

Synthese von Spirocyclohexadienonen und deren unerwartete Umlagerung zu tricyclischen Verbindungen

Klaus Gubernator, Wolfgang Hofeditz und Hans Plieninger*

Institut für Organische Chemie der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 10. Mai 1979

(4-Hydroxyphenyl)essigsäure reagiert mit Diisopropyl- und Dicyclohexylcarbodiimid zu den Spirocyclohexadienonen **1** und **2**. Diese Verbindungen lagern sich mit BF_3 -Etherat zu den Verbindungen **3** und **4** um. Die aufgrund der Kernresonanzspektren postulierte Konstitution der Verbindung **3** wurde bestätigt, indem das entsprechende deuteriummarkierte Dienon **1a** umgelagert und die Position des Deuteriums im Umlagerungsprodukt **3a** aus den Kernresonanzspektren bestimmt wurde.

Synthesis of Spirocyclohexadienones and their Rearrangement to Tricyclic Compounds

(4-Hydroxyphenyl)acetic acid reacts with diisopropyl- and dicyclohexylcarbodiimide to yield the spirocyclohexadienones **1** and **2**. When treated with BF_3 -etherate, these compounds rearrange to give **3** and **4**. The structure of **3**, concluded from the NMR-spectra, was confirmed by rearranging the corresponding deuterium-labeled dienone **1a** and determining the position of deuterium in the rearranged compound **3a**.

Synthese der Spirodienone **1** und **2**

Im Rahmen der Versuche zur Synthese der Prephensäure fanden wir, daß sich das Cyclohexadienon **2** aus (4-Hydroxyphenyl)essigsäure und Dicyclohexylcarbodiimid bildet^{1,2)}. Ebenso konnten wir jetzt mit Diisopropylcarbodiimid **1** erhalten³⁾. Diese Reaktion läßt sich nach bekannten Mechanismen formulieren¹⁾.

In den ^1H - und ^{13}C -Kernresonanzspektren stimmen die Signale für das Gerüst der beiden Verbindungen überein und entsprechen den erwarteten Werten⁴⁾ (s. Tab. 1 und 2). Die beiden Isopropylreste der Verbindung **1** können zugeordnet werden durch Vergleich mit den $^1\text{H-NMR}$ -Daten von *N*-Isopropylsuccinimid ($\delta = 1.42$ (d), $J = 7$ Hz, 4.28 (sept)) für die „obere“ Isopropylgruppe und von *N,N'*-Diisopropylcarbodiimid (1.20 (d), $J = 6$ Hz, 3.80 (sept)) für die „untere“ Isopropylgruppe. Ebenso lassen sich die ^{13}C -Signale dieser Verbindungen vergleichen⁴⁾. Auch die Cyclohexylreste von **2** können teilweise zugeordnet werden durch Vergleich mit Dicyclohexylcarbodiimid und anderen *N*-Cyclohexylverbindungen⁴⁾. Die Zuordnung aller CH_2 -Gruppen der Cyclohexylreste ist wegen der Vielzahl der Linien mit ähnlichen Werten nicht möglich (s. Tab. 1 und 2).

