

ORGANISCHE CHEMIE IN EINZELDARSTELLUNGEN  
BAND 6

PRÄPARATIVE ORGANISCHE  
PHOTOCHEMIE

VON

ALEXANDER SCHÖNBERG

ORGANISCHE CHEMIE IN EINZELDARSTELLUNGEN  
HERAUSGEGEBEN VON  
HELLMUT BREDERECK UND EUGEN MÜLLER

---

---

6

# PRÄPARATIVE ORGANISCHE PHOTOCHEMIE

VON

ALEXANDER SCHÖNBERG

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT KAIRO

MIT EINEM BEITRAG  
ALLGEMEINE GESICHTSPUNKTE FÜR DIE  
PRÄPARATIVE DURCHFÜHRUNG PHOTOCHEMISCHER REAKTIONEN

VON

GÜNTHER OTTO SCHENCK

PROFESSOR AN DER UNIVERSITÄT GÖTTINGEN

MIT 15 ABBILDUNGEN

SPRINGER-VERLAG  
BERLIN · GÖTTINGEN · HEIDELBERG

1958

## Vorwort

Die organische Photochemie kann in drei Gebiete eingeteilt werden: theoretische Photochemie als Arbeitsgebiet des Physikochemikers, Apparatekunde als Aufgabenbereich des Physikers und Ingenieurs und präparative Photochemie, welche das Feld des organischen Chemikers ist.

Während es früher für den einzelnen nicht allzu schwierig war, die Gesamtheit dieser Gebiete zu beherrschen, ist dies jetzt fast unmöglich geworden, da die in Frage kommenden Wissenschaften zu sehr in die Breite und Tiefe gewachsen sind; eine Einzelbehandlung ist daher angezeigt.

Viele Gründe können dafür angeführt werden, daß die präparative organische Photochemie sich in den letzten zwei Jahrzehnten in einer Weise entwickelt hat, welche in schroffem Gegensatz zu der langsamen Entwicklung in früheren Jahren steht.

Hier soll darauf hingewiesen werden, daß die politischen Umwälzungen der letzten 25 Jahre manche europäischen Chemiker veranlaßten, ihre Tätigkeit in tropische oder subtropische Länder mit intensiver Sonnenbestrahlung zu verlegen; eine eingehende Beschäftigung mit Reaktionen im Sonnenlicht lag daher nahe und fand in einer Reihe von Fällen tatsächlich statt. Von größerer Bedeutung ist, daß die Kenntnis von der Wechselwirkung zwischen Strahlung und organischer Materie eine erhebliche Erweiterung erfahren hat; zum anderen hat man gelernt, radikalische bzw. radikalinduzierte Reaktionen (und als solche sieht man heute die meisten photochemischen Reaktionen an) zu beherrschen und zu lenken. Heute sind photochemische Versuche überall leicht und reproduzierbar auszuführen, da die Technik neuartige und meist höchst leistungsfähige Bestrahlungseinheiten, UV-Lampen usw. in großer Auswahl anbietet; daher kann man die photochemische Arbeitsweise bald schon zur routinemäßigen Laboratoriumspraxis zählen. Die chemische Industrie bedient sich ebenfalls der Lichtreaktionen zur Herstellung gewisser Pharmazeutika und ähnlicher Stoffe.

Eine Übersicht der für den präparativ arbeitenden organischen Chemiker wichtigen Photoreaktionen, welche auch die Fortschritte der letzten Jahre berücksichtigt, scheint zu fehlen. Eine Ausnahme bildet die im Jahre 1956 erschienene ausgezeichnete Veröffentlichung "Photo-

chemical Reactions" von C. R. MASSON, V. BOEKELHEIDE und W. ALBERT NOYES jr.; sie ist in "Technique of Organic Chemistry" erschienen und gibt eine kurze Übersicht der für die präparative organische Photochemie wichtigen Reaktionen, die vorliegende Monographie soll dagegen dem Chemiker eine ausführliche Darstellung geben. Es ist keineswegs die Absicht des Verfassers, alle photochemischen Reaktionen im Gebiete der organischen Chemie zu besprechen, jedoch werden nicht nur diejenigen berücksichtigt, die schon jetzt präparativ wichtig sind, sondern auch solche, von denen angenommen werden kann, daß sie in Zukunft präparatives Interesse haben werden. Berücksichtigt werden jedoch nur diejenigen, welche zu einheitlichen Produkten bekannter Konstitution führten. Die photochemische Synthese hochpolymerer Produkte liegt außerhalb des Rahmens dieser Monographie.

Der Verfasser hofft, daß dieses Buch nicht nur dem Chemiker zeigt, was bisher erreicht wurde, sondern ihn auch anregen wird, sich mehr als bisher photochemischer Reaktionen zu bedienen. Dies ist aber nicht möglich ohne die Beherrschung der Grundlagen der theoretischen Photochemie und des Apparativen.

Der Verfasser ist Herrn G. O. SCHENCK dankbar für seinen Beitrag „Allgemeine Gesichtspunkte für die präparative Durchführung photochemischer Reaktionen“, welcher diese Kenntnis vermittelt.

Für künftige Arbeiten soll darauf hingewiesen werden, daß es nicht genügt, Resultate von Versuchen, welche im Licht durchgeführt wurden, zu veröffentlichen, sondern daß auch die Resultate entsprechender Dunkelversuche mitgeteilt werden müssen. Besonders in älteren Veröffentlichungen sind häufig Reaktionen beschrieben, die unter Bestrahlung durchgeführt wurden, da aber Angaben über Parallelversuche unter Lichtausschluß fehlen, so erlaubt das vorliegende Material nicht zu entscheiden, ob das Licht in diesen Fällen unbedingt notwendig ist oder ob es nur reaktionsbeschleunigend wirkt.

Die Literatur wurde vom Verfasser — soweit sie ihm zugänglich war — bis Oktober 1957 berücksichtigt. Sein Dank gilt den Herren L. HORNER, G. O. SCHENCK und F. WEYGAND für die Erlaubnis, einige von ihnen noch nicht veröffentlichte Methoden in diesem Buch zu besprechen. Ein Teil dieser Methoden konnte im Hauptteil Verwendung finden, hinsichtlich der anderen wird auf den Nachtrag verwiesen.

Es ist üblich, chemische Reaktionen von großer präparativer Bedeutung mit dem Namen des Entdeckers zu verknüpfen; bei photochemischen Reaktionen ist dies bisher kaum geschehen, und der Verfasser schlägt vor, die folgenden photochemischen Reaktionen, bzw. die photochemisch erhaltenen Körperklassen wie folgt zu benennen:

*Ciamiciansche Umlagerung.* Photochemische Umlagerung der o-Nitro-benzaldehyde in o-Nitroso-benzoesäuren, bzw. verwandte Prozesse.

