

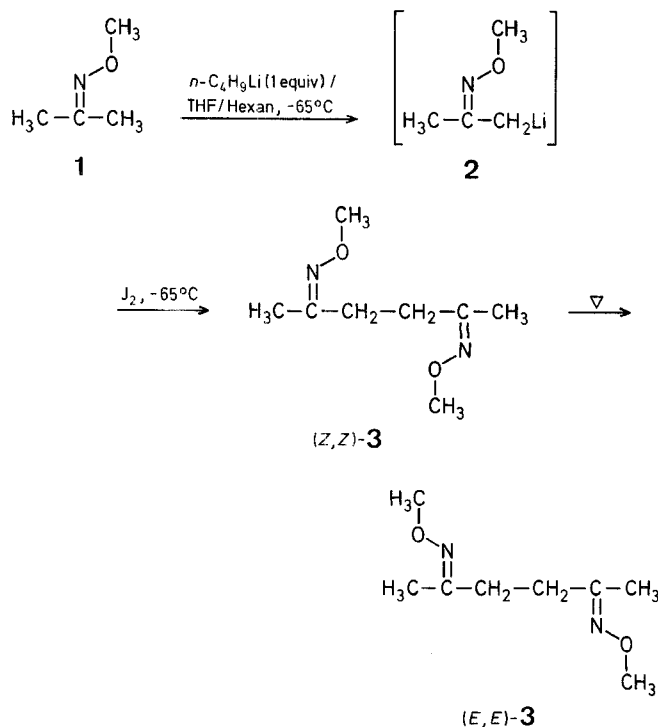
Geometrisch kontrollierte Dimerisierung von Aceton-*O*-methyloxim; ein neuer Weg zur Synthese von Pyrrol-Derivaten

Shimon SHATZMILLER*, Rami LIDOR

Department of Chemistry, Tel-Aviv University, Ramat-Aviv, Tel-Aviv, Israel

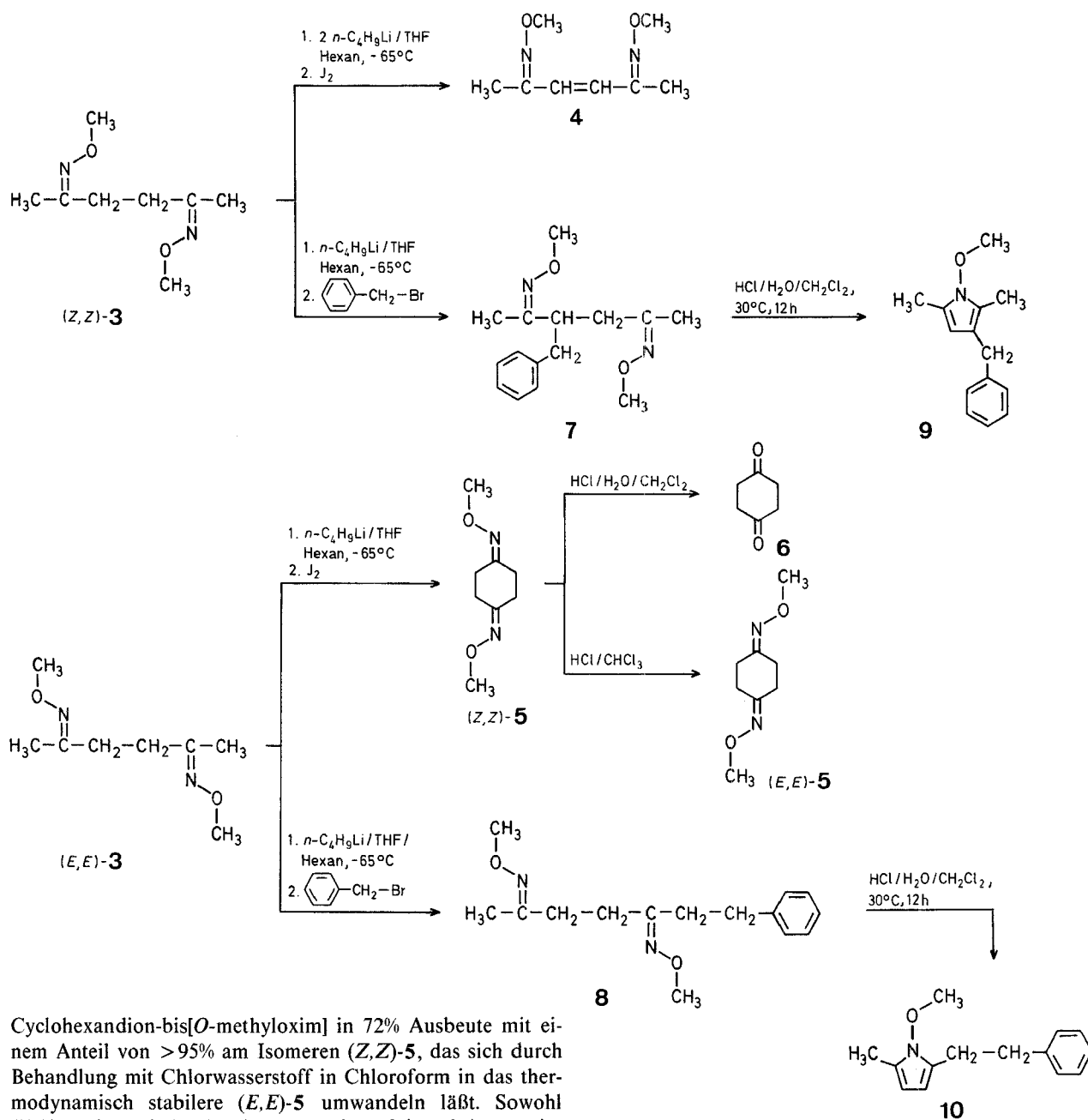
Kürzlich berichteten wir¹ über die regiokontrollierte Lithiierung² von 3-Methyl-5,6-dihydro-4*H*-1,2-oxazin und ihre Anwendung für eine neue Synthese von α,β -ungesättigten Ketonen.

