

- 3 W. Hanefeld und E. Bercin, Arch. Pharm. (Weinheim) 317, 74 (1984).
- 4 Y. Nagao, M. Hyashi und E. Fujita, Chem. Pharm. Bull. 28, 1245 (1980).
- 5 H. Bock und K. L. Kompa, Z. Anorg. Allg. Chem. 332, 238 (1964).
- 6 R. N. Warrenner und E. N. Cain, Chem. Ind. (London) 48, 1989 (1964).
- 7 C. M. Hendry, J. Am. Chem. Soc. 80, 973 (1958).
- 8 W. Hanefeld, Pharm. Ztg. 128, 1242/10 (1983).

[Ph 934]

---

Arch. Pharm. (Weinheim) 318, 607–614 (1985)

### Chinon-Amin-Reaktionen, 13. Mitt.<sup>1)</sup>

## Synthesen von Chinoxalinen und Naphthochinoxalinon zum Farbvergleich mit Benzochinoxalinen

Hans-Jörg Kallmayer\* und Karlheinz Seyfang<sup>+</sup>

Fachrichtung Pharmazeutische Chemie der Universität des Saarlandes, Im Stadtwald,  
6600 Saarbrücken  
Eingegangen am 4. April 1984

---

Es wird über die Synthesen der Chinoxalinone **2/3** und des Naphthochinoxalinons **4** berichtet. Der Vergleich ihrer Elektronenspektren mit denen der Benzochinoxalinone **1** zeigt, daß das farbgebende Absorptionsmaximum des Chinoxalinon-Systems mit zunehmender Anellierung hypsochrom verschoben wird. Der NH-/S-Austausch bei **3** zum Benzothiazinon **6** bewirkt den gleichen Effekt.

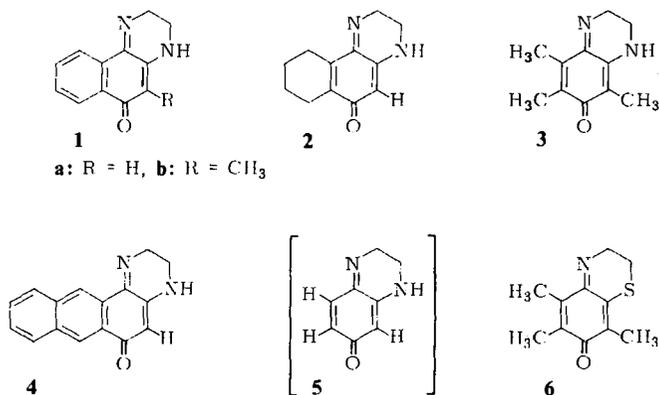
### Quinone-Amine Reactions, XIII: Syntheses of Quinoxalinones and Naphthoquinoxalinone for Colour Comparison with Benzoquinoxalinones

Syntheses of the quinoxalinones **2/3** and of the naphthoquinoxalinone **4** are reported. Comparison of the electronic absorption spectra with those of the benzoquinoxalinones **1** indicates a hypsochromic shift of the absorption maximum of the quinoxalinone system by fusion. The same effect is observed on NH/S exchange in **3** yielding the benzothiazinone **6**.

---

Die pH-abhängige Farbe der Benzochinoxalinone **1** wird als Folge der Wechselwirkung zwischen dem 1,4-Naphthochinonimin-Acceptor und dem Amin-Donator interpretiert. Auf diese Weise sind die hypsochromen und bathochromen Effekte der NH-Deprotonierung, -Acetylierung und -Alkylierung sowie die C=O-Protonierung des vinylogenen Amidsystems zu verstehen und können alle Substituenteneinflüsse in Position 5 erklärt werden<sup>2)</sup>. Es ist zu erwarten, daß auch der Anellierungsgrad des Chinonimins dessen Acceptorkapazität und damit die Farbe des Chinoxalinon-Systems beeinflusst. Eine solche Abhängigkeit der Farbe vom Anellierungsgrad wurde gefunden bei Merocyaninen<sup>3)</sup>, noch nicht aber bei 2-Amino-1,4-naphthochinonen und -1,4-naphthochinoniminen. Aus diesem

