

# Über einige Neben- und Folgeprodukte der Dichlorketen-Herstellung aus $\alpha,\alpha$ -Dichloracetylchlorid

Henning Hopf<sup>\*a</sup>, Reiner Stamm<sup>a</sup> und Peter G. Jones<sup>b</sup>

Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Braunschweig<sup>a</sup>,  
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Braunschweig<sup>b</sup>,  
Hagenring 30, D-3300 Braunschweig

Eingegangen am 5. Dezember 1990

**Key Words:** Dichloroketene, oligomers / Heterocumulenes / Tetrachloroallene, dimer / Octachloro-1,2-bismethylene cyclobutane, X-ray structural analysis

## Alkynes and Cumulenes, XXIII<sup>1)</sup>. — On Some Byproducts of the Dichloroketene Preparation from $\alpha,\alpha$ -Dichloroacetyl Chloride

When  $\alpha,\alpha$ -dichloroacetyl chloride (**1**) is dehydrochlorinated with triethylamine in refluxing ether, two oligomers are obtained: 1-dichloroacetoxy-1-dichloromethyl-2,2-dichloroethylene (**3**) and octachloro-1,2-bis(methylene)cyclobutane (**4**). The

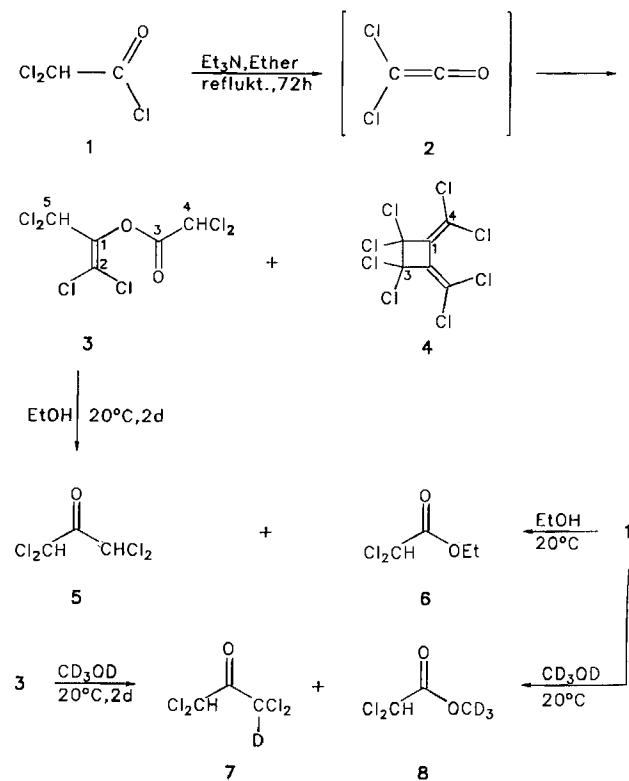
mechanisms of formation of these tri- and tetrameric products of **1** and dichloroketene (**2**), respectively, are discussed, and an X-ray structural analysis of **4** is reported.

Halogenierte Ketene, und unter ihnen besonders Dichlorketen (**2**)<sup>2–4)</sup>, sind wertvolle, hochreaktive Synthese-Intermediate, die an zahlreiche Doppel- und Dreifachbindungs-systeme addiert worden sind<sup>5)</sup>. Als Methode zur Herstellung höchst unterschiedlich substituierter und funktionalisierter Cyclobutanon-Derivate ist diese [2 + 2]-Cycloaddition konkurrenzlos und zählt heute zum festen Repertoire der präparativen Organischen Chemie<sup>6,7)</sup>. Zu den Cycloadditions-partnern von **2** zählen auch Allenes<sup>8)</sup>, wenngleich kumulierte Diene auch nicht annähernd so häufig wie konjugierte verwendet worden sind<sup>4,7)</sup>.