In Fortführung unserer Untersuchungen über neue synthetische Anwendungen von *O*-Alkyloximen haben wir versucht, eine C—C-Verknüpfung durch Reaktion der Lithium-Derivate von Aceton-*O*-methyloxim (**1**) mit molekularem Iod zu erhalten. Bei dieser in Tetrahydrofuran/Hexan bei -65°C durchgeführten Reaktion entsteht ein Dimeres von **1**, nämlich 2,5-Hexandion-2(*Z*),5(*Z*)-bis[*O*-methyloxim], (*Z,Z*)-**3**, isomeren-rein und in hoher Ausbeute (95%). Dieses 2(*Z*),5(*Z*)-Isomere erwies sich als das thermodynamisch weniger stabile Isomere: wurde dieses Isomere (*Z,Z*)-**3** ~ 30 min trocken auf 170°C erhitzt oder wurde eine Lösung von (*Z,Z*)-**3** in Chloroform in Gegenwart katalytischer Mengen Chlorwasserstoff 10 min auf $\sim 50^\circ\text{C}$ erhitzt, so wurde in hoher Ausbeute (95%) ein Gemisch von (*Z,Z*)-**3** und (*E,E*)-**3** im Verhältnis 1 : 9 erhalten; das dritte Isomere, (*Z,E*)-**3** wurde nur gas-chromatographisch und massen-spektrometrisch identifiziert.



Die durch die unterschiedliche Geometrie bedingten verschiedenen chemischen Eigenschaften von (*Z,Z*)-**3** und (*E,E*)-**3** lassen sich synthetisch anwenden, wie nachfolgend gezeigt wird.

Das Dioxim-Derivat (*Z,Z*)-**3** reagiert mit 2 Äquivalenten Butyllithium in Tetrahydrofuran/Hexan bei -65°C und danach mit Iod zu 3-Hexen-2,5-dion-bis[*O*-methyloxim] (**4**) in 60%iger Ausbeute. Unter den gleichen Bedingungen erhält man aus (*E,E*)-**3** unter zusätzlicher C—C-Verknüpfung 1,4-



Cyclohexandion-bis[*O*-methyloxim] in 72% Ausbeute mit einem Anteil von >95% am Isomeren (*Z,Z*)-**5**, das sich durch Behandlung mit Chlorwasserstoff in Chloroform in das thermodynamisch stabilere (*E,E*)-**5** umwandeln läßt. Sowohl (*Z,Z*)-**5** als auch (*E,E*)-**5** konnten mit wäßriger Salzsäure im Zweiphasen-System zu 1,4-Cyclohexandion (**6**) hydrolysiert werden.

