

Bis-guajazulyl-methan (I): Ein aus 0.5 g Guajazulen<sup>6)</sup>, 2 ccm 40-proz. wäßrigem Formaldehyd, 0.4 g Natriumhydrogencarbonat und 2.5 ccm (95-proz.) Äthanol bestehendes Gemisch wird 10 Stdn. unter Rückfluß erhitzt. Nach Aufbewahren über Nacht wird der Inhalt des Reaktionskolbens mit Äther behandelt und die äther. Lösung über Natriumsulfat getrocknet. Der rein blau gefärbte feste Rückstand der Ätherlösung wird zur Entfernung nicht umgesetzten Ausgangsproduktes mit Petroläther 50° verrieben, der ungelöste Anteil mehrmals mit Äther heiß ausgezogen und die vereinigten Extrakte eingengt. Das Bis-guajazulyl-methan kristallisiert hieraus in schwarzen, glänzenden Kristallen. Schmp. 190–191°; Ausb. 31% d. Theorie.

$C_{31}H_{36}$  (408.6) Ber. C 91.12 H 8.88 Gef. C 90.98 H 8.83

Mol.-Gew. 353.8, 359.9 (nach Beckmann in Äthylendibromid)

## 19. Fritz Arndt\*) und Giorgio Traverso: Reversible Umlagerung von schwefelhaltigen Ringen

[Aus dem Istituto di Chimica Fisica der Universität Pavia, Italien]

(Eingegangen am 4. Oktober 1955)

Die früher<sup>1)</sup> angenommene reversible Umlagerung innerer Disulfide von Trithio-1.3.5-triketon-dienolen in Dimercaptane mit einem aromatischen Thiophenring wird dadurch bestätigt, daß sie nur eintritt, wenn das Disulfid mindestens in einer der  $\alpha$ -Stellungen zur Disulfidgruppe ein Methylen trägt, und daß die Farb- und Mercurierungsreaktionen der Diäther jener Mercaptane nur eintreten, wenn die methylenhaltige Gruppe Methyl ist und daher in dem Thiophen eine  $\alpha$ -Stellung frei bleibt.

Aus Diacetylaceton entsteht mit Phosphorpentasulfid, neben 4-Thio- und Dithio-2.6-dimethyl- $\gamma$ -pyron, eine orangerote Verbindung, die ein Schwefelatom mehr enthält als Dithiodimethylpyron und als das cyclische Disulfid I angesprochen wurde<sup>2)</sup>. Diese Konstitution konnte später<sup>1)</sup> bestätigt werden, u. a. dadurch, daß beim Erhitzen von I mit 70-proz. Überchlorsäure eines der drei Schwefelatome unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff durch Sauerstoff ersetzt wird unter Bildung des gelben Disulfids II, welches mit Phosphorpentasulfid wieder in I übergeht.

Beim Kochen mit alkoholischer Kalilauge geht die rote Verbindung I in einigen Minuten in Lösung, nach Wasserzusatz und Ansäuern fällt eine fast farblose kristallisierte Verbindung, die mit I isomer ist und alle Eigenschaften eines Dimercaptans zeigt, z. B. sehr leicht einen Dimethyl- und Dibenzyläther liefert. In diesen farblosen und stabilen Diäthern werden durch erschöpfende Oxydation mit Perhydrol nur zwei der drei Schwefelatome zu Sulfongruppen oxydiert, während das dritte nicht angegriffen wird, also aromatisch gebunden ist<sup>3)</sup>. Die Diäther geben die für Thiophen-Derivate mit einer freien

<sup>6)</sup> Gereinigtes Handelspräparat von der Firma Dragoco, Holzminden.

<sup>\*)</sup> Anschrift: Hamburg 20, Kellinghusenstr. 12.