Da uns im Laufe der letzten Jahre die Darstellung zahlreicher neuartiger Allenkohlenwasserstoffe, aber auch die von funktionalisierten Allenen gelungen ist<sup>9)</sup>, haben wir uns für das Verhalten dieser Substanzen gegenüber Halogenketenen zu interessieren begonnen und gleich zu Beginn dieser Untersuchungen die Beobachtung gemacht, daß **2** als Prototyp dieser Substanzklasse in Abwesenheit eines Additions-partners tri- und tetramere Reaktionsprodukte liefert. Obwohl über die Bildung von Nebenprodukten bei der Dichlorketen-Herstellung durch Dehydrohalogenierung von  $\alpha,\alpha$ -Dichloracetylchlorid (**1**) mit Triethylamin bereits mehrfach in der Literatur berichtet wurde (s.u. Abschnitt Reaktions-mechanismus), sind bisher weder die Strukturen dieser Produkte zweifelsfrei gesichert, noch existieren einheitliche mechanistische Vorstellungen über ihre Bildung. Die vorliegende Arbeit schließt diese Lücke und trägt damit ebenso zum besseren Verständnis des Oligomerisierungsverhaltens kumulierter Bindungssysteme bei wie zwei jüngst erschienene Untersuchungen über die Trimerisierung von Diketen<sup>10)</sup> und die Penta- und Hexamersierung von Allen (Propadien)<sup>11b)</sup>.

## Die Oligomerisierungsprodukte von Dichlorketen (**2**)

Die Standardmethode zur Erzeugung von **2** besteht im Rückflußkochen von **1** in Ether in Gegenwart einer äquimolaren Menge von Triethylamin<sup>2–4,11)</sup>. Nach drei Tagen liefert diese Dehydrohalogenierungsreaktion ein braunes Öl,



aus dem sich durch Säulenchromatographie an Kieselgel eine ölige (26%) und eine kristalline Fraktion (4%) abtrennen lassen. Die Hauptmenge des Ausgangsmaterials geht als „Polymer“ verloren – vermutlich einer der Gründe, weshalb die Ausbeuten in Cycloadditionen mit **2** gelegentlich zu wünschen übrig lassen<sup>9)</sup>. Bei dem ölichen Reaktionsprodukt handelt es sich um 1-Dichloracetoxy-1-dichlormethyl-2,2-dichlorethen (**3**).

Das <sup>1</sup>H-Kernresonanzspektrum dieses Trimerisierungsprodukts (s.u.) von **1** weist zwei scharfe Singulets bei  $\delta = 6.83$  (1 H, 4-H) und  $6.19$  (1 H, 5-H) auf. Im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum geben sich diese Wasserstoffatome tragenden Kohlenstoffatome C-4 und C-5 als Dubletts zu erkennen ( $\delta = 64.3$  bzw.  $63.2$ ); die anderen Kohlenstoffatom-Signale werden als Singulets registriert (C-3: 159.8, C-1: 139.8, C-2: 121.2). Das Schwingungsspektrum wird von einem intensiven Maximum bei  $1802\text{ cm}^{-1}$  [ $\nu(\text{CO})$ ] dominiert, die CC-Doppelbindung erzeugt eine Bande mittlerer Intensität bei  $1626\text{ cm}^{-1}$ . Die vollständigen IR- und weitere spektroskopische und analytische Daten findet man im Experimentalteil.

Auf chemischem Wege wurde die Struktur von **3** durch die folgenden Experimente gesichert. Die Ethanolyse des Enolesters **3** liefert 1,1,3,3-Tetrachloraceton (**5**) und Dichloressigsäure-ethylester (**6**), der selbstverständlich auch bei der Behandlung von **1** mit Ethanol gebildet wird. Analog geht **3** beim Auflösen in  $[\text{D}_4]$ Methanol im Laufe von zwei Tagen in Deuterio-1,1,3,3-tetrachloraceton (**7**) und Dichloressigsäure-trideuteriomethylester (**8**) über, der sich „authen-

tisch“ durch Reaktion von **1** mit  $[\text{D}_4]$ Methanol erhalten läßt. Die die Strukturen von **5–8** belegenden NMR-spektroskopischen Daten findet man im Versuchsteil.