*Moureu-Dufraissesse'sche Peroxyde.* Peroxyde, die photochemisch durch Einwirkung von Sauerstoff gebildet werden und beim Erwärmen in der Dunkelheit Sauerstoff in elementarer Form abgeben.

*Kharasch-Addition.* Photochemische Addition von Polyhalogenverbindungen an Olefine und verwandte Prozesse.

*Schencksche Reaktion.* Photosensibilisierte Bildung von organischen Hydroperoxyden.

Der Verfasser möchte nicht schließen, ohne seinen ägyptischen Mitarbeitern, insbesondere Herrn Professor Dr. AHMED MUSTAFA, zu danken für ihre Unterstützung bei Durchführung seiner photochemischen Arbeiten.

Kairo, im Juni 1957

A. SCHÖNBERG

Universität und National Research Centre

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
I. Photoisomerisierung	1
1. Butadiensulfone	1
2. Carvon in Carvoncampher	2
3. Norcaradien-carbonsäure-methylester in Cycloheptatrien-carbonsäure-methylester	3
4. Umlagerungen von transanellaren Peroxyden	3
a) Isoascaridol aus Ascaridol	3
b) Isomerisierung von 2,5-Peroxydo- $\Delta^2$ -cholesten	4
5. $\beta$ -Lacton des Diphenylcarboxy-methylchinols in das $\gamma$ -Lacton der 2,5-Dioxytriphenyleessigsäure	5
6. Anthracen-9-carbonsäure-anhydrid	5
7. Bicyclo-[2,2,1]-heptadien-(2,3)-dicarbonsäure	6
8. Colchicin; Valenzverschiebungen in einem Tropolonring	6
9. $\alpha$ - und $\beta$ -Ionon. Photochemische Überführung eines ungesättigten Ketons in ein Pyranderivat	8
a) $\alpha$ -Ionon	8
b) $\beta$ -Ionon	9
10. $\beta$ -Aroyl- $\alpha$ -methyl-acrylsäuren	10
11. Ergosterin und verwandte Verbindungen. Photoepimerisierung	10
12. Stereochemische Umwandlungen von Verbindungen der Äthyleneihe	13
a) Einfache Äthylene	14
b) Polyene	14
$\alpha$ ) Diphenyloctatetraen	15
$\beta$ ) 9,9'-Mono-cis- $\beta$ -carotin	16
c) Indigoide Systeme	17
$\alpha$ ) Indigo	17
$\beta$ ) Thioindigo	17
13. Azobenzol in cis-Azobenzol	18
14. Syn-anti-Umlagerungen der Oxime	19
15. N-Phenylnitroxe in Carbonsäureanilide	19
16. Chinoxalin-monooxyd und Chinoxalin-dioxyd	20
17. Azoxybenzol in o-Oxy-azobenzol	21
18. Hinweis auf weitere Reaktionen	21
II. Photodimerisierung	21
1. Aliphatische Fluorverbindungen	21
2. Cyclobutanderivate aus ungesättigten Verbindungen	22
a) Stilben, Stilbamidin, Acenaphthylene, Stilbazole und verwandte Verbindungen	23
b) $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone	26
$\alpha$ ) Nichtchinoide $\alpha, \beta$ -ungesättigte Ketone	27
$\beta$ ) p-Chinone	29
c) $\alpha, \beta$ -ungesättigte Säuren und verwandte Verbindungen	29
$\alpha$ ) Photodimerisierung der Zimtsäure. — Photodepolymerisation der $\alpha$ -Truxill- und der $\beta$ -Truxinsäure	29
$\beta$ ) Derivate der Zimtsäure. — Cumarine und Isocumarine	31
$\gamma$ ) Thionaphten-1,1-dioxyd	35
3. Thiophosgen	36
4. Acene	37
a) Anthracen und analoge homocyclische Verbindungen	37
b) Aza-anthracene und Chinazoline	39

	Seite
5. o-Phthalaldehyd . . . . .	40
6. 1,3-Diphenylisobenzofuran . . . . .	41
7. o,o'-Dicarboxyazobenzol aus o-Nitrosobenzaldehyd . . . . .	42
III. Photochemische Dehydro-dimerisierung . . . . .	42
1. Durch Einwirkung von Sauerstoff . . . . .	42
2. Durch Einwirkung von Carbonylverbindungen . . . . .	44
3. Mit Hilfe von Farbstoffen . . . . .	45
4. Dianthracen aus Dihydroanthracen . . . . .	46
IV. Einwirkung von Sauerstoff auf organische Verbindungen im Licht . . . . .	47
1. Ersatz von Wasserstoff durch die Hydroperoxyd-Gruppe . . . . .	47
a) Offenkettige Verbindungen . . . . .	47
b) Hydroperoxyde aus cyclischen Kohlenwasserstoffen . . . . .	47
c) Hydroperoxyde bei der photosensibilisierten Reaktion von Sauerstoff mit $\alpha$ - und $\beta$ -Pinen . . . . .	48
d) Autoxydation der Furane . . . . .	50
2. Transannellare Peroxyde der 1,3-Diene . . . . .	52
a) Übersicht . . . . .	52
b) Transannellare Peroxyde der Cyclohexadiene und der Cyclopentadiene . . . . .	54
c) Transannellare Peroxyde der Sterine. Theorie der Sauerstoffübertragung und der Dehydrierung mit Hilfe von Sensibilisatoren . . . . .	56
d) Peroxyde polycyclischer aromatischer Ringsysteme . . . . .	59
3. Peroxyde aus Triarylmethanderivaten . . . . .	65
4. Sechsgliedrige heterocyclische Verbindung aus Methylenanthron . . . . .	66
5. Peroxyde in der Pyrrol-Reihe . . . . .	66
6. Peroxyde des 1,3-Diphenyl-isobenzofurans und des 1,2,3-Triphenylisoidols . . . . .	67
7. Versuche mit Benzopersäure, gebildet durch Einwirkung von Sauerstoff auf Benzaldehyd im Licht . . . . .	68
8. Oxydation des Cyclopentadienon-Ringes . . . . .	69
9. Ersatz der Wasserstoffatome einer Methylengruppe durch Sauerstoff . . . . .	70
10. Oxydation von Thioharnstoff zu Amino-imino-methan-sulfinsäure . . . . .	71
11. Einwirkung von Sauerstoff auf substituierte Hydrazone . . . . .	72
12. Hinweise auf weitere Reaktionen . . . . .	72
V. Photochemische Anlagerungen an Olefine und Acetylene . . . . .	73
1. Wasser . . . . .	73
a) Anlagerung an Kettenolefine . . . . .	73
b) Anlagerung an Ringolefine . . . . .	73
$\alpha$ ) 1,3-Dimethyluracil . . . . .	73
$\beta$ ) Ergotamin, Ergotaminin und verwandte Verbindungen . . . . .	73
2. Wasserstoffsuperoxyd (Milas-Reaktion) . . . . .	76
3. Alkohole . . . . .	76
4. Schwefelwasserstoff, Mercaptane und verwandte Verbindungen . . . . .	77
5. Bromwasserstoff und DBr . . . . .	79
6. Ammoniak und Amine . . . . .	80
7. Aldehyde und Mono-Ketone . . . . .	81
8. Aliphatische Polyhalogenide . . . . .	83
a) Fluorfreie Polyhalogenide . . . . .	84
b) Polyfluor-alkyljodide . . . . .	85
c) Trifluorjodäthylen . . . . .	88
9. o-Chinone, 1,2-Diketone und 1,2,3-Triketone . . . . .	89
10. Phosphin . . . . .	96
11. Trichlorsilan und Organo-siliciumverbindungen . . . . .	96
12. Hinweis auf weitere Reaktionen . . . . .	98
VI. Photochemische Addition von Verbindungen mit aktiven Methylene oder Methin-Gruppen an Aldehyde oder Ketone . . . . .	98
1. Diarylmethane an Diarylketone . . . . .	98

