

Zur Halogenierung von Enaminen – Darstellung von β -Halogeniminium-halogeniden

Walter Seufert und Franz Effenberger*

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

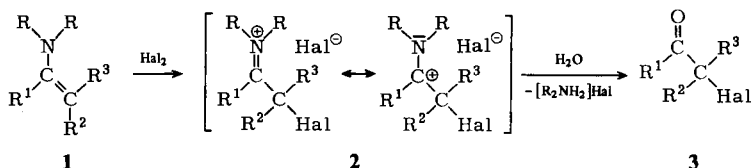
Eingegangen am 19. Juli 1978

Die Enamine 4–6 bilden mit Halogenen in Diethylether bei -78°C unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in sehr guter Ausbeute die isolierbaren β -Halogeniminium-halogenide 7–9, 13–15 und 19. Die saure Hydrolyse führt zu den α -Halogenketonen 10–12, 16–18 und 20.

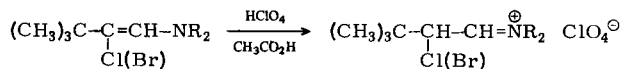
Halogenation of Enamines – Synthesis of β -Halo-immonium Halides

Enamines 4–6 react with halides in diethylether under exclusion of oxygene and moisture at -78°C to give the isolable β -halo-immonium halides 7–9, 13–15, and 19 in good yields. Acid hydrolysis leads to the α -halo ketones 10–12, 16–18, and 20.

Zur gezielten Darstellung von α -Halogencarbonyl-Verbindungen 3 ist die Halogenierung von Enaminen 1 verschiedentlich angewendet worden¹⁾. Die bei einer elektrophilen Reaktion zu erwartenden salzartigen Zwischenverbindungen 2 wurden jedoch nur in wenigen Fällen isoliert und charakterisiert²⁾.



So konnten z. B. Pederson und Mitarbb.^{2a)} erstmals durch Bromierung des 22-(1-Piperidyl)-bisor-4,20(22)-choladien-3-ons das 3-Keto-20-brombisor-4-cholen-22-pyridinium-bromid in Substanz isolieren und charakterisieren. Cantacuzène und Mitarbb.^{2b)} beschreiben die Bildung von *N*-(2-Bromcyclohexylden)pyrrolidinium-bromid aus 1-Pyrrolidinocyclohexen und Brom bzw. 6-Brom-1-pyrrolidinocyclohexen und Bromwasserstoff. Angaben über die Isolierung des Bromiminium-bromids werden nicht gemacht, jedoch wird seine Konstitution durch ¹H-NMR- und IR-Spektren belegt. In Substanz isoliert und durch ¹H-NMR- sowie IR-Spektren charakterisiert wurden einige β -Chlor- und β -Bromiminium-perchlorate von Duhamel und Mitarbb.^{2c)}. Die Verbindungen wurden durch Protonierung der entsprechenden β -Halogen-enamine mit Perchlorsäure in Essigsäure erhalten.



Die analogen Chloride, dargestellt mit Chlorwasserstoff in Diethylether, werden lediglich als weniger stabile Verbindungen beschrieben, die in absol. Diethylether aufbewahrt werden können und schnell an der Luft hydrolysieren. Physikalische oder spektroskopische Daten werden jedoch nicht angegeben. *Takeda* und Mitarbb.^{2d)} konnten bei der Bromierung von 3,9b-Dimethyl-8-methoxy-5,9b-dihydrobenz[e]indolin 4-Brom-9b,N-dimethyl-8-methoxy-2,4,5,9b-tetrahydro-1H-benz[e]indolinium-bromid isolieren und charakterisieren. Weitere β -Brom-iminium-bromide wurden von *Duhamel* und Mitarbb.^{2c-e)} als Zwischenprodukte bei der Synthese von α -Amino-acetalen bzw. -aminalen ausgehend von Enaminen beschrieben, jedoch in keinem Fall isoliert und charakterisiert, sondern sofort in Suspension weiter umgesetzt. Auch die von *Kirrmann* und Mitarbb.^{2h)} angegebene Darstellung von N-alkyl-substituierten Piperidinen wird über Brom-iminium-bromide formuliert, die ohne Isolierung sofort mit Alkylmagnesiumbromiden weiter umgesetzt werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß eine präparativ befriedigende Darstellung von β -Halogen-iminium-halogeniden aus Keton-enaminen durch direkte Halogenierung nur in speziellen Fällen (Lit.^{2a, 2d)}) möglich war.