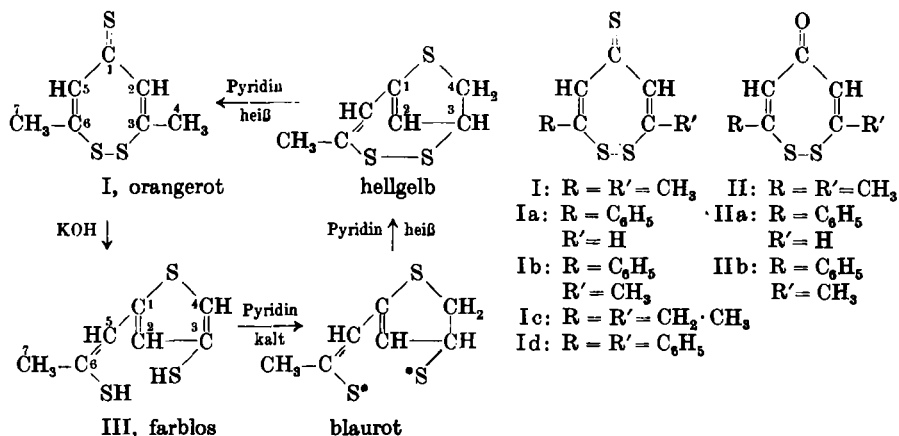
<sup>1)</sup> Dissertat. C. Martius, Breslau 1932. F. Arndt u. C. Martius, Rev. Fac. Sci. Univ. Istanbul **13**, 70–75 [1948]. C. A. **1948**, 4178; C. **1950** II, 767–768.

<sup>2)</sup> F. Arndt, P. Nachtwey u. J. Pusch, Ber. dtsch. chem. Ges. **58**, 1638 [1925].

<sup>3)</sup> Siehe hierzu: Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), G. Thieme-Verlag, Stuttgart, IV. Aufl., Band II, S. 608–610.

$\alpha$ -Stellung charakteristischen Reaktionen, wie leichte Mercurierbarkeit, „Quasi-Indopheninreaktion“ u. a. Das freie Dimercaptan dagegen ist ziemlich zersetzlich und geht bei kurzem Kochen mit Pyridin, auch bei Ausschluß von Sauerstoff, wieder in die isomere rote Verbindung I über.

Auf Grund dieser und anderer Tatsachen wurde die reversible Umwandlung wie folgt formuliert<sup>1)</sup>:



Das heißt also: Bei der Einwirkung von alkoholischer Lauge auf I wird die Disulfidgruppe zu zwei Mercaptogruppen (bzw. zunächst deren Anionen) hydriert und das Methyl mit dem Kohlenstoffatom 4 zur Gruppe CH dehydriert, die an das Schwefelatom der Thioketogruppe gebunden wird und damit einen Thiophenring schließt unter Bildung des Dimercaptans III. Beim Behandeln von diesem mit Pyridin hydrieren die beiden Mercaptogruppen, die beide als Thio-Enolgruppen vorliegen, alsbald den 3-Mercapto-thiophenring an den C-Atomen 3 und 4 und werden selber zu zwei Schwefelradikalen dehydriert, wodurch sich die in der Kälte (und auch sonst in einem entsprechenden  $p_{\text{H}}$ -Gebiet) auftretende tiefblaurote Farbe erklären läßt; beim Kochen treten die beiden Schwefelradikale zur Disulfidbindung zusammen, womit die Farbe auf Hellgelb zurückgeht, dadurch wird aber das bicyclisch gewordene System infolge der vom Brückenkopf ausgehenden Doppelbindung so gespannt, daß der hydrierte Thiophenring aufbricht unter Rückbildung von I.