Grund haben wir zum Vergleich mit dem unsubstituierten Benzochinoxalinon **1a** das Chinoxalinon **2** und das Naphthochinoxalinon **4** und zum Vergleich mit Methyl-benzochinoxalinon **1b** das Trimethylchinoxalinon **3** synthetisiert. Ideal für den Vergleich mit **1a** und **4** wäre das unsubstituierte Chinoxalinon **5**, doch reagieren die entsprechenden Ausgangsbenzochinone mit Ethylendiamin bevorzugt zu 2,5-Diamino-1,4-benzochinondiimin<sup>4)</sup>. Die Ergebnisse unserer Untersuchungen zur Beeinflussung der Farbe von 2-Amino-1,4-benzochinonen durch Alkylsubstituenten in den Positionen 5 und/oder 6 lassen aber erwarten, daß sich die Lage des farbgebenden Absorptionsmaximums von **2** nur unwesentlich von der des hypothetischen **5** unterscheidet.



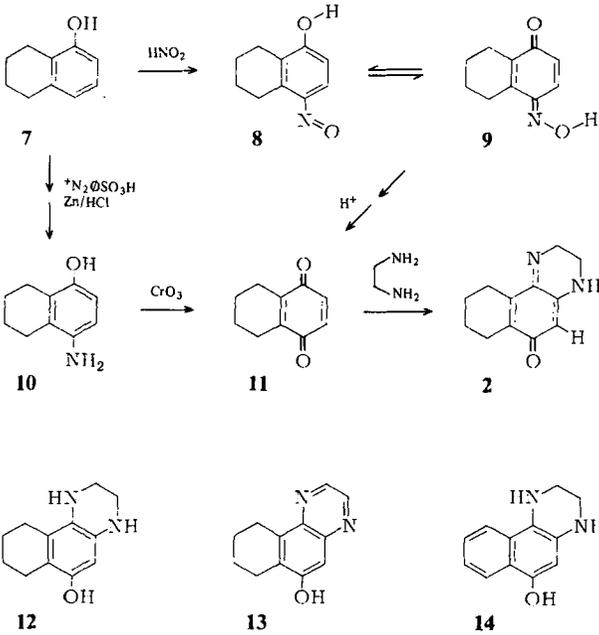
**Schema 1**

### 2.3.4.6.7.8.9.10-Octahydro-benzo[*f*]chinoxalin-6-on (**2**)

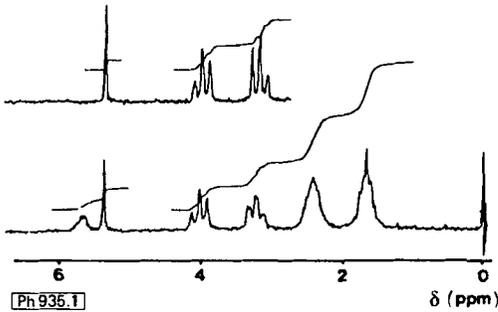
Wie in Schema 2 formuliert, wurde Octahydrobenzochinoxalinon **2** synthetisiert aus Ethylendiamin und 5.6.7.8-Tetrahydro-1,4-naphthochinon (**11**), das seinerseits aus 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(1) (**7**) hergestellt wurde. Da die direkte Oxidation von **7** zu **11** auch bei chromatografischer Aufarbeitung der Reaktionsansätze nur geringe Ausbeuten liefert, wurde der Weg über das 4-Amino-naphthol-(1)-Derivat **10** gewählt.

Die literaturanaloge Azokupplung von **7** mit diazotierter Sulfanilsäure und anschließende reduktive Azospaltung mit Zink/Salzsäure liefern **10**, bei dessen Chromatoxidation das gewünschte Chinon **11** entsteht. **11** entsteht auch bei Hydrolyse des zum Nitros-naphthol **8** tautomeren Chinoxims **9**<sup>5)</sup>, doch sind die auf diesem Weg erzielten Ausbeuten deutlich geringer. Mit der ethanolischen Lösung von Ethylendiamin reagiert **11** bei Raumtemperatur etwas schneller als 1,4-Naphthochinone zum kristallinen, roten Octahydro-benzochinoxalinon **2**.

