

ZUM MECHANISMUS DER UMLAGERUNG BEIM ALKALISCHEN ABBAU DER QUARTÄREN SALZE VON 1-DIALKYLAMINOALKADIINEN-(2,4)

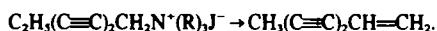
K. SCHULZE,* U. PFÜLLER und M. MÜHLSTÄDT
Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, DDR 701 Leipzig

(Received in Germany 17 September 1974; Received in the UK for publication 20 January 1975)

Abstract—A new rearrangement is observed during the treatment of quaternary salts of diacetylene-Mannichbases with aqueous alkalies; under these conditions 1 - diethylamino - 2,4 - heptadiyne - methojodid smoothly yields 1 - hepten - 3,5 - diyne. The decomposition of 1 - dialkylamino - 2,4 - alkadiynemethojodids with more than 7 C-atoms gives mixtures of 1 - alken - 3,5 - diynes, *cis* and *trans* - 5 - alken - 1,3 - diynes and *cis*- and *trans* - 6 - alken - 2,4 - diynes. It is supposed, that the reaction is a diethynologic elimination with a 5-cumulene as intermediate.

Zusammenfassung—Beim Abbau von Diacetylen-Mannichbasen-Methojodiden mit 20% iger Kalilauge wurde eine neue Umlagerung gefunden. 1 - Diäthylaminoheptadiin - 2,4 - methojodid ergab z.B. in guter Ausbeute das Hepten - (1) - diin - (3,5). Die alkalische Amin-Eliminierung aus 1 - Dialkylaminoalkadiin - 2,4 - methojodiden mit mehr als 7 C-atomen ergab Alken - (1) - diine - (3,5), *cis*- und *trans* - Alken - (5) - diine - (1,3) sowie *cis*- und *trans* - Alken - (6) - diine - (2,4). Es wird ein diäthynloger Hofmann - Eliminierungs - Mechanismus mit einem 5-Kumulen als Zwischenprodukt angenommen.

Im Zusammenhang mit der Darstellung von 1 - Arylheptadiinen - (2,4) aus Diacetylenen¹ hatten wir gefunden, dass sich Mannichbasen-Methojodide von Diacetylenen im Gegensatz zu denen von Acetylenen² nicht zur Alkylierung C-H-acider Verbindungen eignen, sondern unter den gewählten Reaktionsbedingungen (20% ige wässrige Kalilauge) Amin-Eliminierung stattfindet und Alkendiine gebildet werden.^{3,4} Aus dem 1 - Diäthylaminoheptadiin - (2,4) - methojodid entstand z.B. in 50-proz. Ausbeute das Hepten - (1) - diin - (3,5):



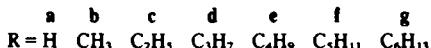
Diese Methode sollte es ermöglichen, auf einfachem Wege mit guten Ausbeuten konjugierte Alkendiine darzustellen; in dieser Arbeit berichten wir über die Allgemeingültigkeit dieser Reaktion und geben einen Abbau-Mechanismus an.

Die als Ausgangsprodukte notwendigen 1 - Dialkylamino - alkadiine - (2,4) (1) entstanden in bekannter Reaktion^{3,4,5} aus Alkadiin-(1,3), Amin, Paraformaldehyd und etwas Kupfer - II - acetat durch 5-8-stdg. Erwärmen in Dioxan mit 60-95% iger Ausbeute.



1

2



Die Basen sind farblose beständige Öle, deren Struktur durch Spektren, Elementaranalyse und Titration mit Perchlorsäure in Eisessig gesichert wurde. Die Umsetzung mit Methyljodid ergab die Methojodide 2, die nur selten zur Kristallisation gebracht werden konnten. Die in den meisten Fällen gebildeten glasartig erstarrten Produkte enthielten nach argentometrischen Titrationen mehr als 97% Methojodid und wurden ohne weitere Reinigung für den Abbau eingesetzt.