Die Dehydrierung des Methyls 4 von I zu CH unter Eintritt in einen Hetero-Fünfring hat ein Analogon in der bekannten Umlagerung von *C*-Methylantranil in Indoxyl; dort entspricht der Dehydrierung des seitenständigen Methyls eine Hydrierung der Gruppe N–O des Antranilrings. Aber diese Umlagerung ist nicht umkehrbar; die Rückumwandlung von III in I durch bloßes Kochen mit Pyridin, unter Sprengung des sonst als sehr beständig geltenden aromatischen Thiophenringes, sowie manche andere der Annahmen waren so ungewöhnlich, daß der obige, auf dies ein Beispiel beschränkte Chemismus nur als Arbeitshypothese mangels einer anderen Erklärung vorgeschlagen wurde.

Neuerdings hat nun der eine von uns (G. T.) weitere orangerote Disulfide vom Typus I darstellen können. Von diesen wurden Ia und Ib durch Einwirkung von Phosphorpentasulfid auf die entsprechenden gelben Ketodisulfide IIa und IIb gewonnen, die ihrerseits aus den entsprechenden 4-Thiopyronen durch Kochen mit Kaliumsulphydratlösung erhalten worden waren<sup>4)</sup>; Ib wurde außerdem<sup>5)</sup>, und Ic<sup>6)</sup> sowie Id<sup>5)</sup> ausschließlich, auf dem gleichen Wege wie früher I, nämlich aus den entsprechenden 1.3.5-Triketonen mit Phosphorpentasulfid dargestellt.

Der obige Chemismus für die reversible Umlagerung von I in III setzt nun voraus, daß mindestens in einer der beiden  $\alpha$ -Stellungen zur Disulfidgruppe sich eine Methylengruppe befindet, die unter Verlust ihrer beiden H in den Thiophenring eintreten kann; mindestens eines der beiden R muß also Methyl, Äthyl, Benzyl usw. sein. Ist unsere<sup>1)</sup> Hypothese richtig, so müssen Ib und Ic die gleiche Umwandlung zu einem Dimercaptan erleiden wie I, während solche bei Ia und Id ausbleiben muß. Diese Voraussage hat sich voll bestätigt: Ia und Id blieben bei 2 stdg. Kochen mit methanolischem Kaliumhydroxyd unverändert, während Ib und Ic ebenso wie I in Lösung gingen und nach Ansäuern einen fast farblosen Stoff von den gleichen Eigenschaften wie III lieferten, der bei Kochen mit Pyridin wieder in Ib bzw. Ic überging.

Freilich erwiesen sich die aus Ib und Ic entstehenden Dimercaptane als noch zersetzlicher als III, das zweite konnte auch nicht kristallisiert erhalten werden, und von den Diäthern konnte nur der Dibenzyläther des Dimercaptans aus Ic kristallisiert werden. Aber wie im Versuchsteil ersichtlich, ließen sich die Dimethyläther auf chromatographischem Wege rein darstellen, und die Dibenzyläther gaben, ebenso wie der von III, bei der Oxydation mit Perhydrol gut charakterisierte Disulfone. Die Diäther des aus Ib entstehenden Dimercaptans gaben die gleichen Farbreaktionen und analoge Mercurierungsprodukte wie die von III; wie bei letzteren<sup>1)</sup> traten bei dem Dibenzyläther zwei Gruppen HgCl ein, bei dem Dimethyläther nur eine. Bei den Diäthern des aus Ic entstehenden Dimercaptans dagegen blieben sowohl die Farbreaktionen wie die Mercurierung aus; dies ist eine neue Bestätigung der Hypothese, denn da hier das C-Atom 4 noch ein Methyl trägt, sind beide  $\alpha$ -Stellungen des Thiophenringes besetzt.

Hiernach halten wir die obigen Formelbilder für gut gestützt. Man beachte auch, daß I und III das gleiche Kohlenstoffgerüst enthalten, und daß das Redox-Verhältnis Disulfid–Mercaptan allgemein reversibel ist, im Gegensatz zu dem Redox-Verhältnis Hydroxylaminstickstoff–Ammoniakstickstoff. Eine Siebenringformel statt III ist aber durch diese Versuche nicht widerlegt.