	Seite
2. Substituierte Fettsäuren an Aldehyde und Ketone . . . . .	99
3. Hinweis auf weitere Reaktionen . . . . .	100
<b>VII. Photochemische Anlagerungen an die Carbonylgruppen der Chinone, Chinonimide und Chinonoxime . . . . .</b>	<b>100</b>
1. Cyclische Schwefelsäureester aus Schwefeldioxyd und o-Chinonen . . . . .	100
2. Kohlenwasserstoffe . . . . .	101
a) Benzolkohlenwasserstoffe an Phenanthrenchinon . . . . .	101
b) Kohlenwasserstoffe an p-Chinone . . . . .	102
3. Aldehyde an Chinone . . . . .	102
a) o-Chinone . . . . .	102
b) p-Chinone . . . . .	106
4. Aldehyde an Chinonimide und Chinonoxime . . . . .	107
<b>VIII. Photochemische Bildung und Photolyse der Pinakone . . . . .</b>	<b>109</b>
1. Pinakone durch Addition von Alkoholen an Aldehyde oder Ketone . . . . .	109
2. Benzpinakone aus Benzhydrolen durch Einwirkung aliphatischer Ketone . . . . .	110
3. Pinakone aus aromatischen Aldehyden, fett-aromatischen und aromatischen Ketonen durch photochemische Einwirkung aliphatischer Alkohole . . . . .	111
a) Aldehyde . . . . .	111
b) Ketone . . . . .	111
4. Reversibilität der Photopinakonisierung aromatischer Ketone durch aliphatische Alkohole . . . . .	112
5. Abbau von Pinakonen durch Einwirkung von Chinonen . . . . .	113
6. Pinakone aus Alloxan und 1,2,3-Triketonen . . . . .	114
7. Pinakone als Zwischenprodukte bei photochemischen Reaktionen . . . . .	115
a) Bildung von Laetonen durch Einwirkung von Isopropylalkohol auf o-Formylbenzoesäure und Derivate . . . . .	115
b) Überführung aromatischer Ketone in Benzhydrole . . . . .	115
8. Hinweis auf weitere Reaktionen . . . . .	116
<b>IX. Photochemische Bildung von Carbonsäuren und Carbonsäurechloriden . . . . .</b>	<b>116</b>
1. Oxydation (mit Sauerstoff) von Alkyl-Halogeniden . . . . .	116
2. Hydrolyse cyclischer Ketone . . . . .	117
3. Ersatz von Wasserstoff durch die Chloroformylgruppe . . . . .	118
<b>X. Photolyse von Desoxybenzoin-Derivaten . . . . .</b>	<b>119</b>
<b>XI. Photochemische Bildung eines Anthracenderivates aus Phenanthren-derivaten . . . . .</b>	<b>120</b>
<b>XII. Photochemische Dehydrierung . . . . .</b>	<b>121</b>
<b>XIII. Photochemische Cyclisierung durch Eliminierung zweier Wasserstoff- oder zweier Chlor-Atome. Bildung fünf- oder sechsgliedriger Ringe . . . . .</b>	<b>124</b>
1. Hexaphenyläthan (Triphenylmethyl) in Triphenylmethan und Di-biphenyl-diphenyläthan . . . . .	124
2. Dehydrierung des Dibenzalbernsteinsäure-anhydrids; Synthese von Naphthalinderivaten . . . . .	125
3. Dehydrierung des Dehydrodianthrone, Helianthrone, Anthrachinone, 10-(9'-Xanthyl)-anthrone und verwandte Reaktionen . . . . .	126
4. 4,5,4',5'-Tetrachlor-mesonaphthodianthrone aus 4,5,8,4',5',8'-Hexachlor-helianthron . . . . .	130
5. Umwandlungen von Xanthenium-Salzen in Dehydro-xanthenium-Salze . . . . .	131
6. Dehydrierung von 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorid zu 2,3-Diphenyl-5-phenyltetrazoliumchlorid und verwandte Reaktionen . . . . .	133
<b>XIV. Photohalogenierung . . . . .</b>	<b>136</b>
1. Additions- und Substitutionsreaktionen mit Chlor und Brom . . . . .	136
a) Übersicht . . . . .	136
b) Spezielle Reaktionen . . . . .	138
2. Chlorierung des Benzols in Gegenwart von Maleinsäureanhydrid . . . . .	141
3. Chlorierung und Bromierung mit Hilfe von N-Chlor- und N-Brom-succinimid . . . . .	143