Da uns neben der Hydrolyse der β -Halogen-iminium-halogenide zu den α -Halogen-carbonylverbindungen das Reaktionsverhalten dieser Verbindungen **2** mit Nucleophilen bzw. Basen ganz allgemein interessierte, mußte eine Methode zu ihrer einwandfreien Darstellung und Charakterisierung entwickelt werden.

Bei unseren Untersuchungen der Reaktion symmetrischer Triaminobenzole mit elektrophilen Agentien hatten wir in einigen Fällen ein vergleichbares Reaktionsverhalten von Triaminobenzolen und Enaminen festgestellt³⁾. Nachdem uns bei der Halogenierung symmetrischer Tris-(dialkylamino)benzole die Isolierung der den Salzen **2** vergleichbaren Halogen-cyclohexadienylum-halogenide in reiner Form gelungen ist⁴⁾, haben wir jetzt unter vergleichbaren Bedingungen auch die Halogenierung von Enaminen untersucht.

Halogenierung von Enaminen

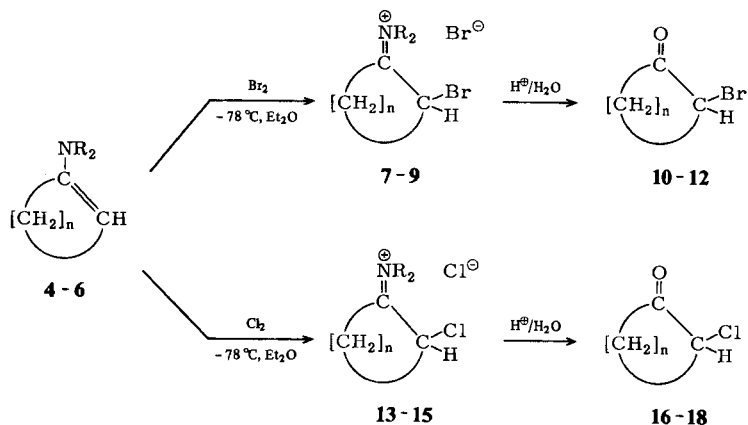
Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen der Enamine **4–6** mit *Brom* in absolutem Diethylether unter Stickstoff bei -78°C erhielten wir die nahezu farblosen Brom-iminium-bromide **7–9** in analysenreiner Form und in sehr guten Ausbeuten. Sie sind zwar hygroskopisch, aber bei 0°C unter Stickstoff über Wochen stabil. Die Konstitution dieser Salze konnte durch Elementaranalyse (Tab. 2) sowie durch ihre IR- und ^1H -NMR-Spektren (Tab. 1) und die saure Hydrolyse zu den entsprechenden cyclischen α -Bromketonen **10–12** (Tab. 4) bewiesen werden.

Die Stabilität der Brom-iminium-bromide **7–9** hängt ebenso wie die der in der vorstehenden Mitteilung beschriebenen Brom-cyclohexadienylum-bromide⁴⁾ von der unterschiedlichen Mesomeriefähigkeit der Dialkylaminogruppen ab.

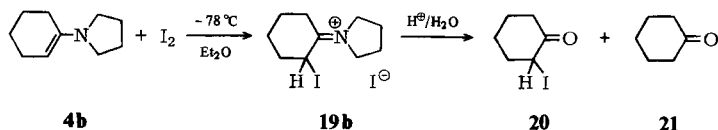
Die *Chlorierung* der Enamine **4–6** unter analogen Bedingungen gelang, indem flüssiges Chlor bei -78°C unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß zu dem in absolutem Diethylether gelösten Enamin getropft wurde. Die hierbei ausfallenden Chlor-iminium-chloride **13–15** können bei 0°C unter Stickstoff einige Tage aufbewahrt werden, sind jedoch außerordentlich hydrolyseempfindlich. Die Elementaranalysen (Tab. 3) zeigen daher stets etwas zu niedere Chlorwerte. Ihre IR- und ^1H -NMR-spektroskopischen Daten (Tab. 1) entsprechen denen der Brom-iminium-bromide **7–9**. Die saure Hydrolyse führt zu den entsprechenden cyclischen α -Chlorketonen **16–18** (Tab. 4).