Die Amin-Eliminierung zu den gewünschten Alkendiinen verläuft am schonendsten, wenn man eine Lösung des entsprechenden Methojodids in einem grossen Überschuss 20% iger Kalilauge im Vakuum (200-400 mm) wasser dampfdestilliert oder wenn man zu einer unter Einleitung von Wasserdampf destillierenden 20% iger Kalilauge langsam das mit wenig Wasser verflüssigte Methojodid tropft und das Destillat in einer Eis/Kochsalz gekühlten Vorlage, die Äther enthält, auffängt.

Im Gegensatz zum Abbau-Produkt des 1 - Dialkylaminoheptadiin - (2,4) - methojodids (2a) sind die Amin-Eliminierungsprodukte der Diacetylen-Mannichbasen-Methojodide mit 8 und mehr C-Atomen Substanzgemische mit bis zu 5 Komponenten.

Die Identifizierung und Zuordnung wird im folgenden am Abbaugemisch des 1 - Diäthylaminononadiin - 2,4 - methojodids (2c) Abb. 1 beschrieben.

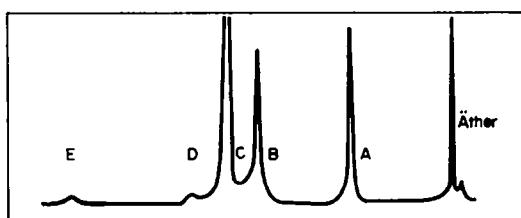


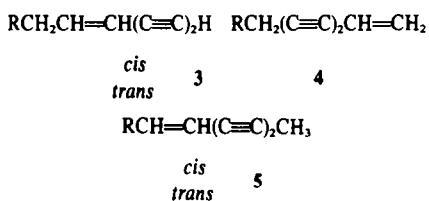
Abb. 1. Gaschromatogramm des Abbauproduktes von 2c.

Das IR- und UV-Spektrum, die Möglichkeit der Hydrierung zu gaschromatographisch reinem n-Nonan, der Nachweis von endständigem Acetylen und der oxidative Abbau zu n-Carbonsäuren sprach für ein Gemisch isomerer konjugierter Nonendiine. Zusammen mit dem gaschromatographischen Vergleich des Abbaugemisches vom Diäthylaminononadiin - (2,4) - methojodid (2c) mit zu diesem Zweck auf anderen Wegen dargestellten authentischen Nonendiin-Isomeren⁶ konnte der Strukturbeweis erbracht werden und die in Tabelle 1 angegebene Zuordnung erfolgen.

Tabelle 1. Rettionszeiten der isomeren Nonendiine

Peak im Gaschromatogramm der Abbildung 1		relative Rettionszeiten t_R (bezogen auf n-Nonan)	%
A	<i>cis</i> -Nonen-(5)-diin-(1,3) } (3c)	1.47 ± 0.05	28
B	<i>trans</i> -Nonen-(5)-diin-(1,3) } (3c)	2.14 ± 0.08	18
C	Nonen-(1)-diin-(3,5) (4c)	2.46 ± 0.09	53
D	<i>cis</i> -Nonen-(6)-diin-(2,4) } (5c)	2.74 ± 0.11	≤ 1
E	<i>trans</i> -Nonen-(6)-diin-(2,4) } (5c)	3.95 ± 0.14	

Die erhaltenen Ergebnisse sind typisch für die Abbaureaktionen aller Diacetylen - Mannichbasen - Methojodide 2. In allen Fällen entstehen vinylisomere Endiine 4, Endiine mit endständiger Dreifachbindung 3 und Isomere mit mittelständiger Endiingruppierung 5.



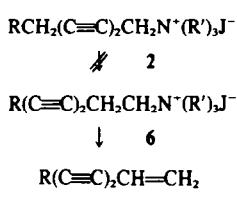
Mit steigender Kohlenstoffkette nimmt der Anteil an endständigen Isomeren zu.⁴ Die erhaltenen Ergebnisse sind unabhängig von den Alkylresten der Aminogruppe und von den Anionen der quartären Salze.

Die Amin-Eliminierung aus Acetylen - Mannichbasen - Methojodiden zu Endiinen ist eine basenkatalysierte Reaktion, weder die Hochvakuumpyrolyse der Methodojodide, der Hydrochloride und anderer quartärer Salze, noch die einfache thermische Zersetzung führten zu definierten Reaktionsprodukten.