Dem Direktor des Instituts, Prof. Mario Rolla, danken wir auch hier für sein freundliches Interesse.

<sup>4)</sup> G. Traverso u. M. Sanesi, *Ann. Chimica* **48**, 795 [1953].

<sup>5)</sup> G. Traverso, *Ann. Chimica* **44**, 1027 [1954].

<sup>6)</sup> G. Traverso, *Ann. Chimica* **45**, 694 [1955].

## Beschreibung der Versuche

Umlagerung des Trithio-benzoylacetylaceton-cyclodisulfids (Ib): 2 g des roten Disulfids Ib<sup>7, 5)</sup>, Schmp. 168–169°, wurden mit einer Lösung von 2.5 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm reinem Methanol unter Rückfluß gekocht, bis alle roten Teilchen zu einer schmutzigen braunen Lösung gelöst waren; Dauer je nach Feinheit des Pulvers 10–20 Minuten. Nach Zusatz von 200 ccm Wasser wurde filtriert, mit 150 ccm Äther überschichtet und unter Eiskühlung und Schütteln mit kalter verd. Salzsäure angesäuert; das sich ausscheidende hellgelbe Öl wurde durch Schütteln in die Ätherschicht aufgenommen, die wäßrige Schicht nochmals ausgeäthert und die gesamte Ätherlösung über Natriumsulfat getrocknet. Nach Verjagen des Äthers i. Vak. kristallisierte der Rückstand bald; aus Ligroin (Sdp. 50–70°) wurde das Dimercaptan in elfenbeinfarbenen Nadeln vom Schmp. 86° erhalten, die an der Luft sich bald rötlich färbten und zersetzten.

$C_{12}H_{10}S_3$  (250.4) Ber. C 57.56 H 4.08 S 38.41 Gef. C 57.30 H 4.10 S 38.50

Rückumlagerung zu Ib: 0.2 g des Dimercaptans wurden in 3.4 ccm reinem Pyridin von Raumtemperatur gelöst und die entstandene tiefviolette Lösung 3–4 Min. im Stickstoffstrom zum beginnenden Sieden erhitzt. Die schließlich intensiv orangefarbene Lösung schied beim Erkalten 0.13–0.14 g Kristalle von Ib aus, Schmp. und Misch.-Schmp. 169°. Aus der Pyridinmutterlauge wurden durch Wasserzusatz noch 0.03–0.04 g des gleichen Produktes gewonnen.

Dibenzyläther des Dimercaptans aus Ib: 1 g des aus Ligroin umkristallisierten Dimercaptans wurden in einer Lösung von 0.18 g Natrium in 30 ccm Äthanol gelöst und dann mit 1 g Benzylchlorid kurz aufgeköcht, worauf schnell Ausscheidung des öligen Dibenzyläthers und von etwas Natriumchlorid eintrat. Nach reichlichem Zusatz von Wasser wurde das Öl in Chloroform aufgenommen, nach Trocknen über Natriumsulfat das Chloroform i. Vak. entfernt und der Rückstand direkt für die nachfolgenden Versuche verwendet. Destillieren i. Hochvak. oder Kristallisieren aus irgendwelchem Lösungsmittel gelang nicht.

Oxydation des Dibenzyläthers: 0.5 g des öligen Dibenzyläthers wurden in 60–70 ccm Eisessig unter Erwärmen gelöst und in der Kälte Perhydrol bis zur beginnenden Trübung zugegeben. Nach 15–20 tägig. Aufbewahren bei Raumtemperatur war das Disulfon quantitativ in gelblichen Kristallen (Schmp. 142–143°) ausgeschieden; nach Erhitzen mit Eisessig-Perhydrol und Umkristallisieren aus Alkohol blieben hell-elfenbeinfarbene Kristalle vom Schmp. 146°.