	Seite
4. Ersatz der Sulfochlorid-Gruppe durch Chlor . . . . .	146
5. Hinweis auf weitere Reaktionen . . . . .	147
<b>XV. Photochemische Umwandlungen organischer Halogenide</b> . . . . .	147
1. Ersatz des Jods in aliphatischen Jodiden durch Wasserstoff, Stick- oxyd oder Chlor . . . . .	147
2. Ersatz von Bromatomen durch Chlor oder <sup>82</sup> Br . . . . .	149
3. Dejodierung aliphatischer Jodide . . . . .	150
4. Debromierung von 1,1-Diaryl-2-brom-äthylenen . . . . .	150
5. Bildung von Organo-Quecksilber-Verbindungen durch Einwirkung von Quecksilber auf Alkyljodide . . . . .	151
6. Darstellung von Hexaaryläthanen durch Einwirkung von Triaryl- methyl-halogeniden auf Triarylmethane . . . . .	151
<b>XVI. Photosynthese von Nitrosoverbindungen aus Alkylnitriten. Bildung organischer Stickstoffverbindungen durch Einwirkung von Chlor und Stickstoffmonoxyd oder von Nitrosylchlorid auf Kohlenwasserstoffe</b> . . . . .	152
1. Synthese von Alkylnitrosoverbindungen durch Zersetzung von Alkylnitriten . . . . .	152
2. Nitrosoverbindungen durch gleichzeitige Einwirkung von Stick- stoffmonoxyd und Chlor auf Kohlenwasserstoffe . . . . .	153
3. Diphenylfuroxan durch gleichzeitige Einwirkung von Chlor und Stickstoffmonoxyd auf Toluol . . . . .	154
4. Cyclohexanonoxim aus Nitrosylchlorid und Cyclohexan . . . . .	155
<b>XVII. Photochemische Umwandlung von aromatischen Nitro-Verbindungen</b> . . . . .	156
1. Isomerisierung aromatischer Nitro- zu Nitroso-Verbindungen . . . . .	156
Allgemeiner Teil . . . . .	156
2. Photochemische Reaktionen der 4-(2'-Nitrophenyl)-1,4-dihydro- pyridine . . . . .	159
3. Indigo aus aromatischen Nitroverbindungen . . . . .	160
4. Bildung von Isotogenen . . . . .	161
a) aus <i>c</i> -Nitrotolanen . . . . .	161
b) Aus <i>o</i> -Nitrostilbenen, <i>o</i> -Nitrostilbenchloriden und aus Pyri- dinium-äthanolen mit einer <i>o</i> -ständigen Nitrogruppe bzw. den entsprechenden Chinolinium- und Isochinolinium-äthanolen . . . . .	161
<b>XVIII. Photochemische Reduktion organischer Stickstoff-Verbindungen</b> . . . . .	164
1. Reduktion geminaler Chlor-nitroso-Verbindungen zu Oximen . . . . .	164
2. Reduktion des Phenazins zu meso-Dihydrophenazin . . . . .	165
3. Reduktion des 2,3,5-Triphenyltetrazoliumchlorids zu Triphenyl- formazan . . . . .	165
4. Hinweis auf weitere Reaktionen . . . . .	166
<b>XIX. Photochemischer Abbau von am Stickstoff haftenden aliphatischen Gruppen</b> . . . . .	167
1. Überführung einer Alkyl-arylamino-Gruppe in eine Aryl-aminogruppe . . . . .	167
2. Lumichrom- und Lumiflavinspaltung . . . . .	167
3. Hinweis auf weitere Reaktionen . . . . .	170
<b>XX. Synthesen mit Diazomethan und Diazoessigester. Photolyse des 2-(<math>\beta</math>-Phenyläthyl)-phenyldiazomethans.</b> . . . . .	170
1. Einwirkung von Diazomethan und Diazoessigester auf ungesättigte cyclische Verbindungen . . . . .	170
a) Reaktionen mit Diazomethan . . . . .	170
b) Reaktionen mit Diazoessigester . . . . .	172
2. Ersatz von Chlor durch Chlormethyl mit Hilfe von Diazomethan und verwandte Reaktionen . . . . .	173
3. Zersetzung des 2-( $\beta$ -Phenyläthyl)-phenyldiazomethan . . . . .	175
<b>XXI. Synthesen mit Diazoketonen, Chinondiaziden und Iminoquinon- diaziden</b> . . . . .	176
1. Offenkettige Mono-diazoketone . . . . .	176
a) Überführung in Ketene . . . . .	176
b) Photolyse offenkettiger Mono-diazoketone in Gegenwart von Wasser, Alkohol oder Anilin . . . . .	177

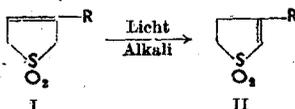
	Seite
c) Photolyse bei Gegenwart von Azoverbindungen . . . . .	179
d) Photolyse bei Gegenwart von Azomethinen . . . . .	180
2. Offenkettige Bis-diazoketone . . . . .	181
3. o-Chinondiazide . . . . .	182
4. p-Chinondiazide und Imino-p-chinondiazide . . . . .	185
5. Azofarbstoffe aus Chinondiaziden . . . . .	187
6. Hinweis auf weitere Reaktionen . . . . .	189
<b>XXII. Photolyse von Azodiarylen, Säureaziden, o-Azido-biphenylen und ver-</b>	
<b>wandter Verbindungen . . . . .</b>	<b>189</b>
1. Derivate des Benzils aus Azo-diarylen . . . . .	189
2. Zerfall der Säureazide . . . . .	190
3. Carbazole und 4-Phenyl-benzfuroxan aus Verbindungen der o-Azido-	
biphenylreihe . . . . .	192
4. Überführung von Arylaziden in Azoverbindungen . . . . .	192
5. Photolyse von p-Chinondiimin-N,N'-dioxyden . . . . .	193
<b>XXIII. Photochemische Synthesen mit Diazoniumsalzen und Diazosulfonaten</b>	<b>193</b>
1. Reduktive Desaminierung von Diazoniumsalzen . . . . .	193
2. Austausch der Diazoniumgruppe gegen Halogen oder Hydroxyl . . . . .	195
3. Änderung der Reaktionsfähigkeit von Aryl-diazosulfonaten . . . . .	196
<b>XXIV. Photochemische Bildung und Umwandlung organischer Schwefelver-</b>	
<b>bindungen . . . . .</b>	<b>197</b>
1. Umwandlung von Disulfiden . . . . .	197
a) 1,2-Disulfide in Thioäther . . . . .	197
b) Abbau des $\alpha, \beta$ -Diphenylmercapto- $\alpha, \beta$ -bidiphenylen-äthans . . . . .	198
2. Sprengung einer -S—S-Bindung . . . . .	198
3. Umwandlung des Bis-trifluormethyl-trisulfids . . . . .	199
4. Rhodanierung . . . . .	199
5. Einwirkung von Thioglykolsäure auf 3,4-Benzpyren . . . . .	200
6. Überführung von Thioketonen in Ketone . . . . .	200
7. Sulfochlorierung . . . . .	201
a) Sulfochlorierung durch Chlor und Schwefeldioxyd . . . . .	201
b) Sulfochlorierung mit Hilfe von Sulfurylchlorid . . . . .	203
8. Einwirkung von Schwefeldioxyd bzw. Schwefeldioxyd und Sauer-	
stoff auf Kohlenwasserstoffe . . . . .	205
9. Photolyse von Thiodiazolen-(1, 2, 3) . . . . .	206
10. Hinweis auf weitere Reaktionen . . . . .	207
<b>XXV. Photochemische Versuche mit Organo-Arsen- und Organo-Quecksilber-</b>	
<b>Verbindungen . . . . .</b>	<b>207</b>
1. Organo-Arsen-Verbindungen . . . . .	207
2. Organo-Quecksilber-Verbindungen . . . . .	208
<b>Allgemeine Gesichtspunkte für die präparative Durchführung photochemischer</b>	
<b>Reaktionen. Bearbeitet von G. O. SCHENCK. Mit 15 Abbildungen . . . . .</b>	<b>210</b>
I. Grundbegriffe und Einteilung photochemischer Reaktionen . . . . .	210
II. Strahler- und Quantenstrom . . . . .	213
Glühlampen . . . . .	214
Natriumdampf lampen . . . . .	214
Quecksilberdampf lampen . . . . .	215
Xenon-Hochdrucklampen . . . . .	218
III. Einrichtung präparativer photochemischer Apparaturen . . . . .	219
Wahl und Anordnung des Strahlers in der Apparatur . . . . .	219
Die Quantenstromdichte . . . . .	221
Kühlung und Temperierung . . . . .	221
Die besonderen Verhältnisse an der Einstrahlungsfläche und an der	
Fensterwand . . . . .	224
IV. Apparative Hilfsmittel. Vorversuche . . . . .	227
Zur Bestimmung der Quantenausbeuten . . . . .	227