Im Unterschied zu den Massenspektren der Benzochinoxalinone **1**, in denen der Molpeak das intensivste Signal liefert<sup>6)</sup>, sind im Spektrum von **2** die M+2- und M-2-Signale auffallend intensiver als der Molpeak. Die strukturellen Unterschiede zwischen **1** und **2** lassen vermuten, daß es sich bei den Fragmenten dieser Massen um die Teilchen **12** bzw. **13** und/oder **14** handelt. Das in Abb. 1 wiedergegebene <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **2** zeigt bei δ = 5.70 ppm das Signal des NH-Protons und bei δ = 5.47 ppm das des vinylichen Protons. Die Signale der iminbenachbarten Methylenprotonen spalten infolge der H-N-C-H-<sup>3</sup>J-Kopplung auf und erscheinen erst nach D<sub>2</sub>O-Austausch des NH-Protons als einfaches Triplett wie die nicht NH-benachbarten Methylenprotonen.



**Schema 2:** Synthesen des Octahydro-benzochinoxalinons **2** und mögliche Strukturen seiner MS-Fragmente  $\text{M}+/-2$

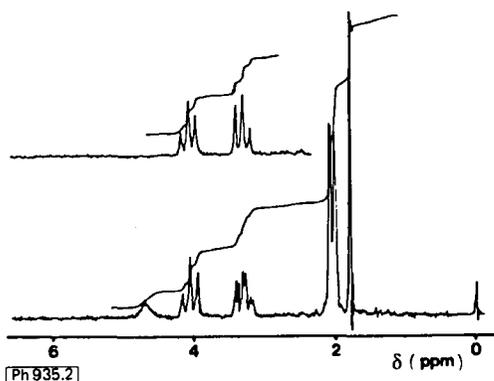


**Abb. 1:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Octahydro-benzochinoxalinons **2** in  $\text{CDCl}_3$  mit  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch

### 5.7.8-Trimethyl-2.3.4.6-tetrahydro-chinoxalin-6-on (**3**)

Zur Synthese des Trimethylchinoxalinons **3** wurde das entsprechende 1.4-Benzochinon naszierend eingesetzt. Es entsteht im Reaktionsansatz aus 2.3.5-Trimethyl-1.4-benzohydrochinon, Kupfer(II)-acetat/Luftsauerstoff<sup>7)</sup> und cyclisiert sofort mit Ethylendiamin zu **3**. In seinem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 2) erscheint das NH-Signal bei deutlich höherem

Feld als in den Spektren von **1**<sup>6)</sup> und **2**. Die C-5-Methylprotonen absorbieren als Singulett bei  $\delta = 1.80$  ppm, die beiden anderen Methylgruppen etwas tiefer mit homoallylischer Kopplung.

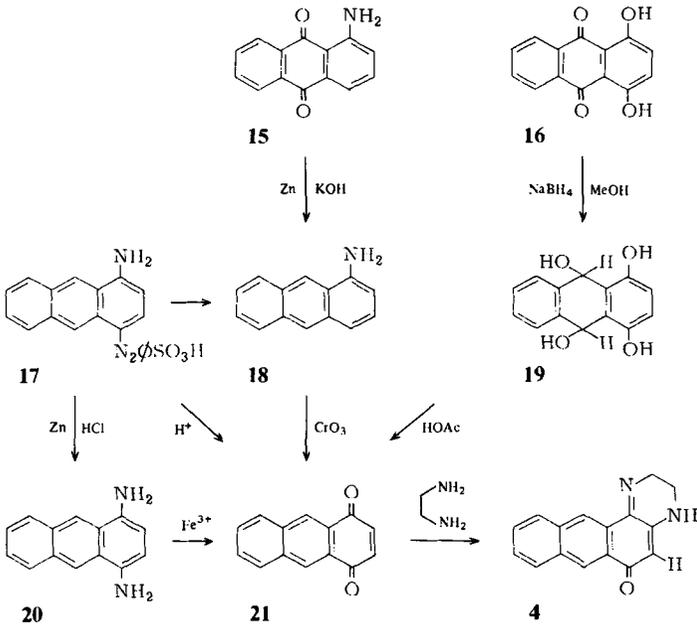


**Abb. 2:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des Trimethylchinoxalinons **3** in CDCl<sub>3</sub>

Im Hinblick auf den bei den Benzochinoxalinonen **1** beobachteten hypsochromen Effekt des NH-/S-Austausches<sup>8)</sup> wurde zum Vergleich mit **3** auch das S-analoge Trimethyl-benzothiazinon **6** synthetisiert. Dabei erwies es sich als zweckmäßig, 2.3.5-Trimethyl-1.4-benzochinon nicht naszierend, sondern in Substanz einzusetzen.

