mehrmaliges Umkristallisieren aus Toluol, wobei die zuerst ausfallende gallertartige Fraktion verworfen wird. Ausb. 1.61 g (55%), farblose Blättchen aus Ethanol, Schmp. 196–198 °C. – IR s. Tab. 1.



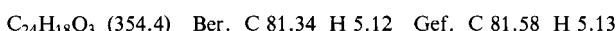
**4-Hydroxy-2-oxo-3,5-diphenyl-2H-pyran-6-carbonsäure-methylester (3f):** Ein Gemisch von 1.78 g (10 mmol) Phenylbrenztraubensäure-methylester (**2c**)<sup>14</sup> und 5.39 g (10 mmol) **1b** wird unter Stickstoff 30 min bei 240 °C gehalten. Man digeriert mehrmals mit heißem Petrolether, zuletzt noch mit wenig kaltem Benzol und kristallisiert aus diesem Lösungsmittel um. Ausb. 0.42 g (13%), farblose Nadeln, Schmp. 190–192 °C. – IR s. Tab. 1. –  $^1\text{H}$ -NMR ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ):  $\delta = 3.58$  (s,  $\text{CH}_3$ ), 7.25–7.45 (m, 2  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).



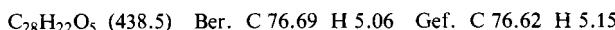
Tab. 1. IR-Spektren ( $\text{cm}^{-1}$ ) der 4-Hydroxy-2*H*-pyran-2-one **3a–f** in KBr

|           | OH assoz.   | C=O                              | C=C + Aromat.           |
|-----------|-------------|----------------------------------|-------------------------|
| <b>3a</b> | 3300 – 2500 | 1655 s breit                     | 1595 m, 1545 s          |
| <b>b</b>  | 3300 – 2500 | 1665 s breit                     | 1630 sh, 1595 m, 1545 s |
| <b>c</b>  | 3300 – 2600 | 1665 s breit                     | 1595 m, 1570 w, 1545 s  |
| <b>d</b>  | 3200 – 2800 | 1660 s breit                     | 1595 sh, 1570 w, 1545 s |
| <b>e</b>  | 3300 – 2600 | 1650 s breit                     | 1595 sh, 1570 w, 1530 s |
| <b>f</b>  | 3300 – 2500 | 1730 s (Ester)<br>1680 s (Pyron) | 1640 sh, 1590 w         |

*(3-Benzyl-2,4-dihydroxy-1-naphthyl)phenylmethanon (5c):* 1.00 g **3c** wird 50 min unter Stickstoff auf 260°C erhitzt. Die Schmelze nimmt man mit 25 ml Benzol auf, filtriert nach 24 h von nicht umgesetztem **3c** ab und extrahiert zweimal mit je 30 ml 0.25 N NaOH. Die wässrige Phase wird mit Salzsäure angesäuert und mit Benzol ausgeschüttelt. Die benzolische Lösung wird nacheinander mehrmals (bis zum Verschwinden einer rötlichen Färbung) mit 5proz. Natriumhydrogencarbonatlösung behandelt, einmal mit 0.5 N HCl und zweimal mit Wasser geschüttelt, mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeengt. Der Rückstand liefert aus Cyclohexan umkristallisiert 280 mg (28%) **5c** in Form gelber Prismen, Schmp. 140 – 141°C. – IR (KBr): 3600 – 2700 (OH), 1615 m, 1590 sh, 1560 cm<sup>-1</sup> s breit (C=O assoz.). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.4 (s, CH<sub>2</sub>), 7.3 – 7.8 (m, 14 aromat. H).