Die *Iodierung* gelang beispielsweise am Enamin **4b**; mit der äquimolaren Menge Iod entstand unter analogen Reaktionsbedingungen wie oben das Iod-iminium-iodid **19b**

in ca. 80proz. Ausbeute. Seine Konstitution konnte ebenfalls durch die Elementaranalyse, sein IR- und ^1H -NMR-Spektrum bewiesen werden. Allerdings erhielten wir bei dem Versuch, **19b** analog den vorstehenden Brom- und Chlor-iminium-halogeniden sauer zu hydrolysieren, neben dem erwarteten α -Iodcyclohexanon (**20**) stets auch geringe Mengen an Cyclohexanon (**21**), wie spektroskopisch nachgewiesen werden konnte.



	4, 7, 13	5, 8, 14	6, 9, 15	n				
NR_2				3	4a-9a	10	13a-15a	16
				4	4b-9b	11	13b-15b	17
				5	4c-9c	12	13c-15c	18



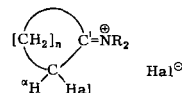
Spektren

Die IR-Frequenzen der Iminium-Salze, die im Vergleich zu denen der Enamine um $20-50\text{ cm}^{-1}$ nach höheren Frequenzen verschoben sind⁵⁾, liegen im selben Bereich ($1625-1695\text{ cm}^{-1}$) (s. Tab. 1) wie die der vergleichbaren protonierten Enamine mit ClO_4^- oder CBr_3^- als Anionen (1635 bis 1685 cm^{-1})^{3c)}. Duhamel und Mitarbb.^{2c)} geben für die $\text{C}=\text{N}^+$ -Frequenzen der von ihnen dargestellten β -Halogen-iminium-perchlorate Werte zwischen 1670 und 1698 cm^{-1} an und haben eine Verschiebung um $25-43\text{ cm}^{-1}$ nach höheren Frequenzen in bezug auf die entsprechenden β -Halogen-enamine gefunden.

Die ^1H -NMR-Spektren der Halogen-iminium-halogenide zeigen die Signale der H^a -Protonen gegenüber den freien Enaminen um ca. 1 ppm zu tieferem Feld verschoben (z. B. δ_{H^a} in **7b** = 5.31 , in **4b** = 4.30). Innerhalb der einzelnen Verbindungsklassen **a**, **b**, **c** (s. Tab. 1) verringert sich die Abschirmung von H^a jeweils in der Reihe Pyrrolidino- \rightarrow Piperidino- \rightarrow Morpholino-Derivat. Hierin dokumentiert sich die je nach der Donorstärke der NR_2 -Gruppe unterschiedliche mesomere

Stabilisierung der positiven Ladung am C-1. Umgekehrt läßt sich die Delokalisierung des N-Elektronenpaares und die daraus resultierende positive Partialladung am Aminostickstoff auch an der starken Tieffeldverschiebung der NCH₂-Signale in den Salzen **7–9**, **13–15** und **19b** gegenüber denen in den jeweiligen Enaminen **4–6** ablesen (z. B. in **7b** $\delta = 4.11$, in **4b** = 3.05).

Tab. 1. IR-Daten (cm⁻¹, in CHCl₃) und ¹H-NMR-Daten (δ_{TMS} , in CDCl₃) der Halogen-iminium-halogenide **7–9**, **13–15** und **19b**



	$=\text{NR}_2^{\oplus}$	n Hal	IR $\nu >\text{C}=\text{N}^{\oplus}$	¹ H-NMR H ^a (m)	$-\text{CH}_2^{\oplus}\text{NCH}_2-$ (m, 4 H)
7a		3 Br	1695	5.42	4.09
7b		4 Br	1655 (1650) ^{2b)}	5.31	4.11
7c		5 Br	1645	5.35	4.11
8a		3 Br	1680	5.66	4.08
8b		4 Br	1635	5.72	4.22
8c		5 Br	1630	5.61	4.32
9a		3 Br	1675	5.71	4.19
9b		4 Br	1635	5.76	4.30
9c		5 Br	1625	5.83	4.23
13a		3 Cl	1700	5.46	4.13
13b		4 Cl	1655	5.43	4.22
14a		3 Cl	1685	5.70	4.15
14b		4 Cl	1655	5.50	4.30
14c		5 Cl	1635	5.71	4.25
15a		3 Cl	1680	5.68	4.10
15b		4 Cl	1625	—	—
15c		5 Cl	1630	5.85	4.21
19b		4 I	1630	5.20	4.03

Für präparative Mitarbeit danken wir Herrn cand. chem. O. Fürst, dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Registrierphotometer 221 der Fa. Perkin-Elmer. — ¹H-NMR-Spektren: Kernresonanzspektrometer EM 360 der Fa. Varian. — Gaschromatographie: Gaschromatograph Hewlett-Packard, Modell 5710 A, 2.3-m-Säulen (Ø 2 mm), gefüllt mit 5% OV 101 auf Gaschrom Q.