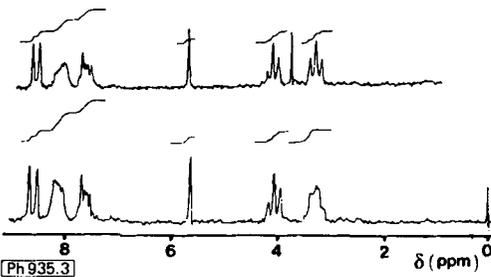
#### 2.3.4.6-Tetrahydro-naphtho[*f*]chinoxalin-6-on (**4**)

Das Naphthochinoxalinon **4** wurde synthetisiert aus Ethylendiamin und 1.4-Anthrachinon (**21**), das seinerzeit aus 1-Amino-anthracen (**18**) hergestellt wurde. **18** entsteht bei Reduktion von handelsüblichem 1-Amino-9.10-anthrachinon (**15**) mit Zink in Kalilauge. Chinon **21** kann aus **18** hergestellt werden direkt durch Oxidation mit Chromsäureanhydrid oder nach Azokupplung mit Sulfanilsäure und saurer Hydrolyse des zu **17** tautomeren Iminohydrazons von **21**<sup>9)</sup> oder durch Oxidation und Hydrolyse des 1.4-Diamino-anthracens (**20**), das bei der Reduktion von **17** mit Zink/Salzsäure erhalten wird. Diese drei Synthesewege sind in Schema 3 zusammengestellt und führen zu 1.4-Anthrachinon-Präparaten, die nicht rein und schwer zu reinigen sind. Reines Chinon **21**, das auch zur Synthese von **4** eingesetzt wurde, ist aus 1.4-Dihydroxy-9.10-anthrachinon (**16**, Chinizarin) zu erhalten<sup>10)</sup>. Das aus **16** mit Natriumborhydrid in Methanol entstehende **19** wird in Essigsäure zum gewünschten Chinon **21** dehydratisiert, das nach Angabe der Autoren stets mit nicht abzutrennendem Chinizarin **16** verunreinigt sein soll. Chromatografisch konnten wir diese Verunreinigung jedoch leicht abtrennen und **21** dc-rein in langen, gelben Nadeln erhalten. Dabei hat sich gezeigt, daß es sich bei der Verunreinigung nicht um **16** handelt, sondern um eine blauviolette Substanz, die wir noch nicht identifiziert haben.



**Schema 3:** Synthese von Anthrachinon **21** und dessen Umsetzung mit Ethylendiamin zum Naphthochinoxalinon **4**

**21** reagiert mit Ethylendiamin nur sehr langsam zu **4**, das in hellgelben Nadeln kristallisiert. Sein Massenspektrum zeigt einen Molpeak und in seinem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (Abb. 3) ist kein separates NH-Signal zu erkennen. Nach  $\text{D}_2\text{O}$ -Austausch läßt die Integration jedoch erkennen, daß dieses Signal unter dem Multipllett der C-8-11-Protonen liegen muß.



**Abb. 3:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Naphthochinoxalinons **4** in  $\text{CDCl}_3/\text{DMSO-d}_6$

### Einfluß der Anellierung auf die Farbe der Benzochinoxalinone 1

Der Vergleich der in Dichlormethan aufgenommenen Elektronenspektren von **1a**, **2** und **4** sowie **1b** und **3** zeigt anschaulich, daß das langwellige und farbgebende Absorptionsmaximum des Chinoxalinonsystems mit zunehmender Anellierung hypsochrom verschoben wird, beim Naphthochinoxalinon sogar bis in den UV-Bereich. Die Absorptionsmaxima sind in Tab. 1 zusammengestellt und zeigen, daß der Chinonimin-Acceptor mit zunehmender Anellierung schwächer wird, so wie in der Reihenfolge 1.4-Benzo-, 1.4-Naphtho- und 1.4-Anthrachinon auch die Werte der Redoxpotentiale zurückgehen<sup>11)</sup>.