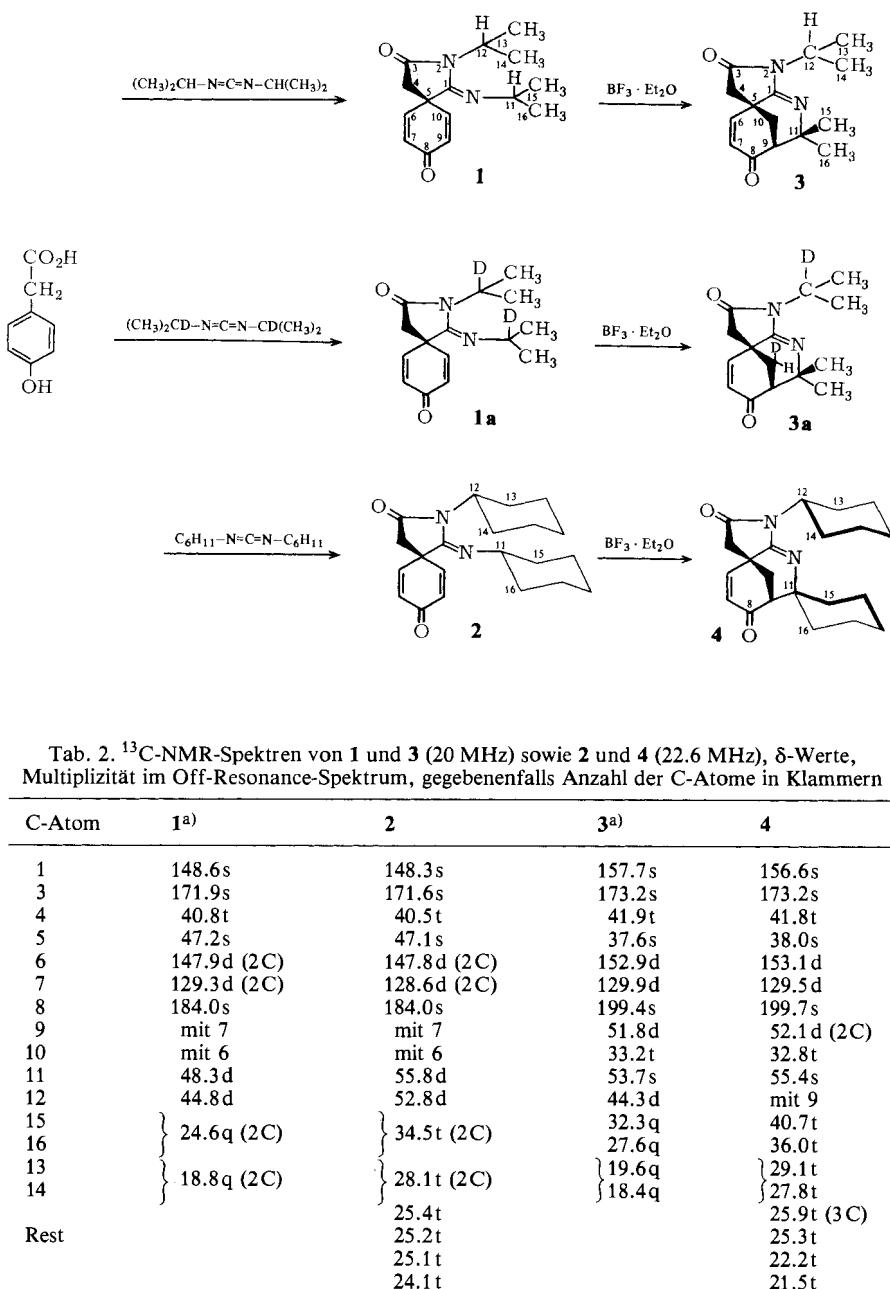
Umlagerung von **1** und **2** zu **3** und **4**

Unter Einwirken einer molaren Menge BF_3 -Etherat bei Raumtemperatur lagern sich die Dienone **1** und **2** innerhalb weniger Stunden quantitativ zu den Enonen **3** bzw. **4** um^{2,3)}.

Tab. 1. 90-MHz ^1H -NMR-Spektren in $\text{CDCl}_3 + 1\%$ TMS, δ -Werte, Kopplungskonstanten in Hz