Bromierung tertiärer Enamine

Allgemeines: Zu 40 mmol frisch dest. Enamin = 5.6 g 1-Pyrrolidino-1-cyclopenten (**4a**), 6.04 g 1-Pyrrolidino-1-cyclohexen (**4b**), 6.6 g 1-Pyrrolidino-1-cyclohepten (**4c**), 6.04 g 1-Piperidino-1-cyclopenten (**5a**), 6.6 g 1-Piperidino-1-cyclohexen (**5b**), 7.16 g 1-Piperidino-1-cyclohepten (**5c**), 6.12 g 1-Morpholino-1-cyclopenten (**6a**), 6.68 g 1-Morpholino-1-cyclohexen (**6b**), 7.24 g 1-Morpholino-1-cyclohepten (**6c**) in 70 ml absol. Diethylether läßt man unter Reinststickstoff und Rühren

bei -78°C (100-ml-Zweihalskolben mit Phosphorpentoxid-Trockenrohr) langsam die äquimolare Menge Brom (6.4 g) tropfen, rührt noch ca. 15 min nach, saugt das ausgefallene Bromiminiumsalz i. Vak. unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß ab, wäscht mit 30 ml absol. Diethylether und trocknet i. Hochvak. unter ständigem Schütteln. Die sehr hygroskopischen farblosen – im Falle der morpholino-substituierten Salze hell orangefarbenen Verbindungen – schmelzen innerhalb des Bereichs von $60-80^{\circ}\text{C}$.

Tab. 2. Bromierung der Enamine 4–6 zu den Bromiminiumsalzen 7–9

En-amin	N-[2-Bromcyclo-... bromid	Ausb. g (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
				C	H	Br	N
4a	7a -pentyliden]-pyrrolidinium-	11.5 (97)	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{N}$ (297.0)	Ber. 36.38 Gef. 36.42	5.09 5.10	53.81 53.79	4.72 4.72
4b	7b -hexyliden]-pyrrolidinium-	11.9 (96)	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{N}$ (311.1)	Ber. 38.61 Gef. 38.37	5.51 5.71	51.38 51.58	4.50 4.25
4c	7c -heptyliden]-pyrrolidinium-	11.7 (90)	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{N}$ (325.1)	Ber. 40.64 Gef. 40.35	5.89 6.19	49.16 49.23	4.31 4.41
5a	8a -pentyliden]-piperidinium-	12.0 (96)	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{N}$ (311.1)	Ber. 38.61 Gef. 38.46	5.51 5.54	51.38 51.41	4.50 4.33
5b	8b -hexyliden]-piperidinium-	12.7 (98)	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{N}$ (325.1)	Ber. 40.64 Gef. 40.47	5.89 6.10	49.16 49.26	4.31 4.02
5c	8c -heptyliden]-piperidinium-	12.7 (94)	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{Br}_2\text{N}$ (339.1)	Ber. 42.50 Gef. 42.52	6.24 6.26	47.13 47.31	4.13 3.89
6a	9a -pentyliden]-morpholinium-	12.1 (97)	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Br}_2\text{NO}$ (313.0)	Ber. 34.53 Gef. 34.80	4.83 5.26	51.05 51.25	4.48 4.43
6b	9b -hexyliden]-morpholinium-	12.6 (96)	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Br}_2\text{NO}$ (327.1)	Ber. 36.72 Gef. 36.58	5.24 5.51	48.87 48.78	4.28 4.27
6c	9c -heptyliden]-morpholinium-	13.0 (95)	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Br}_2\text{NO}$ (341.1)	Ber. 38.73 Gef. 38.92	5.62 5.75	46.85 46.92	4.11 4.06