Die Endiin-Bildung aus den Diacetylen-Mannichbasen-Methojodiden durch basenkatalysierte Eliminierung ist prinzipiell über α -Eliminierung mit Carbenbildung, durch Faworski-Umlagerung mit nachfolgender β -Eliminierung oder durch 1,6 - Tele⁷ - bzw. diäthinyloge Hofmann-Eliminierung möglich.

Da mit der α -Eliminierung von *tert.* Amin und Proton aus den Diacetylen - Mannichbasen - Methojodiden 2 über ein mesomeriestabilisiertes Carben⁸ jedoch nur das Entstehen der Endiine mit endständiger Acetylengruppe 3 erklärbar wäre und auch weder Dimerisierungsprodukte noch Cyclopropanverbindungen nachgewiesen werden konnten, auch nicht bei Anwesenheit von Cyclohexen oder Styrol während des Abbaus, erscheint dieser Mechanismus unwahrscheinlich.

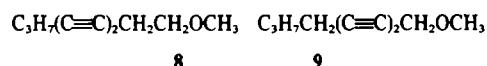
Acetylengruppen lassen sich leicht basenkatalysiert innerhalb einer Kette über Allengruppierungen verschieben.^{9,10,11} Die Umlagerung eines 1 - Diäthylaminoalkadiin-(2,4) - methojodids (2) zum isomeren 1 - Diäthylaminoalkadiin-(3,5) - methojodid (6) unter den angewandten Abbaubedingungen erscheint deshalb möglich. Die nachfolgende normale β -Eliminierung sollte das Alken - (1) - diin - (3,5) (4) ergeben:



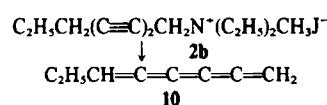
4

Die Verschiebung der Dreifachbindungen im 1 - Diäthylamino - octadiin - (2,4) (1b) unter Abbaubedingungen gelang nicht. Wir synthetisierten die isomere Base, das 1 - Diäthylaminooctadiin - (3,5) (7b).⁶ Das Methojodid dieser Base 6b konnte durch Erhitzen mit 20% iger Kalilauge in glatter Reaktion zum isomerenfreien Octen - (1) - diin - (3,5) (4b) abgebaut werden.

Die Faworski-Umlagerung mit nachfolgender β -Eliminierung kann somit nur das Auftreten der vinylisomeren Endiine erklären. Auch das folgende Ergebnis spricht gegen diesen Mechanismus: Beim Abbau des Methojodids 6c in Methanol mit Natriummethylat entsteht neben dem Nonen - (1) - diin - (3,5) (4c) auch noch der Nonadiin - (3,5) - yl - methyläther (8), beim Abbau des Methojodids 2c unter gleichen Bedingungen konnten wir neben den isomeren Nonendiinen nur noch den Nonadiin - (2,4) - yl - methyläther (9) aber nicht den Äther 8 nachweisen.¹²



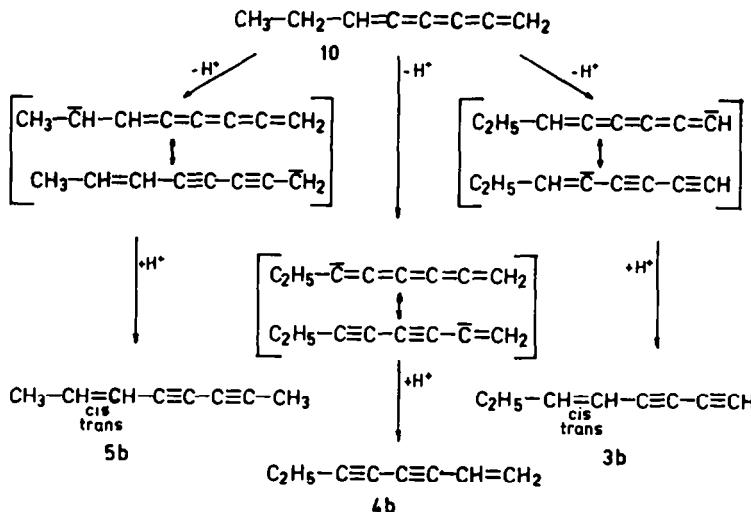
Die Ergebnisse des basenkatalysierten Abbaus der Methojodide 2 lassen sich am besten mit einer 1,6 - Tele- oder diäthinylogen Eliminierung von *tert.* Amin und Proton erklären. Zunächst entsteht als Zwischenprodukt ein Kumulen z.B. im Falle des 1-Diäthylamino-octadiin-(2,4)-methojodids (2b) das Octapentaen-(1,2,3,4,5) (10):