Die regioselektive Lithiierung von (*Z,Z*)-**3** bzw. (*E,E*)-**3** läßt sich auch zur gezielten Alkylierung anwenden. So erhält man aus (*Z,Z*)-**3** durch Umsetzung mit 1.1 Äquivalent Butyllithium in Tetrahydrofuran/Hexan bei -65°C und anschließend mit Benzyl-bromid das Benzylierungsprodukt **7** in 74% Ausbeute. Verbindung **7** geht im Zweiphasen-System Salzsäure/Dichloromethan eine intramolekulare Cyclokondensation ein unter Bildung des Pyrrol-Derivates **9**. In analoger Weise erhält man aus (*E,E*)-**3** das Benzylierungsprodukt **8** und aus diesem das Pyrrol-Derivat **10** in 80% Ausbeute.

Die seit etwa 100 Jahren³ bekannte C—C-Verknüpfungsreaktion von Alkalimetall-Derivaten wie z. B. Natrium-malonsäureestern mittels Iod wurde aufgrund der konkurrierenden Iodoform-Reaktion auf Methyl-ketone nicht angewendet. Unser neues synthetisches Verfahren erlaubt die C—C-Verknüpfung von Methyl-keton-Derivaten unter Ausschluß der Iodoform-Reaktion und gleichzeitiger hoher Regioselektivität, bedingt durch die Eigenschaften der *O*-Alkyloxime.

2,5-Hexandion-2(*Z*),5(*Z*)-bis[*O*-methyloxim] [(*Z,Z*)-**3**]:

Zu einer mit Trockeneis/Chloroform (-65°C) gekühlten, gerührten Lösung von Aceton-*O*-methyloxim (**1**; 4.18 g, 48 mmol) in trockenem frisch destillierten Tetrahydrofuran (160 ml) läßt man unter Stickstoff innerhalb von 1 min eine vorgekühlte (-65°C) Lösung von Butyllithium (53 mmol) in getrocknetem Hexan (50 ml) tropfen. Man rührt noch 4 min bei -61°C , dann läßt man bei -61°C innerhalb von 2 min eine Lösung von Iod (14.62 g, 57.6 mmol) in trockenem Tetrahydrofuran (40 ml) zutropfen, rührt noch 2 min bei 61°C , läßt Wasser (50 ml) zutropfen, rührt noch 2 min und extrahiert die wäßrige Phase mit Ether (3×20 ml). Der organische Extrakt wird gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung (20 ml) ausgeschüttelt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Solvens wird abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr im Vakuum destilliert; Ausbeute an (*Z,Z*)-**3**: 3.92 g (95%); farbloses Öl, Kp: $70\text{--}75^\circ\text{C}/0.1$ torr.

$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_2$	ber.	C 55.79	H 9.36	N 16.26
(172.3)	gef.	56.07	9.66	15.92

M.S.: $m/e = 172$ (M^+) (2), 141 (40), 127 (9); 126 (100), HO (20), 109 (17); 110 (11); 96 (12), 95 (31), 94 (11), 86 (39), 84 (66), 72 (13).

I.R. (Film): $\nu = 2940, 2820, 1630, 1440, 1370, 1160, 1055, 895, 840$ cm^{-1} .

¹H-N.M.R. (90 MHz, CDCl₃/TMS_{int}): δ = 1.87 (s, 6 H); 2.47 (s, 4 H); 3.81 ppm (s, 6 H).

¹³C-N.M.R. (CDCl₃/TMS_{int}): δ = 19.82 (q); 25.28 (t); 61.16 (q); 156.89 ppm (s).

2,5-Hexandion-2(E),5(E)-bis(O-methyloxim) [(E,E)-3]:

Verbindung (Z,Z)-3 (418 mg, 4.8 mmol) wird im Kugelrohr unter Stickstoff 30 min auf 170 °C erhitzt. Anschließend wird das Produkt im Vakuum destilliert; Ausbeute: 998 mg (95%); farbloses Öl, Kp: 95–105 °C/0.1 torr.