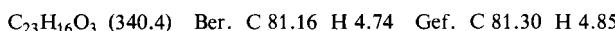
*(2,4-Diacetoxo-3-benzyl-1-naphthyl)phenylmethanon:* 100 mg **5c** werden in 5 ml Acetanhydrid mit 10 mg Natriumacetat 90 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Einengen i. Vak. wird aus Methanol umkristallisiert. Ausb. quantitativ, farblose Nadeln, Schmp. 139 – 140°C. – IR (KBr): 3050 – 3020 m (Aryl-H), 2950 – 2480 m (CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>), 1770 s (Acetoxy), 1660 s (Benzoyl), 1590 cm<sup>-1</sup> m (Aromat). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.8 und 2.4 (s, 2CH<sub>3</sub>), 4.20 (s, CH<sub>2</sub>), 7.43 – 8.28 (m, 14 aromat. H).



**(2,4-Dihydroxy-3-phenyl-1-naphthyl)phenylmethanon (5d)**

a) Durch Umlagerung von **3d**: 1.00 g **3d** wird 3 h unter Stickstoff auf 260 – 270°C erhitzt und der Ansatz wie für **5c** beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 340 mg (34%), gelbe Prismen aus Methanol oder Cyclohexan, Schmp. 163 – 164°C.

b) Durch Friedel-Crafts-Benzoylierung: Unter Röhren und Eiskühlung werden zu einer Lösung von 2.67 g (20 mmol) AlCl<sub>3</sub> in 40 ml Nitrobenzol zuerst 1.2 ml (10 mmol) Benzoylchlorid und dann die Lösung von 3.36 g (10 mmol) 2-Phenyl-1,3-naphthalindiol<sup>6</sup> in 60 ml Nitrobenzol getropft. Nach 2 Tagen bei Raumtemp. gießt man auf Eis, trennt die organische Schicht ab, wäscht einmal mit verd. Salzsäure und dann sooft mit 4proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, bis diese keine rötliche Färbung mehr zeigt. Das Nitrobenzol wird durch Wasserdampfdestillation entfernt und der Rückstand durch fraktionierte Kristallisation aus Cyclohexan gereinigt. Ausb. 344 mg (11%); Schmp. und Misch.-Schmp. 163 – 164°C. – Mit Produkt nach a) übereinstimmendes IR-Spektrum (KBr): 3600 – 2700 mit Max. bei 3475, 1615 m, 1590 sh, 1560 cm<sup>-1</sup> s.



*(3-Ethyl-2,4-dihydroxy-1-naphthyl)phenylmethanon (5e):* 2.00 g **3e** werden 45 min unter Stickstoff auf 260°C erhitzt. Das Reaktionsprodukt wird mit heißem Benzol aufgenommen; beim Abkühlen kristallisieren 1.2 g (60%) **5e**. Gelbe Prismen aus Methanol, Schmp. 141 – 142°C. – IR

(KBr): 3600 – 3000 m, 2960 – 2860 m, 1620 m, 1595 m, 1570 cm<sup>-1</sup> s breit (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.25 (t, J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>), 2.85 (q, J = 7 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.0 – 7.7 (m, 9 aromat. H). C<sub>19</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub> (292.3) Ber. C 78.06 H 5.52 Gef. C 78.34 H 5.46

### 2-Benzyl-3-hydroxy-1,4-naphthochinon (4a)

a) Durch Umlagerung und Oxidation direkt aus 3a: 1.00 g 3a wird 1 h unter Stickstoff auf 260°C erhitzt. Man bringt mit wenig heißem Benzol zur Lösung und gewinnt nach 24 h 185 mg ausgeschiedenes 3a zurück. Der benzolischen Lösung wird durch Ausschütteln mit 10proz. Natriumcarbonat-Lösung das Gemisch aus 5a und 4a entzogen. Durch die auf dem Wasserbad erhitze Lösung leitet man 2 h Luft, säuert an, extrahiert 4a mit Benzol und kristallisiert einmal aus Methanol und einmal aus Benzol/Cyclohexan um. Ausb. 110 mg (19%, bez. auf umgesetztes 3a). Gelbe Plättchen, Schmp. 176 – 177°C (Lit.<sup>5</sup>) 176.2 – 177.2°C.

b) Durch oxidative Entbenzoylierung von 5c: Durch die Lösung von 100 mg 5c in 10 ml 0.5 N NaOH wird bei 60°C 2 h Luft geleitet. Nach Ansäuern mit Salzsäure gewinnt man 70 mg (prakt. quantitat. Ausb.) 4a, Schmp. 176 – 177°C.