Das als Zwischenprodukt angenommene Octapentaen 10 war nur indirekt durch die Folgeprodukte einer Prototropie nachzuweisen. Seine Abtrennung oder Synthese war unmöglich. Bisher sind auch nur beständige tetrasubstituierte Hexapentaene¹³ bekannt. Hexapentaene mit Wasserstoff an den Enden des Allensystems sind mit Sicherheit nicht existenzfähig, da bereits das kürzlich dargestellte Butatrien¹⁴ nur unter -50°C stabil ist. Kumulene sind jedoch als Zwischenprodukte von Acetylenumlagerungen gesichert.

Auf Grund der Unbeständigkeit der Kumulene mit mehr als 3 kumulierten Doppelbindungen und Wasserstoffatomen an den Enden des ungesättigten Systems wird das durch die diäthinyloge Eliminierung gebildete Pentaen (z.B. 10) sofort zu den stabileren Endiinen umgelagert. Das Schema 1 gibt eine Übersicht über die möglichen prototropen Umlagerungen ausgehend vom Octapentaen-(1,2,3,4,5) (10). Als Intermediate sind mesomeriestabilisierte Carbanionen anzunehmen. Im Schema sind nur die für die Reaktion wichtigen Grenzstrukturen angegeben.

Den für die Prototropie zur Verfügung stehenden 3



Schema 1. Prototrope Umlagerungen vom Octapentaen-(1,2,3,4,5) (10) ausgehend.

Wasserstoffatomarten (zwei allenische, eine allylartige) entsprechen 3 mögliche Octendiin-Isomere, das Octen-(6) - diin - (2,4) (5b), das Octen - (1) - diin - (3,5) (4b) und das Octen - (5) - diin - (1,3) (3b).

Da die Isomeren 5b und 3b in *cis*- und *trans*-Form existieren, ergibt dieser diäthinyloge Mechanismus 5 mögliche Endiin-Isomere, und zwar diejenigen, die im Abbaugemisch des 1 - Diäthylaminoctadien - (2,4) - methoiodids (2b) nachgewiesen wurden. Damit kann der Abbau der Diacetylen - Mannichbasen - Methojodide qualitativ durch eine diäthinyloge bzw. 1,6 - Tele - Eliminierung beschrieben werden.

Mit dem diäthinylogen Eliminierungsmechanismus steht auch die quantitative Zusammensetzung des Abbaugemisches der Diacetylen - Mannichbasen - Methojodide in 20% iger Kalilauge nicht im Widerspruch. Der alkalische Abbau ist unter den angegebenen Bedingungen eine kinetisch kontrollierte Reaktion. Weder die längere Einwirkung von 20- oder auch 30% iger Kalilauge auf das Abbaugemisch noch auf die reinen Isomeren (z.B. Octen - (1) - diin - (3,5) (4b) oder Octen - (5) - diin - (1,3) (3b)) führte zu einer merklichen Isomerisierung zum thermodynamisch stabilsten Isomeren mit nur mittelständiger Doppel- und Dreifachbindung (z.B. Octen - (6) - diin - (2,4) (5b)). Die Gleichgewichtseinstellung wird vermutlich durch die Unlöslichkeit der primären Eliminierungsprodukte im Reaktionsmilieu verhindert.