	Seite
Messen, Registrieren und Regeln bei photochemischen Reaktionen . . .	230
Belichtungsapparatur mit Registrierung des Sauerstoffverbrauchs . . .	231
Durchführung eines Versuches . . . . .	232
Sicherung gegen Betriebsstörungen . . . . .	234
<b>Nachtrag</b> . . . . .	<b>235</b>
a) Isomerisierung von 1,1,1-Trichlor-2-brompropen . . . . .	235
b) Isochromanyl-1-hydroperoxyd . . . . .	235
c) Bildung von Äthylenoxyden . . . . .	236
d) Darstellung von Hydroperoxyden durch sensibilisierte Photooxydation . . .	237
e) Anlagerung von Triphenylgerman an 1-Octen . . . . .	241
f) Anlagerung von Alkylestern der phosphorigen Säure an Chloranil . . . . .	241
g) Terebinsäure und Bis-terebinylsäure . . . . .	242
h) Iso-photosantonensäure-lacten aus Santonin . . . . .	244
i) Direkte Oximierung cycloaliphatischer Kohlenwasserstoffe . . . . .	245
k) Umwandlung cycloaliphatischer Bis-nitroso-kohlenwasserstoffe in Oxime . .	246
l) Bildung von Benzocyclobuten-carbonsäuren durch Photolyse von 2-Diazoindanon-(1) . . . . .	247
m) Einwirkung von Diazomethan auf Säureester und auf Benzol . . . . .	248
n) Bildung von N-Methylaniliden und von Thio-äthylestern durch Einwirkung von N-Methylanilin bzw. Äthylmercaptan auf Diazoketone . . . . .	249
<b>Namenverzeichnis</b> . . . . .	<b>251</b>
<b>Sachverzeichnis</b> . . . . .	<b>261</b>

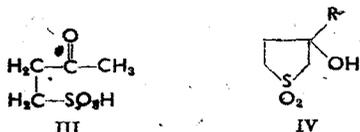
# I. Photoisomerisierung

## 1. Butadiensulfone

E. EIGENBERGER<sup>1</sup> hat gefunden, daß das Isoprenulfon (I, R = CH<sub>3</sub>) in wäßrig-ätherischer Lösung photochemisch beständig ist. Wird jedoch eine *alkalische* Lösung dieser Verbindung bestrahlt, so tritt Isomerisierung ein:



Die Konstitution des Photoisomeren wurde von H. J. BACKER u. J. STRATING<sup>2</sup> aufgeklärt, es liegt das 3-Methylthiacyclopenten-(2)-1,1-dioxyd (II, R = CH<sub>3</sub>) vor. Die Konstitution des Photoisomeren wurde durch seine Überführung in Acetonylmethansulfonsäure (III) durch Ozonabbau sichergestellt:



Ähnlich wie bei I (R = Methyl) verläuft die photochemische Umlagerung der entsprechenden *tert.-Butyl-* und *Phenyl-*Verbindung.

Die Umlagerung I → II wird durch Wasseranlagerung und Abspaltung erklärt (I → IV → II).

**3-Methyl-thiacyclopenten-(2)-1,1-dioxyd<sup>3</sup> (II, R = CH<sub>3</sub>).** Isoprenulfon (I, R = CH<sub>3</sub>) (1 g) in 0,5 n wäßriger Kalilauge (10 cm<sup>3</sup>) wurde etwa 20 min dem Lichte einer starken Bogenlampe ausgesetzt (Quarzprouvette). Nach Neutralisieren gegen Phenolphthalein wurde zur Trockne verdampft und mit absolutem Alkohol extrahiert. Die aus der alkoholischen Lösung erhaltenen Rohkristalle (II, R = CH<sub>3</sub>) wurden durch wiederholtes Umkristallisieren aus warmem Äther gereinigt und so feine Nadeln erhalten, F: 77,5—78°. Die Substanz ist leicht löslich in Wasser, Alkohol und Benzol.

**3-*tert.-Butyl-*thiacyclopenten-(2)-1,1-dioxyd<sup>4</sup> (II, R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C).** Man gab in ein konisches Gefäß (Quarz) eine Lösung, die 1 g des 2-*tert.-Butyl-*butadiensulfon [I, R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C], Kaliumhydroxyd (1 g), Alkohol (20 cm<sup>3</sup>) und Wasser (20 cm<sup>3</sup>) enthielt. Man bestrahlte 90 min (Hg-Bogenlampe), verdünnte mit Wasser und dampfte auf 25 cm<sup>2</sup> ein. Es schieden sich Kristalle ab, F: 85—93°, nach vorsichtigem Umkristallisieren aus Wasser hatte II [R = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C] den F: 96—97°; es ist in kaltem Wasser weniger löslich als das Ausgangsprodukt.

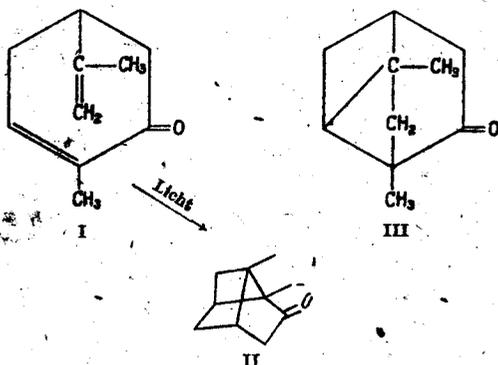
<sup>1</sup> EIGENBERGER, E.: J. pr. [2] 129, 312 (1931).