Daß es sich bei dem festen Reaktionsprodukt um Octachlor-1,2-bis(methylen)cyclobutan (**4**) handeln muß, deutet sich bereits aufgrund seiner Kernresonanzspektren (keine Signale im <sup>1</sup>H-, drei Singulets bei  $\delta = 132.7$ , 127.4 und 89.3 im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum) und des Massenspektrums ( $m/z = 356$ ,  $\text{C}_6\text{Cl}_8$ ) an. Auch war dieser Chlorkohlenstoff in mindestens einem Falle als Nebenprodukt der Dichlorketen-Herstellung aus **1** erhalten worden<sup>11)</sup>. Verbindung **4** ist als Dimer von Perchlorallen seit langem bekannt<sup>12)</sup> und immer wieder Gegenstand strukturreicher Untersuchungen gewesen<sup>13)</sup>, unter denen jedoch überraschenderweise<sup>13c)</sup> die Röntgenstrukturanalyse fehlt. Um letzte Zweifel am Strukturvorschlag **4** auszuräumen und wegen der Bedeutung dieser Substanz als Referenzverbindung der Cyclobutanchemie<sup>7)</sup> haben wir die Molekülstruktur von **4** röntgenographisch bestimmt.

#### Röntgenstrukturanalyse der Verbindung **4**

Die Röntgenstrukturanalyse von **4** (Abb. 1) bestätigt die erwartete Konnektivität. Das Moleköl besitzt kristallographische zweizählige Symmetrie. Der Ring ist nahezu planar (mittlere Abweichung  $< 2$  pm, mit Methylenkohlenstoffatomen 3 pm).

Zur weiteren Diskussion ist der Vergleich mit der Struktur des verwandten Moleküls (*Z,Z*)-1,2-Bis(cyanmethylen)cyclobutan interessant<sup>14)</sup>. Entsprechende (nicht librationskorrigierte) Werte werden in eckigen Klammern angegeben.

Die Perchlorierung führt zu einigen bemerkenswerten Verzerrungen. Die  $\text{C}3-\text{C}3^{\text{i}}$ -Einfachbindung ist auf 160.1 pm [156.0(6) pm], die  $\text{C}2-\text{C}3$ -Bindung ( $\text{sp}^2-\text{sp}^3$ ) auf 152.4 pm [149.2(5), 149.9(4) pm] gedehnt. In Einklang hiermit hat Allen gezeigt<sup>15)</sup>, daß CC-Einfachbindungen in Cyclobutan-Derivaten durch Persubstitution um etwa 25–30 pm länger werden. Die  $\text{C}(\text{sp}^2)-\text{C}(\text{sp}^2)$ -Einfachbindungsgröße  $\text{C}2-\text{C}2^{\text{i}}$  (147.4 pm) ist jedoch etwas kürzer als im Vergleichsmoleköl [148.7 pm]. Die  $\text{C}=\text{C}$ -Bindungsgröße  $\text{C}1-\text{C}2 = 133.2$  pm [133.5(5), 134.3(5) pm] ist als normal zu betrachten.

Der exocyclische Winkel  $\text{C}1=\text{C}2-\text{C}2^{\text{i}}$  ist auf  $140.3^\circ$  [138.1(3) $^\circ$ ] aufgeweitet, wohl durch ungünstige sterische Wechselwirkungen zwischen Chloratomen der exocyclischen  $\text{CCl}_2$ -Gruppen [vgl. gegenseitig (*Z*)-ständige Cyangruppen], die aus der Ringebene gedrängt werden ( $\text{Cl}1$  um 7,  $\text{Cl}2$  um 20 pm). Abb. 2 zeigt das Packungsbild. Der kür-