Die höhere Ausbeute an den Isomeren mit endständiger Doppel- und Dreifachbindung (z.B. 3b und 4b) ergibt sich aus der grösseren Acidität der allenischen Protonen am C-Atom 1 und 6 des Kumulens 10 gegenüber den allylartigen am C-Atom 7. Die für Allene aus den Reaktionen gefolgerne, den endständigen Acetylenen ähnliche Acidität folgt auch aus der Ableitung der Acidität aus der nach dem EHT-Verfahren ermittelten Elektronendichte im Heptadien-(1,2).¹²

Mit starken Hilfsbasen und in einem Reaktionsmedium, in dem die Einstellung des Gleichgewichts zwischen den Endiin-Isomeren möglich ist (z.B. Kalium - *tert* - butylat in *tert*-Butanol oder Ätzkali in Triäthylenglykol), ist in Analogie zu Untersuchungen von Hubert und Anciaux¹³ auch das thermodynamisch stabilste Endiin (z.B. das Octen - (6) - diin - (2,4) (5b)), das durch Prototropie des

allylartigen Wasserstoffatoms im zentralen Kumulen gebildet wird, das Hauptprodukt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die UV-Spektren wurden mit einem Universal Spektrophotometer in Dioxan oder Cyclohexan und die IR-Spektren mit dem Ultrarot-Spektralphotometer UR 10 oder UR 20 als Filme aufgenommen. Die analytischen gaschromatographischen Untersuchungen wurden am Gaschromatographen GCHF 18/2 der Firma Giede, Berlin, durchgeführt. Säulenlänge: 4 m; mit 10% Apiezon L auf Sterchamol; Trägergas war Wasserstoff (1,5 L/h). Die präparativ-gaschromatographischen Trennungen erfolgten am Gaschromatographen Varian Moduline 1868/4. Säulenfüllung 30% FFAP auf Chromosorb W, 45/60 mesh, Säulendimension: 6 m \times $\frac{1}{4}$ in.

Die C-, H- und N-Werte entstammen einem Mikro-Analyser Modell F & M 185.

Alle Reaktionen sowie Destillationen wurden unter reinem Inertgas durchgeführt. Die Aufbewahrung aller Zwischen- und Endprodukte erfolgte unter Stickstoff bei mindestens -10°C.

Darstellung der Mannichbasen und quartären Salze, 1 - Dialkyl - aminoalkadien - (2,4) (1)

Allgemeine Vorschrift:^{3,16,17} Zu einer auf 30-40° erwärmten Mischung von 90 ml abs. Dioxan, 22 g Paraformaldehyd, 0,61 Mol sek. Amin (Diäthylamin, Piperidin, Morphinol) und etwas Kupfer-II - acetat gibt man 0,6 Mol Alkadiin - (1,3) in 45 ml Dioxan. Bei Verwendung der Rohprodukte der Alkadiindarstellung rechnet man mit einem 75-85-Proz. Gehalt an reiner Substanz in diesen. Es wird langsam zum Sieden erwärmt und noch 5-8 h unter Rückfluss erhitzt. Zur abgekühlten Mischung gibt man Äther und Wasser. Man äthert die wässrige Phase mehrmals aus und extrahiert die vereinigten Ätherextrakte mit 2n Salzsäure. Die Salzsäurelösung wird mit Äther gewaschen und danach unter Eiskühlung mit einem Überschuss 2n Natronlauge versetzt. Das abgeschiedene Öl wird mit Äther abgetrennt und nach Abdampfen des Äthers *i.Vak.* fraktioniert.

1-Diäthylaminoctadien-(3,5) (7b)

Zu einer Lösung von 7,4 g (0,32 Mol) Natrium in 600 ml flüssigem Ammoniak tropft man unter Rückflusskühlung 25 g (0,32 Mol) Hexadiin-(1,3) und führt 2 h nach. Danach werden 47 g (0,4 Mol) β -Diäthylaminoäthylchlorid zugegeben. Nach 2 h versetzt man mit 300 ml Triäthylamin und lässt anschliessend das Ammoniak unter starkem Rühren durch vorsichtiges Erwärmen verdampfen. Der Rückstand wird 16 h unter Stickstoff auf dem

Wasserbad erhitzt, danach zieht man *i. Vak.* das Triäthylamin ab, nimmt den Rest in Wasser auf und äthert aus. Nach Abdampfen des Äthers erhält man 35 g (60% d.Th.) schwach gelbes Öl. Sdp.₁₁ 128°; n_D^{20} 1.4928; IR-Spektrum: --C=C-- 2255, 2160 cm^{-1} ; $\text{C}_2\text{H}_5\text{N}$ (177.3) Gef. 177.9 (titrimetrisch mit 0.1n Perchlorsäure in Eisessig).