$C_{26}H_{22}O_4S_3$  (494.6) Ber. C 63.14 H 4.48 S 19.45 Gef. C 63.20 H 4.60 S 19.80

Mercurierung des Dibenzyläthers: 1 g des Dibenzyläthers wurde mit 2.5 g Quecksilber(II)-chlorid und 2.4 g Natriumacetat in 80–90 ccm Äthanol unter Rückfluß gekocht, wobei der Dibenzyläther schrittweise in Lösung ging und gleichzeitig das Mercurierungsprodukt sich ausschied. Nach Abkühlen, zuletzt auf 0°, wurde abfiltriert und aus Alkohol umkristallisiert. 1.3 g fast farblose Kristalle vom Schmp. 132°. Wie die Analyse zeigt, sind zwei Gruppen  $HgCl$  eingetreten:

$C_{26}H_{20}S_3Hg_2Cl_2$  (900.7) Ber. S 10.68  $Hg$  44.55 Gef. S 10.58  $Hg$  44.39

Dimethyläther des Dimercaptans aus Ib: Eine Lösung von 0.5 g des Dimercaptans in 10 ccm 2*N*-NaOH wurde in der Kälte mit 1.5 g reinem Dimethylsulfat nach und nach unter ständigem Schütteln versetzt. Der ausgeschiedene ölige Dimethyläther wurde mit Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und der Äther i. Vak. verjagt. Es gelang nicht, den Stoff zu kristallisieren oder bei 0.1 Torr zu destillieren. Aber durch Kolonnen-Chromatographie über Kieselsäure und dann nochmals über Tonerde konnte ein analysenreines Präparat erhalten werden.

$C_{14}H_{14}S_3$  (278.4) Ber. S 34.54 Gef. S 34.60

Mercurierung des Dimethyläthers: Eine Lösung von 1 g des Dimethyläthers in 20 ccm trockenem Methanol wurde mit einer filtrierten Lösung von 2.5 g Quecksilber-

<sup>7)</sup> G. Traverso u. M. Sanesi, *Ann. Chimica* **43**, 801–802 [1953].

(II)-chlorid in 40 ccm Methanol vermischt. Nach einigen Minuten schied sich das farblose Mercurierungsprodukt aus; nach Umkristallisieren aus Aceton Schmp. 163°.

$C_{14}H_{13}S_3HgCl$  (513.5) Ber. S 18.73 Hg 39.07 Gef. S 18.70 Hg 39.40

#### Farbreaktionen des Dimethyl- und Dibenzyläthers

„Quasi-Indopheninreaktion“: Je einige mg des Dimethyl- und Dibenzyläthers wurden in 10 ccm reiner konz. Schwefelsäure gelöst und eine Lösung von etwa 5 mg reinem Isatin in 5 ccm konz. Schwefelsäure sowie ein Tropfen konz. Salpetersäure zugegeben. Bei dem Dimethyläther begann sofort, bei dem Dibenzyläther nach schwachem Erwärmen, eine blauviolette Färbung, die schnell sehr intensiv wurde. Nach 12 Stdn. war die Mischung tiefblaugrün, bei Wasserezusatz Ausscheidung blauroter Flocken.

Liebermannsche Reaktion<sup>8)</sup>: Einige mg Diäther wurden in Benzol gelöst und die Lösung mit konz. Schwefelsäure, die vorher mit Natriumnitrit versetzt war, durchgeschüttelt. Im Laufe einiger Stunden trat violettblaue Färbung ein, die für Thiophenderivate mit mindestens einer freien  $\alpha$ -Stellung als charakteristisch gilt.