1	1a	2	3	3a	4
6-H $J = 10$	7.04 (d; 2H ^a) $J = 10$	wie 1	6.81 (d; 2H ^a) $J = 10$	6.63 (dd; 1H) $J_{6,7} = 10$, $J_{6,10e} = 2$	6.63 (d; 1H)
7-H	6.47 (d; 2H ^b)	wie 1	6.25 (d; 2H ^b)	5.93 (dd; 1H) $J_{7,9} = 0.8$	$J_{6,7} = 10$, $J_{6,10e} = 2$ 5.89 (dd; 1H) $J_{7,9} = 0.8$
4-H	2.72 (s; 2H)	wie 1	2.56 (s; 2H)	$\left. \begin{array}{l} 2.6 (\text{mc; 4H}) \\ \text{s; Tab. 3} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 2.53 (\text{mc; 4H}) \\ 2.18 (\text{ddd; 1H}) \end{array} \right\}$
9-H s; 7-H	s; 6-H	wie 1	s; 6-H	10-H_a 10-H_e	$\left. \begin{array}{l} 2.6 (\text{m; 4H}) \\ \text{s; Tab. 3} \\ 2.18 (\text{ddd; 1H}) \end{array} \right\}$
10-H				—	—
11-H	3.83 (sept; 1H), $J = 6$	—	3.41 (mc; 1H)	—	—
12-H	4.65 (sept; 1H) $J = 7$	—	4.04 (tt; 1H) $J = 12$ u. 3	4.38 (sept; 1H) $J = 7$	—
13-H	$\left\{ \begin{array}{l} 1.42 (\text{d; 6H}), \\ J = 7 \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.42 \\ (\text{s; 6H}) \end{array} \right.$	$\left\{ \begin{array}{l} 1 - 2.5 (\text{m; 20H}) \\ (\text{s; 6H}) \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.40 (\text{d; 3H}) \\ J = 7 \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} 1.35 (\text{d; 3H}) \\ 1.28 (\text{s; 3H}) \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 1.40 (\text{s; 3H}) \\ 1.35 (\text{s; 3H}) \\ \text{wie 3} \end{array} \right\}$ $\left\{ \begin{array}{l} 1 - 2.1 (\text{m; 20H}) \\ \text{wie 3} \end{array} \right\}$
14-H					
15-H	1.02 (d; 6H), $J = 6$	1.02 (s; 6H)	—		
16-H	—	—	—		
Rest	—	—	—		

^a Signal von 6-H und 10-H zusammen.^b Signal von 7-H und 9-H zusammen.



Tab. 2. ^{13}C -NMR-Spektren von **1** und **3** (20 MHz) sowie **2** und **4** (22.6 MHz), δ -Werte, Multiplizität im Off-Resonance-Spektrum, gegebenenfalls Anzahl der C-Atome in Klammern

C-Atom	1 ^{a)}	2	3 ^{a)}	4
1	148.6s	148.3s	157.7s	156.6s
3	171.9s	171.6s	173.2s	173.2s
4	40.8t	40.5t	41.9t	41.8t
5	47.2s	47.1s	37.6s	38.0s
6	147.9d (2C)	147.8d (2C)	152.9d	153.1d
7	129.3d (2C)	128.6d (2C)	129.9d	129.5d
8	184.0s	184.0s	199.4s	199.7s
9	mit 7	mit 7	51.8d	52.1d (2C)
10	mit 6	mit 6	33.2t	32.8t
11	48.3d	55.8d	53.7s	55.4s
12	44.8d	52.8d	44.3d	mit 9
15	{ 24.6q (2C)	{ 34.5t (2C)	32.3q	40.7t
16			27.6q	36.0t
13	{ 18.8q (2C)	{ 28.1t (2C)	{ 19.6q	{ 29.1t
14			25.4t	27.8t
Rest			{ 18.4q	{ 25.9t (3C)
			25.2t	25.3t
			25.1t	22.2t
			24.1t	21.5t

^{a)} **1a** zeigt im rauschentkoppelten Spektrum bei $\delta = 48.3$ und 44.8 je ein kleines Triplet aus drei gleich intensiven Linien, sonst stimmt das Spektrum mit dem von **1** überein. **3a** zeigt im rauschentkoppelten Spektrum bei $\delta = 44.3$ und 33.2 je ein kleines Triplet aus drei gleich intensiven Linien, sonst wie bei **3**.