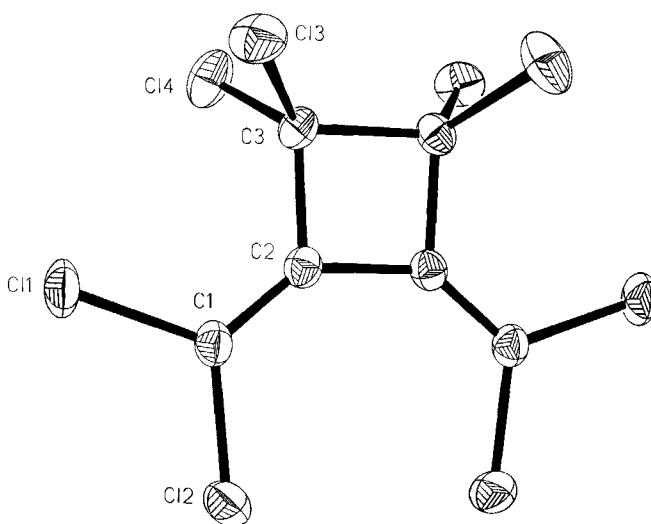


Abb. 1. Das Moleköl von Verbindung **4** im Kristall. Ellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Nur die asymmetrische Einheit ist numeriert

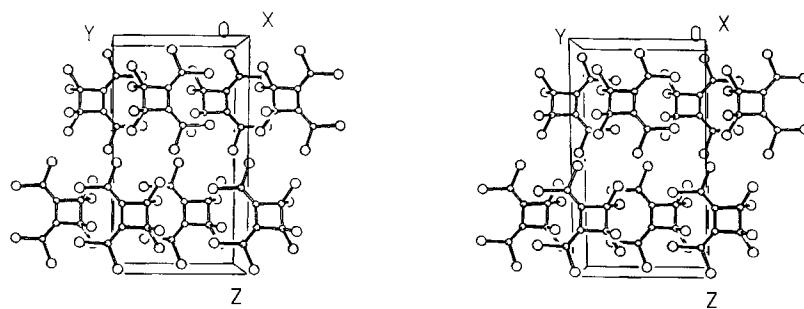


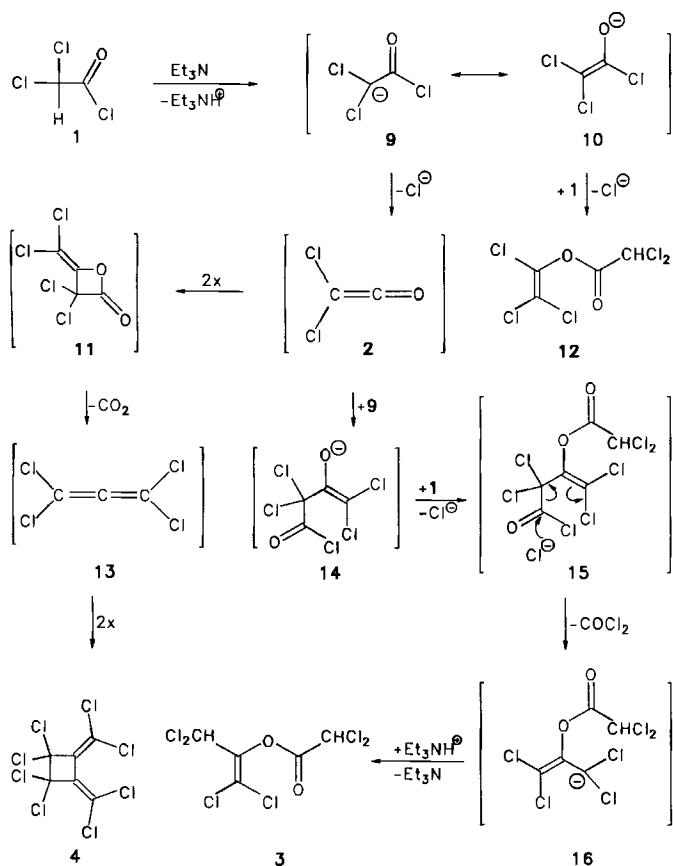
Abb. 2. Stereographisches Packungsdiagramm von Verbindung **4**, mit Blickrichtung entlang der *b*-Achse

zeste intermolekulare Cl···Cl-Abstand beträgt 339 pm für Cl4···Cl1 (0.5 - x, 0.5 - y, 1 - z; vgl. intramolekular Cl2···Cl2<sup>i</sup> 330 pm).