C ₈ H ₁₆ N ₂ O ₂	ber.	C 55.79	H 9.36	N 16.26
(172.3)	gef.	55.67	9.17	15.92

M.S.: *m/e* = 172 (M⁺) (22), 141 (30), 126 (32), 95 (34), 72 (20), 68 (100).

I.R. (Film): ν = 1625, 1365, 1160, 1050, 890 cm⁻¹.

¹H-N.M.R. (90 MHz, CDCl₃/TMS_{int}): δ = 1.84 (s, 6 H); 2.39 (s, 4 H); 3.82 ppm (s, 6 H).

¹³C-N.M.R. (CDCl₃/TMS_{int}): δ = 14.04 (q); 32.76 (t); 61.22 (q); 156.30 ppm (s).

Gas-Chromatographie: OV-50, 50 m Kapillarsäule; Arbeitstemperatur: 80–200 °C, Retentionszeiten von (Z,Z)-3 (5%): 7 min; von (E,E)-3: 7.5 min; von (Z,E)-3: 7.2 min; Erhitzungsgradient: 10 °C/min.

3-Hexen-2,5-dion-bis(O-methyloxim) (4):

Zu einer mit Trockeneis/Chloroform (–65 °C) gekühlten, gerührten Lösung von Dioxim-Derivat (Z,Z)-3 (1.720 g, 10 mmol) in trockenem Tetrahydrofuran läßt man innerhalb von 3 min unter Stickstoff eine vorgekühlte (–65 °C) Lösung von Butyllithium (20.7 mmol) in Hexan (20 ml) + Tetrahydrofuran (20 ml) tropfen. Man rührt noch 4 min bei –65 °C, läßt dann während 10 min eine Lösung von Iod (7.614 g, 30 mmol) in trockenem Tetrahydrofuran (20 ml) zutropfen, rührt nochmals 9 min bei –65 °C, läßt Wasser (50 ml) zutropfen, rührt noch 5 min bei 0 °C, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase mit Ether (3 × 30 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung (20 ml) geschüttelt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Solvens wird entfernt und das zurückbleibende Produkt säulen-chromatographisch gereinigt (60 g Aluminium-oxid „neutral“, Hexan/Chloroform 9/1). Das Eluat wird eingedampft und der Rückstand zweimal aus Hexan umkristallisiert; Ausbeute: 1.023 g (60%); F: 55–56 °C.

C ₈ H ₁₄ N ₂ O ₂	ber.	C 56.45	H 8.29	N 16.54
(170.2)	gef.	56.12	8.63	16.89

M.S.: *m/e* = 170 (M⁺) (2), 141 (40), 127 (9), 126 (100), 110 (20), 96 (12), 86 (39), 84 (66), 68 (69), 58 (45).

I.R. (KBr): ν = 2930, 1430, 1380, 1255, 1050, 900 cm⁻¹.

U.V. (Hexan): λ_{max} = 282 (4.39), 294 (4.40), 304 nm (lg ε = 3.27).

¹H-N.M.R. (90 MHz, CDCl₃/TMS_{int}): δ = 2.04 (s, 6 H); 3.85 (s, 6 H); 7.14 ppm (s, 2 H).

¹³C-N.M.R. (CDCl₃/TMS_{int}): δ = 16.77 (q); 61.81 (q); 123.48 (d); 152.30 ppm (s).

(Z,Z)-1,4-Cyclohexandion-bis(O-methyloxim) [(Z,Z)-5]:

Zu einer gekühlten (–65 °C), gerührten Lösung des Dioxim-Derivates (E,E)-3 (1.55 g, 9 mmol) in trockenem Tetrahydrofuran (50 ml) läßt man während 4 min eine vorgekühlte Lösung von Butyllithium (19.9 mmol) in Hexan (15 ml) + Tetrahydrofuran (50 ml) tropfen. Man rührt das Gemisch noch 4 min bei –65 °C, läßt dann während 10 min eine Lösung von Iod (6.88 g, 30 mmol) in trockenem Tetrahydrofuran (15 ml) zutropfen, rührt noch 3 min bei –65 °C, läßt Wasser (50 ml) zutropfen, rührt noch 5 min bei 0 °C, trennt die Phasen und extrahiert die wäßrige Phase mit Ether (3 × 30 ml). Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumthiosulfat-Lösung (20 ml) ausgeschüttelt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Solvens wird entfernt und das zurückbleibende Produkt säulen-chromatographisch gereinigt (120 g Aluminium-oxid „neutral“, Hexan/Chloroform 4/1). Das Eluat wird eingedampft und das zurückbleibende Produkt im Kugelrohr destilliert; Ausbeute: 856 mg (64%); farbloses Öl, Kp: 75–85 °C/0.3 torr.