<sup>2</sup> BACKER, H. J., u. J. STRATING: R. 54, 618 (1935).

<sup>3</sup> EIGENBERGER, E.: J. pr. [2] 129, 318 (1931).

## 2. Carvon in Carvoncampher

G. CIAMICIAN und P. SILBER<sup>1</sup> haben Carvon (I) in verdünnt-alkoholischer Lösung dem Sonnenlicht ausgesetzt. Das doppelt-ungesättigte Keton I reagiert mit Bildung von *Carvoncampher* (II), es lagern sich also die beiden doppelten Bindungen innerhalb einer Molekel aneinander und es entsteht ein *Vierring*<sup>2</sup>. Der Vorgang erinnert an die zu Cyclobutan-derivaten führende Polymerisation (vgl. S. 22).<sup>3</sup> Diese photochemische Isomerisierung ist wiederholt herangezogen worden, um photochemische Isomerisierungen, welche beim Bestrahlen mit Ergosterin beschrieben sind, zu erklären, so z. B. von H. LETTRÉ, H. H. INHOFFEN und R. TSCHESCHE<sup>3</sup>.



Durch die Untersuchungen von G. BÜCHI et al.<sup>4</sup>, ist die Formel des Carvoncamphers (vgl. II) sichergestellt, sie wurde zuerst von G. CIAMICIAN<sup>1</sup> vorgeschlagen. Auf den Konstitutionsbeweis kann hier im Einzelnen nicht eingegangen werden, es sei nur hervorgehoben, daß Formel III, welche früher für Carvoncampher vorgeschlagen wurde<sup>5</sup>, ausgeschlossen werden konnte. G. BÜCHI et al. habe auch die von G. CIAMICIAN<sup>1</sup> veröffentlichte Darstellungsmethode wie folgt verbessert.

**Carvoncampher (II).** Carvon (250 g) in Äthylalkohol (95%, 2500 cm<sup>3</sup>) wurde dem Sonnenlicht in einer Pyrexglas-Röhre ausgesetzt (Kalifornien, 6,5 Monate). Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck bei 35–55° abdestilliert, der Rückstand bestand aus Carvon, Carvoncampher und Polymerisationsprodukten. Er wurde der Destillation unterworfen, welche 110 g einer Fraktion (Kp<sub>760</sub>: 115 bis 120°) (Fraktion A) lieferte. Man bereitete aus 235 g Natriumbisulfid eine konz. wäßrige Lösung, neutralisierte (Zugabe von NaHCO<sub>3</sub>) und behandelte mit dieser neutralen Lösung die Fraktion A (110 g) (Schütteln, 12 Std.). Die Anlagerungsverbindung (Carvon-Natriumbisulfid) wurde abfiltriert und die wäßrige Phase ausgeäthert. Die Ätherauszüge wurden getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), nach Verjagen des Äthers wurde ein nach Campher riechendes Öl (47 g) erhalten, aus dem durch

<sup>1</sup> CIAMICIAN, G., u. P. SILBER: B. 41, 1928 (1909).

<sup>2</sup> BACHÉR, F.: in E. ABDERHALDEN: „Handbuch der biologischen Arbeitsmethoden“, Abt. I, Teil 2, II, 1, Seite 1816. München-Berlin: Urban & Schwarzenberg (1929).

<sup>3</sup> LETTRÉ, H., H. H. INHOFFEN u. R. TSCHESCHE: Über Sterine, Gallensäuren und verwandte Naturstoffe. II. Aufl. S. 198. Stuttgart: F. Enke 1954.

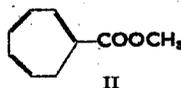
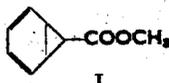
<sup>4</sup> BÜCHI, G. u. I. M. GOLDMANN: Am. Soc. 79, 4741 (1957).

<sup>5</sup> SERNAGIOTTO, E.: G. 48, 52 (1918); 47, 153 (1917).

Abkühlen und Filtrieren 8 g Carvoncampher erhalten wurde. Man unterwarf das Filtrat nach Zusatz von neutraler Kaliumpermanganat-Lösung der Wasserdampfdestillation, ein Verfahren, das dreimal wiederholt wurde. Während der zweiten und dritten Wasserdampfdestillation schieden sich weitere Mengen Carvoncampher in Form von Kristallen im Kühler aus. Gesamtausbeute 23,4 g (9,4%). F: 101—104° (nach Sublimation).

### 3. Norcaradien-carbonsäure-methylester in Cycloheptatrien-carbonsäure-methylester

G. O. SCHENCK und H. ZIEGLER<sup>1</sup> haben bei 20° eine Benzollösung von Norcaradien-carbonsäure-methylester (I) mit UV-Licht in einer gläsernen Apparatur bestrahlt, innerhalb von 70 Std. trat keine nachweisbare Veränderung ein. Wurde dagegen die Bestrahlung in einer Quarzapparatur vorgenommen (20°), so wurde der Norcaradien-carbonsäure-methylester sehr glatt in *Cycloheptatrien-carbonsäure-methylester* (II) umgewandelt; die thermische Isomerisierung hingegen verlangt viel drastischere Bedingungen, nämlich Erhitzen im evakuierten Bombenrohr (7 Std. bei 170°).



*Cycloheptatrien-carbonsäure-methylester* (II). 7 g Ester (I) wurden in 200 cm<sup>3</sup> Benzol in geschlossener Apparatur mit dem Quarzbrenner HQA 500<sup>2</sup>, der von einem weiteren Quarzrohr umgeben in die Lösung eintauchte; bestrahlt. Eine wasserdurchflossene gläserne Kühlschlange hielt die Temperatur der Flüssigkeit auf 20°. Nach 21 Std. war die Lösung bräunlich verfärbt. In geringer Menge hatte sich ein gelblicher Niederschlag sowie ein Belag auf dem Quarzrohr gebildet; beide wurden entfernt und die Belichtung fortgesetzt. Die Aufarbeitung (Fraktionierung), welche nach 50stündiger Bestrahlung erfolgte, lieferte 6,5 g Cycloheptatrien-carbonsäure-methylester (93% d. Th.), welcher bei 53—56°/0,2 mm überging;  $n_D^{20} = 1,5238$ .

### 4. Umlagerungen von transanellaren Peroxyden

#### a) Isoascaridol aus Ascaridol

Ein Patent der I. G. Farbenindustrie<sup>3</sup> weist darauf hin, daß die Lösungen von Ascaridol (I) in Tetrachlorkohlenstoff lichtempfindlich sind. Die durch Lichtzutritt bewirkte rasche Abnahme des Ascaridolgehaltes dieser Lösungen soll durch Zusatz geringer Mengen fettlöslicher Farbstoffe, die den chemisch wirksamen Teil des Lichtes absorbieren, verhindert werden.