**Tab. 1:** Absorptionsmaxima der Chinoxalinone **2/3**, Benzochinoxalinone **1a/b** und des Naphthochinoxalinons **4** in Dichlormethan und Trifluoressigsäure

	$\lambda_{\max}$ (H <sub>2</sub> CCl <sub>2</sub> )	$\lambda_{\max}$ (F <sub>3</sub> CCOOH)
<b>1a</b>	415 nm (3.53)	510 nm (3.22)
<b>1b</b>	421 nm (3.20)	528 nm (3.86)
<b>2</b>	438 nm (3.57)	543 nm (3.25)
<b>3</b>	452 nm (3.14)	560 nm (2.88)
<b>4</b>	395 nm (3.83)	495 nm (3.86)
<b>6</b>	426 nm (3.36)	508 nm (2.95)

Auf diese Weise ist auch zu verstehen, daß der +M-Effekt der Methylgruppen beim schwächeren Naphthochinonimin-Acceptor von **1** nur einen bathochromen Effekt von 6 nm bewirkt, während das farbgebende Absorptionsmaximum von **2** im Vergleich zu **3** um 14 nm nach längeren Wellenlängen verschoben wird. Nach Tab. 1 werden die gleichen Effekte in saurer Lösung beobachtet, in der die Chinonimin-Acceptoren protoniert vorliegen<sup>2)</sup>. In der Benzochinoxalinon-Reihe **1** führt der Austausch des NH-Donators gegen Schwefel in neutraler Lösung zu einem hypsochromen Effekt von ca. 10 nm und in saurer Lösung von ca. 20 nm<sup>8)</sup>. Der Vergleich der Absorptionsmaxima des Trimethylchinoxalinons **3** mit dem Trimethyl-benzothiazinon **6** zeigt, daß bei fehlender Anellierung des Chinonimin-Acceptors ähnliche Effekte zu erwarten sind (Tab. 1).

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sei für ihre Unterstützung gedankt.

### Experimenteller Teil

Allg. Angaben und Geräte s.<sup>6)</sup>.

#### 5.6.7.8-Tetrahydro-1.4-naphthochinon (**11**)

Aus 5.6.7.8-Tetrahydro-naphthol-(1) (**7**) wird durch Kupplung mit diazotierter Sulfanilsäure und anschließender Reduktion mit Natriumdithionit das Aminonaphthol **10** hergestellt, dessen Hydro-

chlorid in großen, farblosen Nadeln kristallisiert. Die Lösung von 4.0 g  $K_2Cr_2O_7$  in 100 ml 5proz.  $H_2SO_4$  wird nach Eintragen von 3.0 g des Hydrochlorids dreimal mit je 30 ml  $H_2CCl_2$  ausgeschüttelt. Nach Abzug des Lösungsmittels und sc-Reinigung des Rohproduktes mit Kieselgel und Ether/Petrolether (1 + 5) werden 1.05 g (43 %) **11** in goldgelben Nadeln erhalten, dessen analytische Daten mit denen von Hecker und Meyer übereinstimmen<sup>12)</sup>, die **11** aus dem entsprechenden Hydrochinonmonomethylether mit  $NaIO_4$  synthetisiert haben.

#### 1.4-Anthrachinon (**21**)

Die Suspension von 3.0 g Chinizarin **16** in 50 ml Ethanol wird bis zum Verschwinden der gelben Farbe in kleinen Portionen mit  $NaBH_4$  versetzt. Nach Zugabe von 50 ml Eisessig wird die feinkristalline Metaborsäure abfiltriert und das heiße Filtrat mit 400 ml heißem Wasser versetzt. Beim Abkühlen scheiden sich 2.0 g Rohprodukt in rotbraunen Nadeln ab, weitere 0.3 g werden beim Ausethern der Mutterlauge gewonnen. Nach sc-Reinigung an Kieselgel mit  $H_2CCl_2$  werden 2.2 g reines **21** in hellgelben Nadeln erhalten, dessen analytische Daten mit dem aus 1-Anthramin (**18**) synthetisierten Anthrachinon<sup>9)</sup> identisch sind.