C ₈ H ₁₄ N ₂ O ₂	ber.	C 56.45	H 8.29	N 16.54
(170.2)	gef.	56.82	8.01	16.73

I.R. (Film): ν = 2990, 2960, 2940, 2890, 2800, 1630, 1460, 1425, 1170, 1155, 1135, 1050, 890, 800 cm⁻¹.

¹H-N.M.R. (90 MHz, CDCl₃/TMS_{int}): δ = 2.45 (s, 4 H); 2.60 (s, 4 H); 3.83 ppm (s, 6 H).

¹³C-N.M.R. (CDCl₃/TMS_{int}): δ = 21.97 (t); 29.63 (t); 61.29 (q); 157.10 ppm (s).

Nachdem das Produkt (Z,Z)-5 in Chloroform-Lösung mit Spuren Chlorwasserstoff 2 h gestanden hat, beobachtet man im N.M.R.-Spektrum die Isomerisierung zu (E,E)-5.

¹H-N.M.R. (90 MHz, CDCl₃/TMS_{int}): δ = 2.2–2.8 (m, 8 H); 3.82 ppm (s, 6 H).

¹³C-N.M.R. (CDCl₃/TMS_{int}): δ = 24.05 (t); 61.35 (q); 157.60 ppm (s).

1,4-Cyclohexandion (6) aus (Z,Z)-5:

Zu einer Lösung von Dioxim-Derivat (Z,Z)-5 (170 mg, 1 mmol) in Dichloromethan (10 ml) gibt man 10%ige Salzsäure (10 ml) und rührt das Gemisch 12 h bei Raumtemperatur. Die Phasen werden getrennt und die wäßrige Phase mit Dichloromethan (2 × 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Solvens wird entfernt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert; Ausbeute: 98 mg (87%); F: 76–77 °C (Lit., F: 76–77 °C).

3-Benzyl-2,5-hexandion-bis(O-methyloxim) (7):

Zu einer gekühlten (–65 °C), gerührten Lösung von Dioxim-Derivat (Z,Z)-3 (1.72 g, 10 mmol) in trockenem Tetrahydrofuran (50 ml) läßt man innerhalb von 2 min unter Stickstoff eine Lösung von Butyllithium (11 mmol) in Hexan (15 ml) + Tetrahydrofuran (25 ml) tropfen. Man rührt noch 2 min bei –65 °C, gibt dann Benzyl-bromid (2.98 g, 11 mmol) mittels einer Kanüle zu, rührt noch 6 min bei –65 °C, läßt Wasser (30 ml) zutropfen, rührt nochmals 2 min und trennt die Phasen. Die wäßrige Phase wird mit Ether (2 × 30 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Solvens wird entfernt und das zurückbleibende Produkt säulen-chromatographisch gereinigt (120 g Aluminium-oxid „neutral“, Hexan/Chloroform 4/1). Das Eluat wird eingedampft und der Rückstand im Kugelrohr destilliert; Ausbeute: 1.99 g (74%); Kp: 110–115 °C/0.1 torr.

C ₁₅ H ₂₂ N ₂ O ₂	ber.	C 68.67	H 8.45	N 10.68
(262.4)	gef.	68.51	8.14	10.93

M.S.: *m/e* = 262 (M⁺) (4), 216 (15), 176 (100), 171 (24), 140 (13), 126 (38), 116 (10), 109 (17), 95 (23), 91 (55), 72 (10), 68 (24), 42 (45).

I.R. (Film): ν = 3080, 3060, 2980, 2940, 2900, 2850, 1625, 1600, 1495, 1435, 1380, 1285, 1185, 1050, 890, 855, 825, 745 cm⁻¹.