Die für die Konstitutionsaufklärung wichtigen Ergebnisse sind im folgenden aufgezählt:

- Die Verbindungen **3** und **4** haben das gleiche Gerüst (s. Tab. 2); **1** und **2** haben also die gleiche Umlagerung erfahren.
- **3** bzw. **4** verlieren im Massenspektrum nur eine Isopropyl- bzw. Cyclohexylgruppe leicht, wohingegen **1** und **2** jeweils zwei Reste leicht abspalten.
- **4** nimmt bei der katalytischen Hydrierung ein Mol Wasserstoff auf und reagiert an der Carbonylgruppe (C-8) mit Natriumborhydrid. (Bei **3** wurden diese Reduktionen nicht untersucht.)
- **3** und **4** geben kein Dinitrophenylhydrazon.
- In **3** läßt sich das Proton an C-9 neben der C=O-Gruppe auch unter energischen Bedingungen nicht gegen Deuterium austauschen (bei **4** nicht untersucht).

Konstitution der Verbindung **3**

Der „obere“ Teil des Moleküls (C-3, C-4 und die Isopropylgruppe an N-2) erscheint im ^{13}C -NMR-Spektrum gegenüber **1** unverändert. Für die beiden quartären C-Atome C-5 und C-11 findet man die Signale bei 37.6 und 53.7 ppm. Das letztgenannte wird C-11 zugeordnet, weil es mit dem Signal des quartären C des Di-*tert*-butylcarbodiimids (53.6) übereinstimmt. Gramlich⁵⁾ findet bei einem ähnlichen Spirocyclohexenon für das Spiro-C einen um 5 ppm tieferen Wert als im entsprechenden Spirocyclohexadienon. Wir finden hier einen 10 ppm tieferen Wert (C-5 in **1**: 47.2), was durch die besondere Geometrie des Moleküls bedingt sein kann.

Für den Enonanteil findet man in den ^1H - und ^{13}C -Spektren die bekannten Werte⁴⁾. Die ^1H -NMR-Signale der beiden olefinischen Protonen sind jeweils durch eine Fernkopp lung über eine W-Anordnung aufgespalten: 6-H koppelt mit 2 Hz mit dem äquatorialen 10-H; 7-H koppelt mit 0.8 Hz über die Ketogruppe mit dem äquatorialen 9-H, wie dies für Cyclohexenone beschrieben ist⁶⁾.

Man findet bei hohem Feld zwei Singulets für die Methylgruppen C-15 und C-16, was zeigt, daß die Isopropyliminogruppe des Dienons an C-11 unter Verlust des Protons reagiert hat. Durch die Reaktion der 9,10-Doppelbindung ist die Symmetrieebene des Cyclohexadienons aufgehoben, C-5 wird chiral. Dadurch werden die zwei Protonen an C-4 und die beiden Methylgruppen der N-2-Isopropylgruppe diastereotop. Die Pro-

Tab. 3. ^1H -NMR-Spektrum der Verbindung **3**. Feinstruktur der Multipletts bei 2.6 und 2.18 ppm, gewonnen durch Vergleich der 60-, 90-, 360-MHz-Spektren

Proton	δ in ppm	Multiplizität	Kopplungskonstanten
4-H	$\delta_A = 2.50$ $\delta_B = 2.62$	AB-System	$J_{AB} = 17 \text{ Hz}$
10-H _e	2.18	X von ABX, ddd	$J_{10-\text{H}_e,9-\text{H}} = 3.8 \text{ Hz}$ $J_{10-\text{H}_e,6-\text{H}} = 2 \text{ Hz}$ $J_{\text{gem}} = 13 \text{ Hz}$
10-H _a	2.56	A von ABX	$J_{10-\text{H}_a,9-\text{H}} = 3 \text{ Hz}$ $J_{\text{gem}} = 13 \text{ Hz}$
9-H	2.57	B von ABX	$J_{9-\text{H},7-\text{H}} = 0.8 \text{ Hz}$ $J_{9-\text{H},10-\text{H}_e} = 3.8 \text{ Hz}$ $J_{9-\text{H},10-\text{H}_a} = 3 \text{ Hz}$

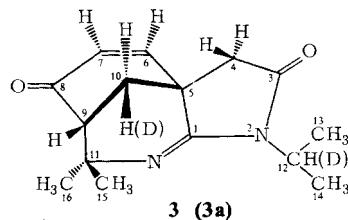
tonen an C-4 geben ein AB-System mit $J = 17$ Hz. Die beiden Methylgruppen C-13 und C-14 geben zwei Doublets mit je drei Protonen (s. Tab. 1).