G. O. SCHENCK, K. KINKEL und H. J. MERTENS<sup>4</sup> haben die Versuche der I. G. Farbenindustrie bestätigt und auf die gute Wirkung von *Sudan-G*, den sie als Farbstoff verwandten, hingewiesen. Weiterhin gelang es ihnen, den Chemismus der Reaktion aufzuklären. Sowohl unter der Einwirkung des Sonnenlichtes als auch unter Einwirkung des Lichtes eines Quecksilberhochdruckbrenners lagert sich Ascaridol in *Isoascaridol* (IIa oder IIb) um, eine Substanz, die schon früher von

<sup>1</sup> SCHENCK, G. O., u. H. ZIEGLER: A. 584, 221 (1953).

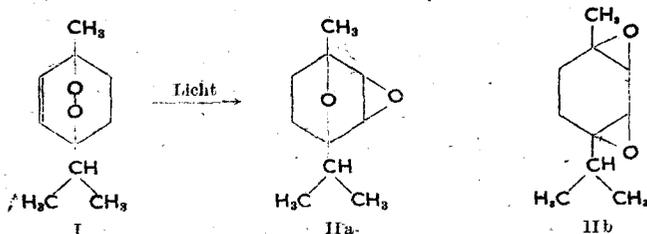
<sup>2</sup> Quecksilberdampf Lampe der Fa. Osram, Berlin.

<sup>3</sup> DRP 620636 vom 22. X. 1933.

<sup>4</sup> SCHENCK, G. O., K. KINKEL u. H.-J. MERTENS: A. 584, 125 (1953).

E. K. NELSON<sup>1</sup> durch thermische Isomerisierung von Ascaridol in p-Cymol bei 150° erhalten worden war.

Bei der Belichtung von Ascaridol in Isopropanol unter Ausschluß von Sauerstoff wurde ebenfalls eine photochemische Umwandlung beobachtet; es entstand jedoch kein Isoascaridol, sondern ein noch nicht aufgeklärtes Produkt mit höherem Brechungsindex.



Isoascaridol<sup>2</sup> (II). 30 cm<sup>3</sup> Ascaridol, F: -1°, wurden in einem offenen Belichtungsgefäß 45 Std. mit einer wassergekühlten Quecksilberhochdruckdampflampe Osram HQA 500 in dünner Schicht belichtet. Schon nach 10 Std. kristallisierte die Substanz nicht mehr. Schließlich wurde zur Aufarbeitung an der Ölpumpe destilliert. 28,7 g des belichteten Materials ergaben:

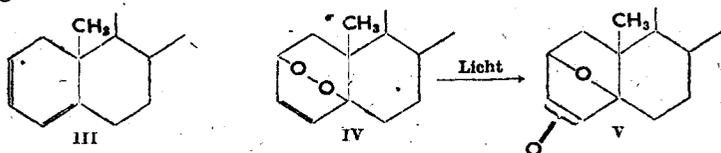
1. bis 75°/0,5 mm: 3,22 g;  $n_D^{20} = 1,4658$
2. 75—95°/0,5 mm: 11,93 g;  $n_D^{20} = 1,4657$
3. 80—86°/0,2 mm: 9,15 g;  $n_D^{20} = 1,4622$
4. Rückstand 4,40 g.

Fraktion 2 bestand aus Isoascaridol. Nachweis wurde durch Ramanaufnahme geführt, sowie durch Überführung in das  $\alpha$ -Glykol, welches als Mönobenzoat identifiziert wurde; F: 138° (Mischprobe).

#### b) Isomerisierung von 2,5-Peroxydo- $\Delta^3$ -cholesten

Nach W. BERGMANN et al.<sup>3</sup> wird 2,5-Peroxydo- $\Delta^3$ -cholesten (IV) durch Einwirkung des Sonnenlichtes quantitativ in das Keton V (F: 172°;  $[\alpha]_D + 141^\circ$ ) überführt. Die Hitzebehandlung (Vakuum-Destillation) dieses Peroxyds führt hingegen zu einem Keton von F: 174° ( $[\alpha]_D + 36^\circ$ ); bei diesen beiden Ketonen handelt es sich wahrscheinlich um stereoisomere Produkte. Das höherschmelzende Keton wurde auch erhalten, als  $\Delta^2,4$ -Cholestadien (III) bei Gegenwart von Sauerstoff dem Sonnenlicht ausgesetzt wurde.

Das Keton (F: 172°) gibt im Einklang mit der Formel V mit Hydroxylamin ein Mono-oxim; mit Perbenzoesäure konnte keine Doppelbindung nachgewiesen werden.



<sup>1</sup> NELSON, E. K.: Am. Soc. 33, 1404 (1911).

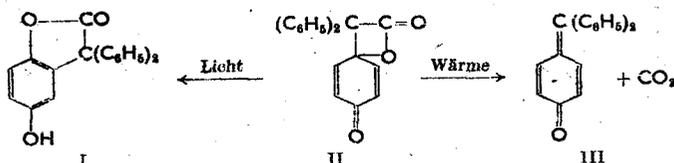
<sup>2</sup> SCHENCK, G. O., K. KINKEL u. H.-J. MERTENS: A. 584, 125 (1953).

<sup>3</sup> SKAU, E. L., u. W. BERGMANN: J. org. Chem. 3, 166 (1938). — BERGMANN, W., F. HIRSCHMANN u. E. L. SKAU: J. org. Chem. 4, 29 (1939).

**Isomerisierung von 2,5-Peroxydo- $\Delta^3$ -cholesten<sup>1</sup> (IV).** Das Peroxyd (IV) (1 Gewichtsteil) wurde in absolutem Alkohol (50 Gewichtsteile) gelöst und in einem verschlossenen Kolben (Pyrexglas) dem Sonnenlicht ausgesetzt. Nach einer Woche wurden die Kristalle abfiltriert, mit einer kleinen Menge Alkohol gewaschen und dann aus siedendem absolutem Alkohol umkristallisiert; Ausbeute 88%. F: 172°;  $[\alpha]_D^{25} + 141^\circ$  (30,0 mg in 3,06 cm<sup>3</sup> CHCl<sub>3</sub>).

### 5. $\beta$ -Lacton des Diphenylcarboxy-methylchinols in das $\gamma$ -Lacton der 2,5-Dioxytriphenylessigsäure

Wird das in der Überschrift genannte  $\beta$ -Lacton im festen Zustand belichtet oder wird seine benzolische Lösung im Sonnenlicht gekocht, so erfolgt Umlagerung in das  $\gamma$ -Lacton der 2,5-Dioxytriphenylessigsäure (I). Im Dunkeln erfolgt diese Reaktion nicht, Einwirkung von Hitze führt das  $\beta$ -Lacton II in das Chinomethan III über<sup>2</sup>.