Umlagerung von Trithio-dipropionylaceton-cyclodisulfid (Ic): 1 g reines orangefarbenes Cyclodisulfid Ic wurde mit einer Lösung von 2.5 g Kaliumhydroxyd in 25 ccm Methanol bis zur Auflösung gekocht, dann mit dem 10fachen Raumteil Wasser verdünnt, mit Eis gekühlt, mit 100 ccm Äther überschichtet und unter Kühlung und Schütteln mit verd. Salzsäure angesäuert. Die Ätherschicht mit dem ausgeschiedenen Dimercaptan wurde mehrfach mit Wasser gewaschen, mit Natriumsulfat getrocknet und in Stickstoff unter vermindertem Druck der Äther verjagt. Das ätherfreie, schwach gelbliche Öl konnte nicht kristallisiert werden; obschon dieses Dimercaptan etwas stabiler ist als das feste Dimercaptan aus Ib, war eine chromatographische Reinigung nicht möglich. Das wie oben anfallende Öl wurde mit  $n_{10}$  KOH titriert und der für zwei Säuregruppen berechnete Alkaliverbrauch gefunden:

$C_9H_{12}S_3$  (216.4) Ber. %KOH 51.85 Gef. %KOH 52.20

Rückumlagerung in Ic: 0.5 g des flüssigen Dimercaptans wurden in 3 ccm Pyridin gelöst: Die Lösung zeigte sofort eine violette, aber etwas weniger tiefe Farbe als bei dem Dimercaptan aus Ib. Beim Kochen wurde sie zunächst gelb, dann tieforange. Nach Verdünnen mit Wasser wurde das Produkt mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung über Natriumsulfat getrocknet und der Äther verjagt; das nunmehr kristallisierende Produkt wurde aus Methanol umkristallisiert: 0.25 g reines Ic, Schmp. und Misch-Schmp. 57°.

Dibenzyläther des Dimercaptans aus Ic: 0.7 g des Dimercaptans in 5 ccm absol. Alkohol wurden mit einer Lösung von 0.34 g Natrium in 5 ccm absol. Alkohol vermischt und nach Zusatz von 1.5 g Benzylchlorid aufgeköcht. Nach Verdünnen mit Wasser wurde das ausgeschiedene Öl mit Chloroform aufgenommen, der Auszug mit Natriumsulfat getrocknet und das Chloroform i. Vak. verjagt. Aus dem öligen Rückstand konnte durch mehrfaches Kristallisieren aus wäßr. Alkohol ein Teil in hell-elfenbeinfarbenen Kristallen vom Schmp. 43° erhalten werden, aus den Mutterlaugen dagegen wurde nur öliges Produkt erhalten. Vielleicht hängt diese Uneinheitlichkeit mit der Möglichkeit einer *cis-trans*-Isomerie in der Seitenkette zusammen.

$C_{23}H_{24}S_3$  (396.6) Ber. C 69.63 H 6.08 S 24.25 Gef. C 69.40 H 6.10 S 24.40

Oxydation des Dibenzyläthers zum Disulfon: Eine Lösung von 0.5 g des krist. Dibenzyläthers in 40–50 ccm Eisessig wurde mit Perhydrol bis zur beginnenden Trübung versetzt und bei Raumtemperatur stehengelassen. Nach 15–20 Tagen hatte sich das Disulfon quantitativ in farblosen Kristallen vom Schmp. 164–165° ausgeschieden, nach Kristallisieren aus Alkohol Schmp. 165–166°. Wurde der rohe ölige Dibenzyläther verwendet, so zeigte das ausgeschiedene Oxydationsprodukt den Schmp. 130°, der aber nach mehrfachem Kristallisieren aus Alkohol auf 165–166° stieg.

$C_{23}H_{24}O_4S_3$  (460.6) Ber. C 59.95 H 5.25 S 20.88 Gef. C 60.00 H 5.35 S 20.80

<sup>8)</sup> C. Liebermann, Ber. dtsch. chem. Ges. 20, 3231 [1887]; C. Liebermann u. B. Pleus, ebenda 37, 2461 [1904].