¹H-N.M.R. (90 MHz, CDCl₃/TMS_{int}): δ = 1.73 (s, 3 H); 1.78 (s, 3 H); 2.13–2.85 (m, 4 H); 3.71 (s, 3 H); 3.78 (s, 3 H); 3.78–4.04 (m, 1 H); 7.16–7.26 ppm (m, 5 H).

¹³C-N.M.R. (CDCl₃/TMS_{int}): δ = 16.31 (q); 19.50 (q); 30.61 (t); 36.13 (d); 38.02 (t); 60.96 (q); 126.34 (d); 128.36 (d); 128.81 (d); 139.08 (s); 156.04 (s); 158.90 ppm (s).

3-Allyl-2,5-hexandion-bis(O-methyloxim):

Analog zu 7 hergestellt aus (Z,Z)-3 und Allyl-bromid; Ausbeute: 85%; Kp: 85–95 °C/0.1 torr.

C ₁₁ H ₂₀ N ₂ O ₂	ber.	C 62.24	H 9.49	N 13.19
(212.3)	gef.	62.02	9.71	13.42

¹H-N.M.R. (90 MHz, CDCl₃/TMS_{int}): δ = 1.77 (s, 3 H); 1.84 (s, 3 H); 2.05–2.6, 3.4–3.7 (2 m, 5 H); 3.78 (s, 3 H); 3.79 (s, 3 H); 4.85–5.2 (m, 2 H); 5.15–5.61 ppm (m, 1 H).

3-(2-Propynyl)-2,5-hexandion-bis(O-methyloxim):

Analog zu 7 hergestellt aus (Z,Z)-3 und 3-Bromopropyn; Ausbeute: 80%; Kp: 85–95 °C/0.1 torr.

C ₁₁ H ₁₈ N ₂ O ₂	ber.	C 62.83	H 8.63	N 13.32
(210.3)	gef.	63.01	8.41	13.60

¹H-N.M.R. (90 MHz, CDCl₃/TMS_{int}): δ = 1.86 (s, 6 H); 1.95–2.10 (m, 1 H); 2.25–2.70 (m, 4 H); 3.50–3.70 (m, 1 H); 3.79 (s, 3 H); 3.80 ppm (s, 3 H).

1-Phenyl-3,6-heptandion-bis(O-methyloxim) (8):

Hergestellt analog 7 aus (E,E)-3 (1.72 g, 10 mmol), Butyllithium (11 mmol) und Benzyl-bromid (2.98 g, 11 mmol). Nach Entfernung des

Solvens wird das zurückbleibende Produkt durch Vakuum-Destillation gereinigt; Ausbeute: 1.57 g (60%); farbloses Öl, Kp: 125–130 °C/0.1 torr.

$C_{15}H_{22}N_2O_2$	ber.	C 68.67	H 8.45	N 10.68
(262.35)	gef.	68.91	8.80	10.31

M.S.: $m/e = 262$ (M^+) (26), 231 (70), 217 (16), 216 (100), 200 (14), 185 (15), 176 (75), 176 (16), 158 (12), 144 (13), 126 (11), 109 (34), 108 (13), 105 (28), 104 (52), 96 (14), 95 (12), 68 (11).

I.R. (Film): $\nu = 3080, 3055, 3020, 2980, 2950, 2900, 2850, 1620, 1480, 1435, 1380, 1285, 1180, 1055, 855, 825 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-N.M.R.}$ (90 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$): $\delta = 1.82$ (s, 3 H); 2.20–2.93 (m, 8 H); 3.80 (br. s, 6 H); 7.21 ppm (br. s, 5 H).

$^{13}\text{C-N.M.R.}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$): $\delta = 19.95$ (q); 26.19 (t); 30.28 (t); 31.84 (t); 61.16 (q); 126.15 (d); 128.36 (d); 141.35 (s); 159.03 ppm (s).

1-Nonen-5,8-dion-bis[O-methyloxim]:

Hergestellt analog 7 und 8 aus (E,E)-3 und Allyl-bromid; Ausbeute: 79%; Kp: 85–90 °C/0.1 torr.