IR (KBr): 3330 s (OH), 1655 sh, 1640 s, 1590 cm<sup>-1</sup> s (C=O, C=C, Aromat).

C<sub>17</sub>H<sub>12</sub>O<sub>3</sub> (264.3) Ber. C 77.26 H 4.58 Gef. C 77.32 H 4.66

2-Hydroxy-3-phenyl-1,4-naphthochinon (4b) läßt sich wie voranstehend für 4a beschrieben sowohl direkt aus 3b bzw. 3d oder über 5d gewinnen. Schmp. und Misch.-Schmp. mit einem nach Volhard<sup>6)</sup> synthetisierten Präparat 146 – 147°C (aus Ethanol). – IR (KBr): 3330 s (OH), 1655 s, 1640 sh, 1630 sh, 1595 cm<sup>-1</sup> m (C=O, C=C, Aromat).

2-Ethyl-3-hydroxy-1,4-naphthochinon (4c): Aus 5e in quantitat. Ausb. wie für 5c → 4a beschrieben. Gelbe Prismen aus verd. Methanol, Schmp. 138°C (Lit.<sup>5</sup>) 138.2 – 138.7°C. – IR (KBr): 3320 breit (OH), 1675 s, 1650 s, 1600 cm<sup>-1</sup> (C=O, C=C, Aromat). – <sup>1</sup>H-NMR (D<sub>6</sub>DMSO): δ = 1.05 (t, J = 7 Hz, CH<sub>3</sub>), 2.50 (q, J = 7 Hz, CH<sub>2</sub>), 7.7 – 8.1 (m, 4 aromat. H), 10.2 (s, breit, OH).

### Triphenylphloroglucin (7)

a) Als Nebenprodukt bei der thermischen Umlagerung von 3b: Die Isolierung erfolgt nach einem anderen Trennungsgang als für 4b beschrieben; der Weg von 7 läßt sich dabei dünn-schichtchromatographisch verfolgen ( $R_F$  = 0.75 in Benzol/Aceton = 9 : 1 auf Kieselgel 60 HF<sub>254</sub> Merck, bei 254 nm Fluoreszenzlösung, bei 350 nm keine Fluoreszenz): Man schüttelt die benzolische Lösung des Reaktionsansatzes mit 0.5 N NaOH aus, säuert nach Luftoxidation die alkalische Phase an und extrahiert mit Benzol. Nachdem 4b und andere Verunreinigungen aus der organischen Phase mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung herausgewaschen worden sind, wird zur Trockne gebracht und aus Methanol fraktioniert kristallisiert. Ausb. unter 1%, farblose Prismen aus Methanol, Schmp. 263 – 265°C. – IR (Nujol): 3500 s (OH), 1615 cm<sup>-1</sup> s (Aromat). – MS: m/e = 355 (27%, M + 1), 354 (100, M<sup>+</sup>), 353 (8), 274 (7), 203 (5), 191 (6), 178 (4), 77 (3).

C<sub>24</sub>H<sub>18</sub>O<sub>3</sub> (354.4) Ber. C 81.34 H 5.12 Gef. C 81.48 H 5.24

b) Durch Umlagerung von 3b in Gegenwart von Magnesiummethyletat: 1.00 g 3b wird mit einem 10fachen molaren Überschuß von Mg(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> in 100 ml Methanol 4 Tage unter Rückfluß zum Sieden erhitzt. Der entstandene farblose Niederschlag, bestehend aus dem Magnesiumsalz von 3b und einer weiteren Magnesiumverbindung, die sich durch Säuren nicht zersetzen läßt, wird abfiltriert. In der verbleibenden methanolischen Lösung befinden sich neben diesen Mg-Salzen und freiem 3b noch geringe Mengen 7 (DC). Eine Isolierung ist nicht versucht worden.