### Überlegungen zum Mechanismus der Tri- und Tetramerisierung von Dichlorketen (2)

Die in dieser Arbeit beschriebenen experimentellen Befunde und die in der Literatur vorhandenen Angaben über die Bildung von Nebenprodukten bei der Dichlorketen-Herstellung aus  $\alpha,\alpha$ -Dichloracetylchlorid (**1**) lassen sich zu einem einheitlichen mechanistischen Schema zusammenfügen (Schema 1).

Schema 1. Bildungsmechanismen der Oligomerisierungsprodukte **3** und **4**



Danach beginnt die Dehydrochlorierung von **1** mit der Abspaltung seines Protons durch das Triethylamin. Das resultierende Anion kann entweder im Sinne einer *O*-Acylierung mit überschüssigem **1** zum Dichloressigsäure-trichlorvinylester **12** weiterreagieren. Diese Substanz wurde bereits in den 60er Jahren von Lavanish als Nebenprodukt der Dichlorketen-Synthese isoliert und charakterisiert<sup>16)</sup>. Durch Chlorid-Verlust wird andererseits das gewünschte **2** erhalten. Für dessen Folgereaktionen (in Abwesenheit eines zugesetzten Absangpartners) spielt offenkundig seine Stoffkonzentration und die Menge des zur Verfügung stehenden **1** eine entscheidende Rolle. Durch Addition von **9** an das zentrale Kohlenstoffatom von Dichlorketen (**2**) entsteht

das Enolat **14**, das sich in Analogie zur Reaktion von **10** mit **1** mit eben diesem Reagens zu **15** umsetzt. Die im Reaktionsgemisch reichlich vorhandenen Chlorid-Ionen spalten durch nucleophilen Angriff aus **15** Phosgen ab, und das resultierende Tetrachlorallyl-Anion **16** wird im Schlußschritt durch die Triethylammonium-Ionen zu **3** protoniert. Reagiert **2** statt mit einem Carbanion mit sich selbst, so bildet sich Tetrachloridiketen (**11**), das unter den Versuchsbedingungen sofort zu Tetrachlorallen (**13**) decarboxyliert. Daß Chlorsubstitution diesen Prozeß begünstigt, wird einerseits durch sein Ausbleiben im Falle der Stammsubstanz Diketen, andererseits durch den vergleichsweise leicht induzierbaren Kohlendioxidverlust von Dichlor- $\beta$ -lactonen belegt<sup>17)</sup>. Auf die rasche Dimerisierung von **13** zu **4** war bereits hingewiesen worden<sup>11,12)</sup>.

Daß es im Verlauf der Dichlorketen-Herstellung aus **1** zu ausgeprägter „Polymerenbildung“ kommt – gemeint ist wohl eher die Bildung schwer flüchtiger und zersetzblicher Produkte – überrascht nach den hier präsentierten mechanistischen Vorstellungen nicht, da die Polymerbildenden Prozesse von mehreren der in Schema 1 aufgeführten Intermediate und reaktiven Zwischenverbindungen ihren Ausgang nehmen können. So verfügen sowohl **3** als auch **12** noch über reaktionsfähige Dichlormethylgruppen, die sich an Substitutionsreaktionen beteiligen könnten. Gleichfalls denkbar ist die Reaktion von **10** und/oder **14** mit überschüssigem **2**.

Wir danken Herrn Prof. Dr. W. T. Brady (University of North Texas, Denton) für Literaturhinweise, Herrn Prof. Dr. L. Ernst für Kernresonanzspektren, den Herren Dr. H.-M. Schiebel und Dr. L. Witte für Massenspektren und dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

### Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: Siehe Teil XXII dieser Serie<sup>1b)</sup>.