$^1\text{H-N.M.R.}$ (90 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$): $\delta = 1.76$ (s, 3 H); 2.32 (br. s, 8 H); 3.74 (s, 6 H); 4.80–5.22 (m, 2 H); 5.48–6.17 ppm (m, 1 H).

1-Nonyn-5,8-dion-bis[O-methyloxim]:

Hergestellt analog 7 und 8 aus (E,E)-3 und 3-Bromopropyn; Ausbeute: 80%; Kp: 85–90 °C/0.1 torr.

$^1\text{H-N.M.R.}$ (90 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$): $\delta = 1.77$ (s, 1 H); 1.82 (s, 3 H); 2.37 (br. s, 8 H); 3.72 (s, 3 H); 3.77 ppm (s, 3 H).

3-Benzyl-1-methoxy-2,5-dimethylpyrrol (9):

Zu einer Lösung von Dioxim-Derivat 7 (600 mg, 2.29 mmol) in Dichloromethan (10 ml) gibt man 32%ige Salzsäure (10 ml) und rührt das Gemisch 4 h bei Raumtemperatur. Anschließend stellt man mit festem Natriumhydroxid pH 8 ein und trennt die Phasen. Die wäßrige Phase wird mit Dichloromethan (1 × 20 ml) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung (30 ml) und mit Wasser (2 × 50 ml) gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Das Solvens wird entfernt und das zurückbleibende Produkt säulen-chromatographisch gereinigt (60 g Aluminium-oxid „neutral“, Hexan). Das Eluat wird eingedampft und der Rückstand im Vakuum destilliert; Ausbeute: 410 mg (81%); farbloses Öl, Kp: 105–110 °C/0.1 torr.

$C_{14}H_{17}NO$	ber.	C 78.10	H 7.96	N 6.51
(215.3)	gef.	78.42	7.59	6.12

I.R. (Film): $\nu = 1600, 1490, 1160, 1100, 1075, 1035 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-N.M.R.}$ (90 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$): $\delta = 2.15$ (s, 6 H); 3.67 (s, 2 H); 3.81 (s, 3 H); 5.45 (s, 1 H); 7.18 ppm (s, 5 H).

$^{13}\text{C-N.M.R.}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$): $\delta = 8.38$ (q); 10.27 (q); 32.62 (t); 65.31 (q); 102.10 (d); 113.21 (s); 119.45 (s); 122.18 (s); 125.56 (d); 128.23 (d); 28.48 (d); 142.39 ppm (s).

1-Methoxy-2-methyl-5-(2-phenylethyl)-pyrrol (10):

Hergestellt analog 9 aus 8 (600 mg, 2.29 mmol) und 32%iger Salzsäure (10 ml) in Dichloromethan (10 ml). Nach Entfernung des Solvens wird der Rückstand im Kugelrohr destilliert; Ausbeute: 398 mg (78%); farbloses Öl, Kp: 110 °C/0.13 torr.

$C_{14}H_{17}NO$	ber.	C 78.10	H 7.96	N 6.51
(215.3)	gef.	78.05	7.82	6.83

I.R. (Film): $\nu = 1600, 1490, 1435, 1145, 1080, 1025, 985 \text{ cm}^{-1}$.

$^1\text{H-N.M.R.}$ (90 MHz, $\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$): $\delta = 2.24$ (s, 3 H); 2.91 (s, 4 H); 3.85 (s, 3 H); 5.66 (br. s, 2 H); 7.25 ppm (m, 5 H).

$^{13}\text{C-N.M.R.}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$): $\delta = 10.40$ (q); 27.23 (t); 35.29 (t); 65.57 (q); 100.28 (d); 101.12 (d); 126.01 (d); 127.05 (s); 128.42 (d); 141.94 ppm (s).

Eingang: 30. August 1982
(geänderte Fassung: 20. Dezember 1982)

* Korrespondenz-Adresse.

¹ R. Lidor, S. Shatzmiller, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 5916 (1981).

² Über Deprotonierungen von O-Alkyloximen siehe:

T. A. Spencer, C. W. Leong, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3889.

V. Jaeger, V. Buss, W. Schwab, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3133.

H. E. Ensley, R. Lohr, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1415.

³ C. A. Bischoff, C. Rach, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **17**, 2781 (1889).