Unbekannte Substanz durch Thermolyse von 3f: 0.50 g 3f werden unter Stickstoff 30 min auf 260°C erhitzt. Man löst in möglichst wenig Chloroform und läßt über Nacht stehen. Das ausge-

fallene Produkt wird aus 1-Butanol umkristallisiert, schwach rosarote Stäbchen, Schmp. 300°C.  
 – IR (KBr): 3500 – 3460 m, scharf (OH?), 2910 w (CH<sub>3</sub>?), 1570 cm<sup>-1</sup> m (Aromat). – <sup>1</sup>H-NMR  
 ([D<sub>6</sub>]DMSO): δ = 7.1 (s), 7.6 – 8.0 (m), 8.4 (m), 10.2 (m); Intensitätsverhältnisse 5 : 2 : 1 : 1. –  
 Im MS erscheinen nur *m/e* = 480 (100%), 481 (36), 482 (4).

Gef. C 77.66 H 4.94

## Literatur

- <sup>1)</sup> VI. Mitteil.: *A. M. Chirazi, A. Brandner und Th. Kappe*, Z. Naturforsch., Teil B **32**, 1189 (1977).
- <sup>2)</sup> *Th. Kappe*, Tetrahedron Lett. **1968**, 5327.
- <sup>3)</sup> *Th. Kappe und G. Nöhammer*, Monatsh. Chem. **103**, 649 (1972).
- <sup>4a)</sup> *A. M. Chirazi, Th. Kappe und E. Ziegler*, Arch. Pharm. (Weinheim, Ger.) **309**, 558 (1976), und dort zit. Lit. – <sup>4b)</sup> *E. Ziegler und H. Junek*, Monatsh. Chem. **89**, 323 (1958).
- <sup>5)</sup> *S. C. Hooker*, J. Am. Chem. Soc. **58**, 1174 (1946).
- <sup>6)</sup> *J. Volhard*, Liebigs Ann. Chem. **296**, 14 (1897).
- <sup>7)</sup> *G. Nöhammer*, Dissertation, Univ. Graz 1971, S. 70ff.
- <sup>8)</sup> *E. F. Jenny und J. Druey*, J. Am. Chem. Soc. **82**, 3111 (1960); *J. Druey, E. F. Jenny, K. Schenker und R. B. Woodward*, Helv. Chim. Acta **45**, 600 (1962); vgl. auch *C. Kipping, H. Schiefer und K. Schönfelder*, J. Prakt. Chem. **315**, 887 (1973); *W. Ried, A. H. Schmidt, W. Kuhn und A. Bierendempel*, Tetrahedron Lett. **1972**, 3885; *H. Mayer*, Angew. Chem. **87**, 491 (1975); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **14**, 500 (1975).
- <sup>9)</sup> *Z. Zubovics und H. Wittmann*, Liebigs Ann. Chem. **760**, 171 (1972).
- <sup>10)</sup> In Lit.<sup>9)</sup> wird dieses Keten nicht formuliert, vgl. jedoch *H. Wittmann, V. Illi, H. Sterk und E. Ziegler*, Monatsh. Chem. **99**, 1982 (1968).
- <sup>11)</sup> *T. Money*, Chem. Rev. **70**, 553 (1970).
- <sup>12)</sup> *T. M. Harris, P. M. Wachter und G. A. Wiseman*, Chem. Commun. **1969**, 177.
- <sup>13)</sup> *I. El-Sayed El-Kholy, M. M. Mishrikey, F. K. Rafla und G. Soliman*, J. Chem. Soc. **1962**, 5153.
- <sup>14)</sup> *R. Hemmerle*, Ann. Chim. (Paris) **7**, 242 (1917).

[24/79]