Tab. 3. Chlorierung der Enamine 7–9 zu den Chloriminiumsalzen 13–15

En-amin	N-[2-Chlorcyclo-... chlorid	Ausb. g (%)	Summenformel (Molmasse)	Analyse			
				C	H	Cl	N
4a	13a -pentyliden]-pyrrolidinium-	3.3 (79)	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{N}$ (208.1)	Ber. 51.94 Gef. 51.84	7.26 8.25	34.07 33.00	6.73 6.92
4b	13b -hexyliden]-pyrrolidinium-	2.9 (65)	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}$ (222.2)	Ber. 54.06 Gef. 54.36	7.71 7.88	31.92 30.70	6.30 6.33
5a	14a -pentyliden]-piperidinium-	3.4 (77)	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{N}$ (222.2)				
5b	14b -hexyliden]-piperidinium-	3.6 (76)	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{N}$ (236.2)	Ber. 55.94 Gef. 56.15	8.11 8.37	30.02 26.92	5.93 6.10
5c	14c -heptyliden]-piperidinium-	3.8 (76)	$\text{C}_{12}\text{H}_{21}\text{Cl}_2\text{N}$ (250.2)	Ber. 57.60 Gef. 57.38	8.46 9.26	28.34 24.58	5.60 6.23
6a	15a -pentyliden]-morpholinium-	3.3 (74)	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Cl}_2\text{NO}$ (224.1)				
6b	15b -hexyliden]-morpholinium-	3.1 (65)	$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{Cl}_2\text{NO}$ (238.2)	Ber. 50.43 Gef. 50.77	7.19 8.05	29.77 24.60	5.88 5.89
6c	15c -heptyliden]-morpholinium-	4.0 (79)	$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{Cl}_2\text{NO}$ (252.2)	Ber. 52.39 Gef. 52.20	7.59 8.83	28.12 24.39	5.55 5.98

Tab. 4. Hydrolyse der Halogeniminium-halogenide 7 – 9 und 13 – 15 zu den α -Halogenketonen 10 – 12 und 16 – 18

	Halogeniminium- halogenid g	α -Halogen- keton	Rohausb. g	Rein- heits- grad ^{a)}	Reinausb. g	n_D^{20} (Lit.)	Sdp. °C/Torr (Lit.)
7a	5.94	2-Bromocyclo- pentanon (10)	3.0	92	—	1.5090	76/11 (79.8 – 80/7) ⁶⁾
8a	6.22		—	—	3.0	(1.5094) ⁶⁾	
9a	6.62		3.0	92	—	—	
7b	6.22	2-Bromocyclo- hexanon (11)	3.3	95	2.8	79	86/12 (95 – 115/22) ⁷⁾
8b	6.50		3.24	92	2.8	79	
9b	6.54		3.38	95	2.8	79	
7c	6.50	2-Bromocyclo- heptanon (12)	3.5	93	—	—	107/11 (99/6) ⁶⁾
8c	6.78		3.6	95	—	—	
9c	6.82		—	—	3.3	87	
13a	3.0	2-Chloreyclo- pentanon (16)	0.55	32	—	1.4790	81/13 (79/7) ⁹⁾
14a	2.29		0.82	67	—	1.4787	
15a	2.1		0.35	32	—	1.4783 (1.4782) ⁸⁾	
13b	3.02 ^{b)}	2-Chloreyclo- hexanon (17)	2.10	79	1.76	66 ^{c)}	81/13 (79/7) ⁹⁾
14b	3.31 ^{b)}		2.07	78	1.80	68 ^{c)}	
14c	3.58 ^{b)}		2.14	73	1.89	64 ^{c)}	
		2-Chloreyclo- heptanon (18)				1.4835 (1.4836) ¹⁰⁾	97/14 (94 – 96/14) ¹⁰⁾

^{a)} Gaschromatographisch, verglichen mit authentischen Substanzen. — ^{b)} Eingesetzte Menge Enamin 4b bzw. 5b.^{c)} Bezogen auf eingesetzte Menge 4b bzw. 5b.

Chlorierung tertiärer Enamine

Allgemeines: Wie bei der Bromierung beschrieben, läßt man zu jeweils 20 mmol der frisch dest. Enamine **4**–**6** in 100 ml absol. Diethylether unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß und unter Rühren bei -78°C jeweils die äquimolare Menge flüssiges Chlor (1.42 g), das in gasförmigem Zustand abgemessen und in einem Kühler bei -60°C kondensiert wird, tropfen und arbeitet analog weiter. Die äußerst hygroskopischen farblosen bis schwach gelben Substanzen schmelzen innerhalb des Bereichs von 60 – 100°C .

N-[2-Iodcyclohexylden]pyrrolidinium-iodid (**19b**): Wie vorstehend beschrieben, läßt man zu 2.27 g (15 mmol) frisch dest. **4b** in 50 ml absol. Diethylether unter Reinststickstoff und Rühren bei -78°C langsam 3.81 g (15 mmol) Iod in 150 ml absol. Diethylether tropfen und arbeitet auf. Ausb. 5.0 g (83%) farblose Kristalle, Schmp. 60 – 65°C .