Die drei Protonen an C-9 und C-10 ergeben ein kompliziertes Multiplett, das außerdem von dem AB-System der C-4-Protonen überlagert wird. Die genaue Analyse und das Vermessen aller Kopplungskonstanten ist nur möglich durch Vergleich von 60-, 90- und 360-MHz-¹H-Spektren. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 wiedergegeben. Diese Werte und die ¹³C-Verschiebungen in Tab. 2 passen widerspruchsfrei zu der angegebenen Konstitution und stehen im Einklang mit den Literaturwerten⁶⁾. Aus der Größe der vicinalen Kopplungskonstanten $J_{10-\text{H}_\text{e},9-\text{H}} = 3.8$ Hz und $J_{10-\text{H}_\text{a},9-\text{H}} = 3$ Hz lässt sich ableSEN, daß 9-H in der Newman-Projektion ungefähr zwischen 10-H_e und 10-H_a steht.

Deuteriummarkierte Verbindungen 1a und 3a

Um die Konstitution von **3** endgültig zu sichern und um Hinweise auf den Reaktionsmechanismus zu erlangen, synthetisierten wir analog zu **1** das deuteriummarkierte Dienon **1a** ausgehend von [α -D]Isopropylamin (aus Acetonoxim und Lithiumaluminiumdeuterid⁷⁾) über *N,N*'-Di(α -D]isopropyl)-carbodiimid⁸⁾. Dieses deuterierte Dienon lagert sich mit BF_3 zu **3a** um. Das ¹³C-NMR von **1a** zeigt nun im rauschentkoppelten Spektrum für die deuteriumtragenden Atome C-11 und C-12 zu Triplets aufgespaltene kleine Signale (durch die ¹³C-Deuterium-Kopplung). Außerdem dem Deuterium der Isopropylgruppe (44 ppm) findet man im ¹³C-Spektrum von **3a** das zweite Deuterium an einem C-Atom mit der Verschiebung 33 ppm, welches in der Verbindung **3** zwei Protonen trägt (ein Triplet im Off-Resonance-Spektrum). Im ¹H-NMR von **3a** ist das Signal bei 2.18 ppm (ddd) verschwunden; außerdem ist das Signal von 6-H nicht mehr mit 2 Hz aufgespalten, und die geminale Kopplung von 13 Hz zwischen 10-H_e und 10-H_a ist nicht mehr zu beobachten.

Diese Ergebnisse liefern außer einer Bestätigung der Konstitution von **3** noch Aussagen über die Stereochemie der Umlagerung: Der Wasserstoff (oder das Deuterium) der Isopropyliminogruppe wandert in die äquatoriale Position an C-10; C-11 verbindet sich mit C-9 axial (was sterisch auch nicht anders möglich wäre). Es handelt sich also um eine einheitliche *cis*-Addition an eine aktivierte Doppelbindung. Die Formel gibt die räumliche Struktur von **3** (bzw. **3a**) wieder.



Diese ungewöhnliche Umlagerungsreaktion kann möglicherweise erklärt werden, indem man im ersten Schritt eine Verschiebung eines H⁻ bzw. D⁻-Ions von C-11 zum positiv polarisierten C-10 annimmt, wobei BF_3 an der C-8-Ketofunktion angreift. Das durch die benachbarte C=N-Doppelbindung mesomeriestabilisierte 2-Azaallyl-Kation an C-11 kann sich nun mit C-9 zum Endprodukt verbinden, wobei BF_3 wieder frei wird.

Konstitution der Verbindung 4

4 kommt durch die gleiche Umlagerungsreaktion des Dienons zustande, was sich aus der Übereinstimmung der Kernresonanzdaten der Gerüste der Verbindungen **3** und **4** ergibt. Auch die Substituentensignale stehen – soweit zugeordnet – mit der Konstitution im Einklang.

Wir danken Herrn Prof. J. Dabrowsky, Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, für die Aufnahme der 360-MHz-NMR-Spektren. Für die Anfertigung des Massenspektrums der Verbindung **3a** bedanken wir uns bei der *Spektroskopischen Abteilung des Deutschen Krebsforschungszentrums Heidelberg*.