**Dehydrohalogenierung von  $\alpha,\alpha$ -Dichloracetylchlorid (1):** Zu einer siedenden Lösung von 2.1 g (21 mmol) Triethylamin in 80 ml Diethylether wird eine Lösung von 3.0 g (21 mmol) **1** in 25 ml Ether gegeben und die Reaktionsmischung 30 h unter Rückfluß gekocht. Nach Abfiltrieren des Triethylammoniumchlorids und Entfernen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird ein braunes Öl erhalten, das säulenchromatographisch ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) in zwei Fraktionen zerlegt wird.

**Fraktion 1:** 0.521 g (25.5%) **3**, gelbes Öl. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3024  $\text{cm}^{-1}$  (w), 1802 (s), 1626 (m), 1285 (m), 1262 (m), 1228 (m), 1203 (s), 1116 (s), 985 (s), 815 (m), 733 (s), 675 (s). –  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR: Siehe Hauptteil. – UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  (lg  $\epsilon$ ) = 216 nm (3.99), 308 (2.37). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 310 (1), 308 (6), 306 (7), 280 (4), 278 (6), 273 (10), 271 (16), 269 (10), 132 (8), 130 (9), 87 (10), 85 (64), 83 (100).

$\text{C}_5\text{H}_2\text{Cl}_6\text{O}_2$  (305.82) Ber. C 19.54 H 0.65 Cl 69.38  
Gef. C 19.55 H 0.66 Cl 69.43  
Ber. 305.8157 Gef. 305.8156 (MS)

**Fraktion 2:** 64 mg (3.6%) **4**, farbl. Nadeln, die sich durch Sublimation (50°C, 0.2 Torr) reinigen lassen. Die Substanz stimmt in allen spektroskopischen und analytischen Daten mit den Literaturangaben überein<sup>12,13)</sup>.

**Röntgenstrukturanalyse von Verbindung 4: Kristalldaten:**  $C_6Cl_8$ ,  $M_r = 355.7$ , monoklin,  $C2/c$ ,  $a = 996.7(2)$ ,  $b = 804.0(2)$ ,  $c = 1439.0(4)$  pm,  $\beta = 99.43(2)^\circ$ ,  $V = 1.1376$  nm $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $D_x = 2.077$  mg m $^{-3}$ ,  $F(000) = 688$ ,  $\lambda(Mo-K\alpha) = 71.069$  pm,  $\mu = 1.95$  mm $^{-1}$ ,  $T = -95^\circ C$ .

**Datensammlung und -verfeinerung:** Ein großer (einige mm Kantenlänge), farbloser, tafelförmiger Kristall wurde durch Verdampfung einer Lösung von **4** in *n*-Octan gewonnen und mit einer Klinge geschnitten. Ein unregelmäßiges Bruchstück etwa  $1.2 \times 0.6 \times 0.6$  mm wurde auf einen Glasfaden mit Inertöl montiert und in den Kaltgasstrom des Diffraktometers (Siemens R3 mit LT-2-Tieftemperaturzusatz) gebracht. Mit monochromatisierter Mo- $K\alpha$ -Strahlung wurden bis  $2\Theta_{max} = 55^\circ$  1534 Intensitäten gemessen, von denen 1312 unabhängig waren ( $R_{int} = 0.026$ ) und 1244 [ $F > 4\sigma(F)$ ] für alle Berechnungen verwendet wurden (Programmsystem Siemens SHELXTL PLUS). Gitterkonstanten wurden aus Diffraktometerwinkeln von 50 Reflexen im  $2\Theta$ -Bereich von  $20 - 23^\circ$  verfeinert. Eine Absorptionskorrektur wurde mittels  $\Psi$ -Scans durchgeführt (Durchlässigkeitsfaktoren 0.75 – 0.89).

**Strukturlösung und -verfeinerung:** Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und anisotrop auf einen  $R$ -Wert 0.024,  $wR = 0.031$  verfeinert. Das Gewichtsschema war  $w = \sigma^{-2}(F)$ . 64 Parameter,  $S = 3.6$ , max.  $\Delta/\sigma = 0.001$ , max.  $\Delta\varphi = 0.34 \times 10^{-6}$  e pm $^{-3}$ . Endgültige Atomkoordinaten sind in Tab. 1, Bindungslängen und -winkel in Tab. 2 zusammengestellt. Die Libration wurde unter Annahme eines starren Körpers berücksichtigt ( $R_{lib} = 0.087$ )<sup>18)</sup>.