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{I}_2\text{N}_2$ (405.0) Ber. C 29.65 H 4.23 I 62.66 N 3.46

Gef. C 28.56 H 4.01 I 63.56 N 3.65

Hydrolyse der Halogeniminium-halogenide zu α -Halogenketonen

Allgemeines: In einem Zweiphasengemisch aus 50 ml Wasser und 50 ml Diethylether werden bis zu 10 g Halogeniminium-halogenid ca. 1 h gerührt. Zur Einstellung von pH 1–2 wird Phosphorsäure zupipettiert. Anschließend wird die etherische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase dreimal mit jeweils 50 ml Diethylether extrahiert. Von den vereinigten etherischen Phasen wird der Ether im Rotationsverdampfer entfernt. Die zurückbleibenden α -Halogenketone werden – falls erforderlich – destilliert.

Literatur

- 1) ^{1a)} R. Tiollais, H. Borget, J. Huet und A. Le Pennec, Bull. Soc. Chim. Fr. **1964**, 1205. – ^{1b)} M. E. Kuehne, Synthesis **2**, 510 (1970). – ^{1c)} H. Ahlbrecht und M. Th. Reiner, Tetrahedron Lett. **1971**, 4901. – ^{1d)} F. M. Laskovics und E. M. Schulman, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6672 (1977), und Tetrahedron Lett. **1977**, 759, dort weitere Literaturstellen. – ^{1e)} R. Carlson und Ch. Rappe, Acta Chem. Scand., Ser. B **31** (6), 485 (1977).
- 2) ^{2a)} R. L. Pederson, J. L. Johnson, R. P. Holysz und A. C. Ott, J. Am. Chem. Soc. **79**, 115 (1957). – ^{2b)} D. Cantacuzène und M. Tordeux, Tetrahedron Lett. **1971**, 4807. – ^{2c)} P. Duhamel, L. Duhamel und J.-M. Poirier, C. R. Acad. Sci. **1972**, 274 C, 411. – ^{2d)} M. Takeda, H. Inoue, M. Konda, S. Saito und H. Kugita, J. Org. Chem. **37**, 2677 (1972). – ^{2e)} L. Duhamel und J.-M. Poirier, Bull. Soc. Chim. Fr. **1975**, 329. – ^{2f)} P. Duhamel, L. Duhamel, C. Collet und A. Häider, C. R. Acad. Sci. **1971**, 273 C, 1461. – ^{2g)} L. Duhamel, P. Duhamel und J.-M. Poirier, Bull. Soc. Chim. Fr. **1972**, 221. – ^{2h)} A. Kirrmann, E. Elvik und P. Vuudescal, C. R. Acad. Sci. **1966**, 262 C, 1268.
- 3) ^{3a)} F. Effenberger und R. Niess, Angew. Chem. **79**, 110 (1967); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **6**, 1067 (1967). – ^{3b)} F. Effenberger, K. Nagel und W. Agster, Angew. Chem. **83**, 619 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **10**, 567 (1971). – ^{3c)} F. Effenberger, W. Podszun, W. W. Schoeller, W. Seufert und W.-D. Stohrer, Chem. Ber. **109**, 306 (1976).
- 4) ^{4a)} F. Effenberger, P. Fischer, W. W. Schoeller und W.-D. Stohrer, Tetrahedron **34**, 2409 (1978). – ^{4b)} F. Effenberger, P. Menzel und W. Seufert, Chem. Ber. **112**, 1660 (1979), vorstehend.
- 5) A. G. Cook, Enamines: Synthesis, Structure, and Reactions, S. 176 ff., M. Dekker, New York-London 1969.
- 6) V. A. Barkhash, G. P. Smirnova und I. V. Machinskaya, Zh. Obshch. Khim. **31**, 3197 (1962) [Chem. Abstr. **57**, 685 b (1962)].
- 7) R. Belcher, W. Hoyle und T. S. West, J. Chem. Soc. **1958**, 2743.
- 8) M. Godchet und F. Taboury, C. r. **156**, 332 (1913).
- 9) R. E. Meyer, Helv. Chim. Acta **16**, 2, 1291 (1933).
- 10) C. D. Gutsche, J. Am. Chem. Soc. **71**, 3513 (1949).