Dimethyläther des Dimercaptans aus Ic: Eine Lösung von 0.5 g des Dimercaptans in 10 ccm 2*n*NaOH wurde unter Kühlung und Schütteln mit 2.5 g reinem Dimethylsulfat versetzt. Der sofort ölig ausfallende Dimethyläther wurde mit Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Wasser gewaschen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Verjagen des Äthers i. Vak. der schwach gelbe ölige Rückstand mittels Kolonnen-Chromatographie auf Kieselsäure und nochmals auf Tonerde gereinigt.

$C_{11}H_{16}S_3$  (244.4) Ber. S 39.35 Gef. S 39.40

Diese Dibenzyl- und Dimethyläther gaben bei Behandlung mit Quecksilber(II)-chlorid in Alkohol keine Ausscheidung, in konz. Schwefelsäure mit Isatin wie oben keine Änderung der Isatinfarbe, und keine Liebermann-Reaktion.

Verhalten der Cyclodisulfide Ia und Id: Die Verbindungen Ia (Schmp. 133 bis 134°) und Id (Schmp. 162°) blieben beim Kochen mit methanol. Kalilauge, wie oben für Ib und Ic beschrieben, in 2 Stdn. größtenteils ungelöst, und die Lösung zeigte die unveränderte rote Farbe. Wesentlich längeres Kochen führte, wie zu erwarten, zu völliger Zersetzung.

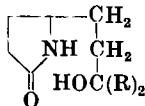
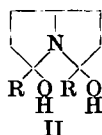
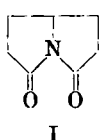
## 20. Fritz Micheel und Wilhelm Flitsch: Synthesen mit 3.4-Dioxo-pyrrolizidin (IV. Mitteil.<sup>1)</sup>)

[Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Universität Münster (Westf.)]

(Eingegangen am 17. Oktober 1955)

Im 3.4-Dioxo-pyrrolizidin läßt sich ein Ring unter Bildung von Derivaten der Pyrrolidon-(5)-[ $\beta$ -propionsäure]-(2) (freie Säure, Amid, Ester) aufspalten. Auch mit Grignardschen Verbindungen kann ein Ring geöffnet werden. Man erhält tertiäre Alkohole: Diphenyl- $\beta$ -[5-oxo-pyrrolidyl-(2)]-äthyl-carbinol und seine Analogen, die identisch mit denjenigen sind, die aus Pyrrolidon-(5)-[ $\beta$ -propionsäure]-(2)-äthylester mit den entsprechenden Grignard-Verbindungen erhalten werden. Diese tertiären Alkohole lassen sich mit  $LiAlH_4$  zu den Pyrrolidinderivaten reduzieren und spalten als *tert.* Carbinole 1 Mol. Wasser ab unter Bildung einer Doppelbindung. Die IR- und UV-Spektren der Stoffe entsprechen der jeweils auf chemischem Wege ermittelten Struktur.

In der II. Mitteil.<sup>2)</sup> wurden eine Reihe von Umsetzungen an den Carbonylgruppen des 3.4-Dioxo-pyrrolizidins (I) mit metallorganischen Verbindungen beschrieben. Die weitere Untersuchung hat ergeben, daß einigen dieser Stoffe nicht die seinerzeit abgeleiteten Formeln zukommen, wie sie sich bei normaler Umsetzung der Carbonylgruppen ergeben hätten, sondern daß einer der beiden Ringe sich geöffnet hat. Den ersten Hinweis dazu gab die Untersuchung der IR-Spektren von Derivaten von I, die nach ihrer Analyse und ihrem Verhalten als di-tertiäre Carbinole des Typs II angesprochen wurden.



III:  $R = C_2H_5$

IV:  $R = C_6H_5$

V:  $R = C_6H_5 \cdot C \equiv C$

<sup>1)</sup> III. Mitteil.: F. Micheel u. W. Flitsch, Chem. Ber. 88, 509 [1955].

<sup>2)</sup> F. Micheel u. H. Albers, Liebigs Ann. Chem. 581, 225 [1953]; Dissertat. H. Albers, Münster 1953.