Tab. 1. Atomkoordinaten ( $\times 10^4$ ) und äquivalente isotrope thermische Parameter [pm $^2$ ] für Verbindung **4**

	x	y	z	U(eq)
Cl(1)	3241.5(4)	4719.1(6)	5286.8(3)	325(1)
Cl(2)	4354.4(5)	7526.7(5)	6368.6(3)	320(1)
Cl(3)	5339.7(5)	1547.6(5)	6101.9(3)	311(1)
Cl(4)	2903.2(4)	1650.9(6)	6926.5(5)	364(2)
C(1)	4141(2)	5421(2)	6330(1)	229(5)
C(2)	4620(2)	4369(2)	7017(1)	200(5)
C(3)	4557(2)	2480(2)	6984(1)	215(5)

Tab. 2. Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] für Verbindung **4**. Librationskorrigierte Bindungslängen sind ohne Standardabweichung angegeben [Symmetriegerator (i): 1 – x, y, 1.5 – z]

C1(1)-C(1)	171.3 (2)	171.6	C1(2)-C(1)	170.6 (2)	171.0
C1(3)-C(3)	176.3 (2)	176.7	C1(4)-C(3)	176.7 (2)	177.2
C(1)-C(2)	132.9 (2)	133.2	C(2)-C(3)	152.0 (2)	152.4
C(2)-C(2i)	147.1 (3)	147.4	C(3)-C(3i)	159.8 (3)	160.1
C1(1)-C(1)-C1(2)	113.6(1)		C1(1)-C(1)-C(2)	121.0(1)	
C1(2)-C(1)-C1(2)	125.4(1)		C(1)-C(2)-C(3)	127.2(1)	
C(1)-C(2)-C(2i)	140.3(1)		C(3)-C(2)-C(2i)	92.4(1)	
C1(3)-C(3)-C1(4)	109.0(1)		C1(3)-C(3)-C(2)	115.2(1)	
C1(4)-C(3)-C(2)	114.3(1)		C1(3)-C(3)-C(3i)	115.2(1)	
C1(4)-C(3)-C(3i)	114.4(2)		C(2)-C(3)-C(3i)	87.6(1)	

**Alkoholyse von 1-Dichloracetoxyl-1-dichlormethyl-2,2-dichlorethen (3). – a) Ethanolyse:** Eine Probe von ca. 50 mg (0.16 mmol) **3** wurde in 5 ml Ethanol gelöst und die Reaktionsmischung nach 2 d bei Raumtemperatur ohne weitere Aufarbeitung durch GC/MS-Kopp-

lung (Säule: SE-54) analysiert. Außer dem Lösungsmittel zeigte das Gaschromatogramm zwei Peaks (relative Retentionszeiten 1:3.5) mit  $m/z = 198$  (1,1,3,3-Tetrachloraceton, **5**) und 164 ( $\alpha,\alpha$ -Dichloressigsäure-ethylester, **6**). Das Massenspektrum des durch Ethanolyse ( $20^\circ C$ , Reaktionsdauer wenige Minuten) von **1** gewonnenen authentischen Esters **6** war mit dem Massenspektrum des aus **1** erhaltenen Esters deckungsgleich.

**b) Methanolyse:** In einem NMR-Rohr wurde eine Lösung von 50 mg (0.16 mmol) **3** mit 0.2 ml [ $D_4$ ]Methanol versetzt. Nach wenigen Minuten bei  $20^\circ C$  waren die Signale des Ausgangsmaterials verschwunden und zwei neue Singulets bei  $\delta = 5.86$  und 5.74 entstanden, die **7** und **8** zugeordnet werden. —  $^{13}C$ -NMR von **7**:  $\delta = 196.3$  (s, C-2), 74.7 (s, C-1), 74.4 (d, C-3). —  $^{13}C$ -NMR von **8**:  $\delta = 165.0$  (s, C-1), 64.8 (d, C-2), 48.6 (s, CD<sub>3</sub>), deckungsgleich mit den Signalen einer durch Reaktion ( $20^\circ C$ , 10 min) von **1** mit [ $D_4$ ]Methanol erhaltenen authentischen Probe von **8**.