Die Methojodide werden durch vorsichtiges Zutropfen eines Überschusses Methyljodid zu den Basen 1 oder 7 unter Eis-Kochsalz - Kühlung gewonnen. Man erwärmt noch 1-2 h auf dem Wasserbad. Nach Abdampfen des überschüssigen Methyljodids verbleiben zähe, gelbe bis braune Substanzen, die in einigen Fällen kristallisieren.

Octen-(1)-diin-(3,5) (4b)

Sdp.₁₀ 49-50°; n_D^{20} 1.5358; Elementaranalyse: C_8H_{10} (104.2) Ber. C, 92.3; H, 7.7; Gef. C, 92.3; H, 7.8.

Hydrierung der Abbaugemische. 0.02 Mol eines Abbaugemisches in 25 ml Eisessig werden mit Platin bis zur Beendigung der Wasserstoffaufnahme hydriert. Es werden 0.1 Mol Wasserstoff (Abbaugemische von 2) verbraucht. Nach Abfiltrieren vom Katalysator und Verdünnen mit Wasser wird ausgeäthert. Die Aufarbeitung der Ätherlösung liefert die gas-chromatographisch reinen n-Alkane.

Oxidation der Abbauprodukte mit Kaliumpermanganat. 200-300 mg Abbauprodukt der Methojodide 2 werden in 50 ml

Tabelle 2. Physikalische Daten der 1-Dialkylamino-alkadiene-(2,4) (1)

N(R') ₂	Sdp. (mm)		n_D^{20}	Molgewicht ^a		Methojodid (2)
	(°C)	Ber.		Gef.		
1a $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	(10)	89-90°	1.5032	135.2	134.1	153° (Zers.)
1a $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	(11)	112-113°	1.5002	163.3	163.8	129-130°
1b $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	(14)	130-132°	1.4965	177.3	177.6	73-74°
1c $\text{N}(\text{CH}_3)_2$	(17)	115-116°	1.4985	163.3	163.9	187°
1c $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	(0.02)	96°	1.4939	191.3	192.3	96-97°
1c NC_2H_{10}	(10)	164°	1.5182	203.3	204.0	
1c $\text{NC}_2\text{H}_9\text{O}$	(10)	173°	1.5186	205.3	206.3	
1d $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	(0.1)	93-94°	1.4942	6.84 ^c	6.72 ^c	68-70°
1e $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	(0.1)	105°	1.4918	6.40 ^c	6.48 ^c	74°
1f $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	(0.1)	114-115°	1.4908	6.02 ^c	6.19 ^c	70°
1g $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$	(4)	165-167°	1.4921	247.4	248.8	

^a Titrimetrisch mit 0.1n Perchlorsäure in Eisessig; ^b Hydrochloride; ^c N berechnet; ^d N gefunden.

Abbau der Mannichbasen-Methojodide 2 und 6

a. Zu 150 g einer wasser dampfdestillierenden 20% iger Kalilauge tropft man unter Stickstoff innerhalb 20-30 Min. eine Lösung von 0.05 Mol Methojodid 2 oder 6 in 5-7 ml Wasser. In der Eis-Kochsalz gekühlten Vorlage befinden sich 50 ml Äther, in dem die überdestillierenden Abbauprodukte sofort gelöst werden. Durch Abtrennen der Ätherlösung, Waschen, Trocknen und Abdampfen des Äthers *i. Vak.* erhält man 80-90% d.Th. fast farblose Abbauprodukte. b. Man unterwirft eine Lösung von 0.05 Mol Methojodid 2 oder 6 in 150 g 20% iger Kalilauge der Wasserdampfdestillation *i. Vak.* (200-400 mm). Der Methojodidabbau ist nach 10-15 Min. beendet. Aus dem Destillat wird das Abbauprodukt mit Äther extrahiert. Nach Waschen und Trocknen der Ätherlösung und Abdampfen des Äthers *i. Vak.* erhält man Substanzgemische, die mit den unter a. genannten identisch sind.