#### 2.3.4.6.7.8.9.10-Octahydro-benzol[*f*]chinoxalin-6-on (**2**)

Die Lösung von 4 mmol **11** in 30 ml Dichlormethan wird tropfenweise mit der Lösung von 2 mmol Ethylendiamin in 10 ml Ethanol versetzt. Nach 2 h Stehen bei Raumtemp. und vor Licht geschützt wird der amorphe, rote Niederschlag abfiltriert und das Filtrat nach Einengen dc an Kieselgel mit Benzol/Aceton (50+1) aufgearbeitet, wobei **2** auf der Platte an seiner Blaufärbung beim Bedampfen mit HCl erkannt wird. Gelbe Nadeln vom Schmp. 141–145° (Zers.); Ausb.: 110 mg (27 %).  $C_{12}H_{14}N_2O$  Ber.: Mol.Masse 202.1 Gef.: Mol.Masse 202 (ms). IR(KBr): 3210, 3180, 3100, 2950, 1655, 1625, 1555, 1345, 1315, 1310, 1255, 830, 820, 645/cm.  $^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.40–1.95 (m, 4H, C-8 und 9), 2.20–2.67 (m, 4H, C-7 und C-10), 3.23 (sex,  $^3J(H-C-C-H) = 6Hz$ ,  $^3J(H-C-N-H) = 1.8Hz$ , 2H, C-3), 4.03 (t,  $J = 6Hz$ , 2H, C-2), 5.48 (s, 1H, C-5), 5.70 (m, 1H, N-H). MS(20 eV): m/e (rel.Int. %) = 205 (14.5), 204(100), 203(48.6), 202( $M^+$ , 7.4), 201(7.6), 200(26.8), 199(12), 185(18.1), 176(11.5). UV/Vis( $H_2CCl_2$ ):  $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 230(4.37)$ , 291(4.51), 438(3.57)nm.

#### 5.7.8-Trimethyl-2.3.4.6-tetrahydro-chinoxalin-6-on (**3**)

Durch die Mischung der Lösungen von 5 mmol 2.3.5-Trimethyl-1.4-benzohydrochinon in 100 ml Methanol und von 1.0 g Kupfer-(II)-acetat in 20 ml Wasser in einer Waschflasche wird mit der Wasserstrahlpumpe 2 h Luft gesaugt bei ca. 20° wobei das Vol. des Reaktionsansatzes durch Nachfüllen des Lösungsmittelgemisches erhalten wird. Nach Einengen der roten Lösung wird an Kieselgel mit Dichlormethan/Aceton (10+1) aufgearbeitet. Rote Nadeln vom Schmp. 139–142°; Ausb.: 600 mg (63 %).  $C_{11}H_{14}N_2O$  Ber.: Mol.Masse 190.1 Gef.: Mol.Masse 190(ms). IR(KBr): 3350, 2910, 1645, 1615, 1555, 1333, 1295, 995, 720/cm.  $^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.78 (s, 3H,  $CH_3$  an C-5), 2.02 (m, 3H,  $CH_3$  an C-7), 2.07 (m, 3H,  $CH_3$  an C-6), 3.29 (m, 2H, C-3), 4.05 (t,  $^3J = 6Hz$ , 2H, C-2), 4.67 (m, 1H, N-H). MS (20 eV): m/e (rel.Int. %) = 191 (14.2), 190 ( $M^+$ , 100), 189(52), 175(15.2), 162(47.2), 161(32.5), 148(31.0). UV/Vis( $H_2CCl_2$ ):  $\lambda_{max}(\log \epsilon) = 228(4.06)$ , 240(Schulter), 290(4.09), 452(3.14) nm.

#### 2.3.4.6-Tetrahydro-naphthol[*f*]chinoxalin-6-on (**4**)

Die Lösung von 1.0 g **21** und 150 mg Ethylendiamin in 200 ml Dichlormethan wird 5 h rückfließend und vor Licht geschützt erhitzt. Nach Abzug des Lösungsmittels i.Vak. wird der Rückstand sc an Kieselgel mit Dichlormethan/Isopropanol (30+1) aufgearbeitet. **4** ist im DC an seiner Rotfärbung beim HCl-Bedampfen erkennbar. Gelbliche, an Licht und Luft sich bräunende Nadeln vom Schmp.