#### CAS-Registry-Nummern

1: 79-36-7 / 2: 4591-28-0 / 3: 89364-00-1 / 4: 1680-65-5 / 5: 632-21-3 / 6: 535-15-9 / 7: 131656-35-4 / 8: 131636-92-5

<sup>1)</sup> <sup>1a)</sup> Teil XXII: H. Hopf, O. Kretschmer, L. Ernst, L. Witte, *Chem. Ber.* **124** (1991) 875. — <sup>1b)</sup> Teil XXI, H. Hopf, O. Kretschmer, L. Ernst, *Chem. Ber.* **123** (1990) 1169.

<sup>2)</sup> H. C. Stevens, D. A. Reich, D. R. Brandt, K. R. Fountain, E. J. Gaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 5257.

<sup>3)</sup> L. Ghosez, R. Montaigne, P. Mollet, *Tetrahedron Lett.* (1966) 135.

<sup>4)</sup> W. T. Brady, H. G. Lidell, W. L. Vaughn, *J. Org. Chem.* **31** (1966) 626.

<sup>5)</sup> Übersicht: W. T. Brady, *Synthesis* **1971**, 415; vgl. auch L. Ghosez, R. Montaigne, A. Roussel, H. Vanlierde, P. Mollet, *Tetrahedron* **27** (1971) 615.

<sup>6)</sup> L.-F. Tietze, Th. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, S. 229, Thieme Verlag, Stuttgart 1981.

<sup>7)</sup> D. Seebach in Houben-Weyl-Müller, *Methoden der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, Bd. IV/4, S. 174ff, Stuttgart 1971.

<sup>8)</sup> H. Hopf in *The Chemistry of the Allenes* (S. R. Landor, Hrsg.), S. 551ff, Academic Press, London 1982. H. F. Schuster, G. M. Coppola, *Allenes in Organic Synthesis*, S 291ff, Wiley Interscience, New York 1984.

<sup>9)</sup> H. Hopf, E. Naujoks, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 609, und dort zit. Lit.

<sup>10)</sup> I. Ernest, H. Fritz, G. Rihs, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 203.

<sup>11)</sup> G. Ashworth, D. Berry, D. C. C. Smith, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1979**, 2995.

<sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> A. Roedig, B. Heinrich, *Chem. Ber.* **100** (1967) 3716, und dort zit. Lit. — <sup>12b)</sup> F. Boberg, H. Khalaf, *Liebigs Ann. Chem.* **741** (1970) 153. — <sup>12c)</sup> C. Korhummel, M. Hanack, *Chem. Ber.* **122** (1989) 2187.

<sup>13)</sup> <sup>13a)</sup> M. Hashimoto, K. Mano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **45** (1972) 706. — <sup>13b)</sup> G. E. Hawkes, R. A. Smith, J. D. Roberts, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 1276. — <sup>13c)</sup> K. Mano, *J. Mahr. Res.* **26** (1977) 393.

<sup>14)</sup> D. J. Pasto, N.-Z. Huang, S. H. Yang, C. W. Eigenbrot, R. D. Barreto, T. P. Fehlner, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 5056.

<sup>15)</sup> F. H. Allen, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **40** (1984) 64.

<sup>16)</sup> J. M. Lavanish, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 6003; vgl. auch W. T. Brady, R. Roe, Jr., *Tetrahedron Lett.* **1968**, 1977.

<sup>17)</sup> W. T. Brady, A. D. Patel, *Synthesis* **1972**, 565.

<sup>18)</sup> Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55061, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitates angefordert werden.