Experimenteller Teil

NMR-Spektren: in CDCl_3 mit 1% TMS, Geräte für ^1H 60 MHz: EM 360, Varian MAT, 90 MHz: EM 390, Varian; 90 MHz PFT: HFX 90, Bruker; 360 MHz PFT: WHX, Bruker. ^{13}C : 20 MHz: CFT 20, Varian; 22.63 MHz: HFX, Bruker. – Massenspektren: SM 1A von Varian.

Darstellung der Spirodienone **1** und **2**

Eine Lösung von 7.6 g (50 mmol) (4-Hydroxyphenyl)essigsäure in 100 ml absol. Ether versetzt man mit einigen Tropfen Bromwasserstoff/Eisessig und tropft sie bei Raumtemp. während 8 h zu einer gerührten Lösung von 12.6 g Diisopropylcarbodiimid bzw. 21.0 g Dicyclohexylcarbodiimid (100 mmol) in 50 ml absol. Ether, die einige Tropfen HBr/Eisessig enthält. Nach Rühren über Nacht saugt man den ausgefallenen Harnstoff ab und rotiert ein.

2-Isopropyl-1-isopropylimino-2-azaspiro[4.5]deca-6,9-dien-3,8-dion (**1**): Farblose Kristalle, Schmp. 110°C (aus CCl_4), Ausb. 8.6 g (67%). – ^{13}C -NMR: s. Tab. 2. – ^1H -NMR: s. Tab. 1. – MS (70 eV): $m/e = 260$ (M^+ , 100%), 218 ($\text{M} - \text{C}_3\text{H}_6$, 27), 176 ($\text{M} - 2 \times \text{C}_3\text{H}_6$, 39), 134 ($\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_2$, 78), 107 ($\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$, 90).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (260.3) Ber. C 69.20 H 7.74 N 10.77 Gef. C 68.96 H 7.90 N 10.91
Molmasse Ber. 260.1525 Gef. 260.1518 (MS)

2-Cyclohexyl-1-cyclohexylimino-2-azaspiro[4.5]deca-6,9-dien-3,8-dion (**2**): Farblose Kristalle, Schmp. 163 – 164°C (aus CCl_4), Ausb. 9.6 g (58%). – ^{13}C -NMR: s. Tab. 2. – ^1H -NMR: s. Tab. 1. – MS (70 eV): $m/e = 340$ (M^+ , 25%), 259 ($\text{M} - \text{C}_6\text{H}_9$, 100), 176 ($\text{M} - \text{C}_6\text{H}_9$, – C_6H_{11} , 21).

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (340.2) Ber. C 74.03 H 8.29 N 8.26 Gef. C 74.01 H 8.36 N 8.49

Umlagerungsreaktion zu **3** und **4**

Zu einer Lösung von 1.3 g **1** bzw. 1.7 g **2** (5.0 mmol) in 50 ml trockenem Methylenchlorid gibt man 710 mg (5 mmol) Bortrifluorid-Etherat und röhrt 6 h bei Raumtemp. Im Falle von **1** wird die Lösung trüb, und ein Niederschlag tritt auf, bei **2** bleibt die Lösung klar. Man neutralisiert mit Natriumhydrogencarbonatlösung (wobei der Niederschlag bei **1** sich löst), trennt die organische Phase ab und gewinnt nach Ausethern der wäßrigen Phase aus den organischen Extrakten die Umlagerungsprodukte in quantitativer Ausbeute.