222–224°; Ausb.: 450 mg (38 %).  $C_{16}H_{12}N_2O$  Ber.: Mol.Masse 248.2 Gef.: Mol.Masse 248 (ms). IR(KBr): 3290, 2940, 1600, 1565, 1295, 1255, 1200, 825, 750/cm.  $^1H$ -NMR(DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = 3.15–3.58 (m, 2H, C-3), 4.10 (t,  $^3J$  = 6.0Hz, 2H, C-2), 5.67 (s, 1H, C-5), 7.48–7.75 (m, 2H, C-9 und C-10), 7.95–8.30 (m, 2H, C-8 und C-11), 8.48 (s, 1H, C-7), 8.63 (s, 1H, C-12). MS(70eV): m/e (rel.Int. %) = 250(52.5), 249(29.2), 248( $M^+$ , 70), 247(45), 246(100), 233(19.4), 218(32.1), 191(18.7), 164(30), 163(26.7). UV/Vis( $H_2CCl_2$ ):  $\lambda_{max}$ (log $\epsilon$ ) = 237(4.66), 298(4.44), 395(3.85)nm.

#### 5.6.8-Trimethyl-2.3-dihydro-7H-benzob[*b*]-1.4-thiazin-7-on (6)

Die Lösung von 2.0 g 2.3.5-Trimethyl-1.4-benzochinon<sup>13</sup>) in 30 ml Aceton wird mit 2.0 g Cysteaminhydrochlorid in 10 ml Wasser sowie 1 ml Pyridin versetzt und 10 min bei Raumtemp. und vor Licht geschützt gerührt. Nach Zugabe von 0.5 g Pyridiniumdichromat und weiteren 5 min Rühren werden 200ml Wasser zugegeben und der abgetrennte und getrocknete Niederschlag sc an Kieselgel mit Ether/Petrolether (1+1) aufgearbeitet. Dunkelgelbe, an Licht und Luft sich zersetzende Nadeln vom Schmp. 122–124°; Ausb.: 1.2 g (43 %).  $C_{11}H_{13}NOS$  Ber.: Mol.Masse 207.2 Gef.: Mol.Masse 207 (ms). IR(KBr): 2930, 1630, 1605, 1365, 1340, 1285, 1240, 685/cm.  $^1H$ -NMR( $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 1.96 (s, 3H,  $CH_3$  an C-8), 2.00 (m, 3H,  $CH_3$  an C-5), 2.12 (m, 3H,  $CH_3$  an C-6), 2.80 (m, 2H, C-3), 4.25 (m, 2H, C-2). MS (20eV): m/e (rel.Int. %) = 209(6.5), 208(7.0), 207( $M^+$ , 46.6), 206(6.1), 192(6.4), 180(12.0), 179(100), 178(11.0), 164(24.0), 151(22.4), 124(7.2), 118(7.1). UV/Vis ( $H_2CCl_2$ ):  $\lambda_{max}$  (log $\epsilon$ ) = 238(3.90), 308(4.15), 426(3.26)nm.

#### Literatur

+) Teil der Dissertation K. Seyfang, Würzburg 1983.

- 1 12. Mitt.: vgl. Lit.<sup>8)</sup>.
- 2 H.-J. Kallmayer und K. Seyfang, Arch. Pharm. (Weinheim) 317, 855 (1984).
- 3 R. Gompper und H.U. Wagner, Tetrahedron Lett. 1968, 165.
- 4 T. Asahara, M. Seno und T. Teshirogi, Seisan Kenkyu 1970, 172; C.A. 73, 329 (1970).
- 5 W.T. Sumerford und D.M. Dalton, J. Am. Chem. Soc. 66, 1330 (1944).
- 6 H.-J. Kallmayer und K. Seyfang, Arch. Pharm. (Weinheim) 313, 603 (1980).
- 7 H. Wanzlick, Angew. Chem. 76, 313 (1964).
- 8 H.-J. Kallmayer und K. Seyfang, Arch. Pharm. (Weinheim) 318, 360 (1985).
- 9 H.E. Fierz-David, L. Blangey und H. Streiff, Helv. Chim. Acta 29, 1718 (1964).
- 10 J.A. Deschamps und A. Cohen, C.R. Acad. Sci. 254, 4048 (1964).
- 11 H. Ulrich und R. Richter in Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 7/3a, S. 732, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1979.
- 12 E. Hecker und E. Meyer, Chem. Ber. 97, 1926 (1964).
- 13 L.F. Fieser und M.I. Ardao, J. Am. Chem. Soc. 78, 774 (1956).