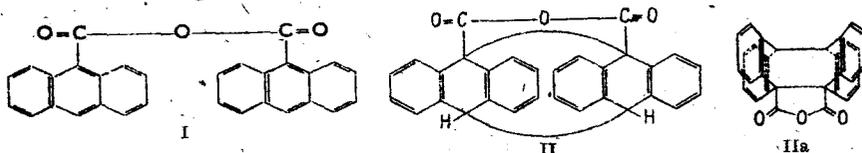


$\gamma$ -Lacton der 2,5-Dioxy-triphenylessigsäure und Diphenylchinomethan. Umlagerung des  $\beta$ -Lactons (II) im festen Zustand: Belichtet man das  $\beta$ -Lacton in dünner Schicht längere Zeit (2 Monate), so lagert es sich in das  $\gamma$ -Lacton (I) um, welches aus Methylalkohol oder Eisessig umkristallisiert große farblose Kristalle bildet, F: 196°.

Umlagerung im gelösten Zustand: 2 g des  $\beta$ -Lactons wurden in 50 cm<sup>3</sup> Benzol im Kohlendioxidstrom 36 Std. im Sonnenlicht unter Rückfluß gekocht. Das Benzol wurde abgedunstet und der Rückstand in Schwefelkohlenstoff aufgenommen. Ungelöst bleibt etwa 0,5 g  $\gamma$ -Lacton, F: 195°. Aus der Schwefelkohlenstoffmutterlauge ist Diphenylchinomethan zu gewinnen. Wendet man konzentriertere Benzollösungen an und kocht ohne Lichtzutritt, so entsteht kein Umlagerungsprodukt, sondern es bildet sich ausschließlich das Chinomethan.

### 6. Anthracen-9-carbonsäure-anhydrid

Während Anthracen und viele seiner in Stellung 9 substituierten Derivate sich unter Einfluß des Lichtes dimerisieren (vgl. S. 38), tritt im Falle des Anhydrids I Photoisomerisation zu II ein — die räumlichen Verhältnisse gibt IIa besser wieder; das unterschiedliche Verhalten ist wohl sterisch begründet<sup>3</sup>.



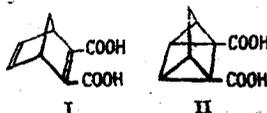
**Photoisomerisation des Anthracen-9-carbonsäureanhydrids (I):** Das Anhydrid (7 g), gelöst in Chloroform (400 cm<sup>3</sup>) wurde in einem Gefäß (Pyrexglas) dem Sonnenlicht ausgesetzt. Bald schieden sich farblose, würfelförmige Kristalle aus, die schon

- <sup>1</sup> BERGMANN, W., F. HIRSCHMANN u. E. L. SKAU: J. org. Chem. 4, 37 (1939).
- <sup>2</sup> STAUDINGER, H., u. S. BEREZA: A. 880, 243 (1911).
- <sup>3</sup> GREENE, F. D., S. L. MISROCK u. J. R. WOLFE jr.: Am. Soc. 77, 3852 (1955).

analytisch rein waren. Einmal während je 24 Std. wurden diese abfiltriert und das Filtrat erneut dem Sonnenlicht ausgesetzt. Ausbeute 4,75 g (88%); II hat F: 279 bis 281°; beim Schmelzen zerfällt es unter Bildung von I.

### 7. Bicyclo-[2,2,1]-heptadien-(2,3)-dicarbonsäure

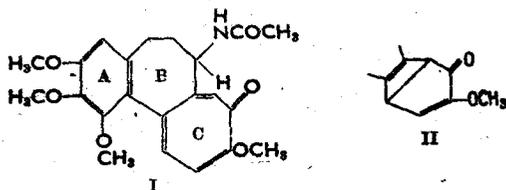
S. J. CRISTOL und R. L. SNELL<sup>1</sup> haben in einer kurzen Mitteilung darauf hingewiesen, daß es ihnen gelungen ist, die Bicyclo-[2,2,1]-heptadien-(2,3)-dicarbonsäure (I) (F: 225°, Zersetzung) in die „valenztautomere“ Tetracyclo-[2, 2, 1, 0<sup>2,6</sup>, 0<sup>3,5</sup>]-heptandicarbonsäure-(2,3) (II) umzuwandeln. Diese Umwandlung erfolgte durch Bestrahlung von I in Äther während 8 bis 12 Std. (General Electric AH-4 ultraviolette lamp). Die Konstitution von II wird gestützt durch das chemische Verhalten (Bildung eines Dimethylesters) und durch das Infrarot-Spektrum. II läßt sich zu I in einem Dunkelprozeß zurückverwandeln; zu diesem Zweck wird die siedende Lösung von II in Essigsäureäthylester mit einem Palladium-Kohle-Katalysator behandelt.



### 8. Colchicin; Valenzverschiebungen in einem Tropolonring

Obwohl man schon seit der Mitte des vorigen Jahrhunderts wußte<sup>2</sup>, daß das Alkaloid Colchicin (I) eine photolabile Verbindung ist, hat eine nähere Untersuchung seiner photochemischen Eigenschaften lange auf sich warten lassen; sie wurde erst unternommen, als man von den biochemisch wichtigen Eigenschaften des Colchicins — Colchicin ist ein Mitosegift — Kenntnis erhalten hatte.

Fußend auf Untersuchungen von R. GREWE<sup>3</sup> haben R. GREWE und W. WULF<sup>4</sup> bei der Bestrahlung verdünnter wäßriger Lösungen des Colchicins drei mit dem Colchicin isomere Verbindungen erhalten, welche sie  $\alpha$ -,  $\beta$ - und  $\gamma$ -Lumicolchicin nannten; für die Reaktion eignet sich nach R. GREWE und W. WULF am besten das Sonnenlicht. Das  $\beta$ - und das  $\gamma$ -Isomere wurde auch von F. ŠANTAVÝ<sup>5</sup> bei ihren photochemischen



- <sup>1</sup> CRISTOL, S. J., u. R. L. SNELL: Am. Soc. 76, 5000 (1954).
- <sup>2</sup> HÜBLER, M.: Arch. Pharm. 171, 205 (1865). — STRUWE, H.: Z. anal. Chem. 12, 164 (1873).
- <sup>3</sup> GREWE, R.: Naturwiss. 33, 187 (1946).
- <sup>4</sup> GREWE, R., u. W. WULF: B. 84, 621 (1951).
- <sup>5</sup> ŠANTAVÝ, F.: Coll. Czech. Chem. Comm. 16, 665 (1951).