4-Isopropyl-7,7-dimethyl-4,6-diazatricyclo[6.3.1.0^{1,5}]dodeca-5,10-dien-3,9-dion (**3**): Farblose Kristalle, Schmp. 117°C (aus CCl_4). – IR (KBr): 1727 (Lactam), 1660 (konj. $\text{C}=\text{O}$), 1355 cm^{-1} . – UV (Methanol): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 258 (3.04), 230 nm (4.2). – ^{13}C -NMR: s. Tab. 2. – ^1H -NMR: s. Tab. 1 und 3. – MS (70 eV): $m/e = 260$ (M^+ , 100%), 245 ($\text{M} - \text{CH}_3$, 20), 232 ($\text{M} - \text{CO}$, 26), 217 ($\text{M} - \text{CO}$, – CH_3 , 18), 205 ($\text{M} - \text{C}_3\text{H}_3\text{O}$, 43).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_2$ (260.3) Ber. C 69.20 H 7.74 N 10.77 Gef. C 69.00 H 7.82 N 10.74
Molmasse Ber. 260.1525 Gef. 260.1505 (MS)

4'-Cyclohexyl-4',6'-diazaspiro[cyclohexan-1,7'-tricyclo[6.3.1.0^{1,5}]dodeca-5',10'-dien]-3',9'-dion (**4**): Farblose Kristalle, Schmp. 143 – 144 °C (aus CCl_4). – IR (KBr): 1745, 1680, 1350 cm^{-1} . – $^{13}\text{C-NMR}$: s. Tab. 2. – $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 1. – MS (70 eV): $m/e = 340$ (M^+ , 32%), 259 ($\text{M} - \text{C}_6\text{H}_9$, 100).

$\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_2$ (340.2) Ber. C 74.03 H 8.29 N 8.26 Gef. C 73.97 H 8.29 N 8.28
Molmasse Ber. 340.2151 Gef. 340.2145 (MS)

Darstellung der deuteriummarkierten Verbindungen: Acetonoxim wurde mit Lithiumaluminiumdeuterid in THF zu [α -D]Isopropylamin umgesetzt, welches ohne Isolierung in THF mit CS_2 zu *N,N'*-Di($[\alpha$ -D]isopropyl)thioharnstoff umgesetzt wurde. Dieser wird mit Hypochloritlösung oxidativ zu *N,N'*-Di($[\alpha$ -D]isopropyl)-carbodiimid (analog Lit.⁸⁾) entschwefelt. Die Umsetzungen zu **1a** und **3a** entsprechen denen zu **1** und **3**. Die Produkte wurden säulenchromatographisch gereinigt (Kieselgel, Chloroform/Aceton 10:1).

N,N'-Di($[\alpha$ -D]isopropyl)thioharnstoff: Schmp. 138 °C (Lit. für Diisopropylthioharnstoff: Schmp. 141 °C).

N,N'-Di($[\alpha$ -D]isopropyl)carbodiimid: Sdp. 45 °C/20 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.23$ (s).

2-($[\alpha$ -D]isopropyl)-1-(($[\alpha$ -D]isopropylimino)-2-azaspiro[4.5]deca-6,9-dien-3,8-dion (**1a**): Schmp. 108 °C. – $^{13}\text{C-NMR}$: s. Tab. 2. – $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 1.

4-($[\alpha$ -D]isopropyl)-7,7-dimethyl-4,6-diaza-[12-D]tricyclo[6.3.1.0^{1,5}]dodeca-5,10-dien-3,9-dion (**3a**): Schmp. 115 °C. – $^{13}\text{C-NMR}$: s. Tab. 2. – $^1\text{H-NMR}$: s. Tab. 1.

Literatur

- 1) *H. Plieninger und K. Frischkorn*, Chem. Commun. **1968**, 661; *K. Frischkorn*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1968.
- 2) *W. Hofeditz*, Dissertation, Univ. Heidelberg 1971.
- 3) *K. Gubernator*, Diplomarbeit, Univ. Heidelberg 1978.
- 4) *W. Bremser, L. Ernst, B. Franke*, Carbon-13-NMR Spectral Data, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- 5) *H. Plieninger und W. Gramlich*, Chem. Ber. **111**, 1944 (1978).
- 6) *J. J. Barriéux, J. Gore und J. C. Richer*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1974**, 5 – 6, 1020.
- 7) *P. J. Krueger*, Can. J. Chem. **48** (20), 3229 (1970).
- 8) *E. Schmidt und W. Striewsky*, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **74**, 1289 (1941), und *E. Schmidt und M. Seefelder*, Liebigs Ann. Chem. **571**, 85 (1951).