UV-Spektrum: λ_{max} 282, 266, 252, 239, 227 nm; $\epsilon = 9500$, 11700, 7800, 5900, 4350; IR-Spektrum: 3301, 2208 cm^{-1} endständige Dreifachbindung; 2164 cm^{-1} mittelständige Dreifachbindung; 3108, 3015, 1855, 1602, 974, 930, 735 cm^{-1} endständige und *cis/trans*-mittelständige Doppelbindung.

Aceton so lange mit gepulvertem Kaliumpermanganat behandelt, bis keine Entfärbung mehr erfolgt. Nach Ansäuern wird mit Äther extrahiert. Der Äther wird über eine Kolonne abgedampft und der Rückstand, nach Versetzen mit 1 Natronlauge bis zur nur noch schwach sauren Reaktion, mit 0.4 g *p*-Phenyl-phenacylbromid in 3 ml Äthanol eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Beim Abkühlen kristallisieren die Ester aus. Umkristallisation aus Äthanol ergab die folgenden Schmelzpunkte:

	Schmp. (°C)	Schmp. (°C) ^b
Aus dem Abbaugemisch von 2a:	110-111°	Essigsäure
Aus dem Abbaugemisch von 2b:	101°	Propionsäure
Aus dem Abbaugemisch von 2c:	81-82°	n-Buttersäure

^b *p*-Phenyl-phenacylester der angegebenen Säuren.

Danksagung—Wir danken den Herren Dr. R. Borsdorf und Dr. J. Strüber für die Anfertigung der Spektren und Gaschromatogramme.

Tabelle 3. Zusammensetzung der Abbaugemische in %

Methojodid 2	Alken-(5)-diine-(1,3)(3) <i>cis</i>	Alken-(1)-diine-(3,5) <i>trans</i>	Alken-(6)-diine-(2,4)
a	—	—	100
b	9	7	83
c	28	18	53
d	32	20	47
e	38	16	45
f	54 ^c	45 ^c	1
g	54 ^c	45 ^c	1

^a Diese Werte sind wegen bereits bei der gaschromatographischen Bestimmung eintretender Zersetzung ungenau.

LITERATUR

- K. Schulze und M. Mühlstädt, *J. prakt. Chem.* 33, 84 (1966).
- J. Iwai und T. Hiraoka, *Chem. pharmac. Bull. (Tokyo)* 10, 81 (1962); C. A. 57, 11088 (1962).
- M. Mühlstädt und K. Schulze, *Z. Chem.* 5, 416 (1965).
- K. Schulze, U. Pfüller, H.-B. Tichek und M. Mühlstädt, *Tetrahedron Letters* 2999 (1968).
- B. P. Gusew, W. W. Tartartschuk, J. N. Aserbajew und W. P. Kutscherow, *Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.* 846 (1965).
- K. Schulze, U. Pfüller, F. J. Strüber und M. Mühlstädt, *J. prakt. Chem.* 311, 153 (1969).
- J. F. Arens, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 3037 (1968).
- C. Walling, L. Heaton und D. Tanner, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 1715 (1965).

- ⁹A. T. Babajan, G. M. Mkryan und N. G. Vartanjan, *Ber. Akad. Wiss. Armen. SSR* **19**, 83 (1954).
- ¹⁰R. Mantione, *C.R. hebd. Séances Akad. Sci.* **267C**, 90 (1968).
- ¹¹A. J. Hubert und H. G. Viehe, *J. Chem. Soc.* 228 (1968); A. J. Hubert und H. J. Reimlinger, *Ibid.* 606 (1968).
- ¹²K. Schulze, Dissertation, Karl-Marx-Universität, Leipzig, math.-nat. Fakultät (1971).
- ¹³z.B.: R. Kuhn, B. Schulz, J. C. Jochims, *Angew. Chem. Intern. Edn.* **5**, 420 (1966); L. Skatteböl, *Tetrahedron Letters* 2175 (1965).
- ¹⁴P. D. Montijn, L. Brandsma und J. F. Arens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **86**, 129 (1967).
- ¹⁵A. J. Hubert und A. J. Anciaux, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **77**, 513 (1968).
- ¹⁶E. R. H. Jones, J. Marszak und H. Bader, *J. Chem. Soc.* 1578 (1947).
- ¹⁷R. F. Parcell und G. B. Pollard, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 2385 (1950).