

LIEBIGS ANNALEN DER CHEMIE

GEGRÜNDET 1832

JAHRGANG 1982

HERAUSGEGEBEN IM AUFTRAG DER
GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

VON

B. FRANCK · K. HAFNER · H. MUSSO · H. PAULSEN · E. SCHMITZ
U. SCHÖLLKOPF · K. SCHREIBER · H. A. STAAB · TH. WIELAND

REDAKTION: H. ZAHN
mit W. JUNG und R. TEMME



D-6940 WEINHEIM

1982
HEFT 12

Eine einfache Synthese von α -Styrylenolethern und Arylacet- aldehyden aus Benzylalkoholen

Heinz Langhals^{*a}, Marc Julia^b und Daniel Uguen^b

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg^a,
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg i. Br.

Ecole Normale Supérieure, Laboratoire de Chimie^b,
24, rue l'homond, 75231 Paris Cedex 05

Eingegangen am 16. August 1982

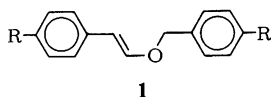
Die Umsetzung von Benzylalkohol in Dimethylsulfoxid mit Kaliumhydroxid unter Bildung von (*E*)- β -(Benzyloxy)styrol (**1a**) wird beschrieben. Für diese Reaktion wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der durch Isotopenmarkierung und Einsatz von Zwischenstufen belegt wird. Die Reaktion wird zu einer präparativen Methode für die Homologisierung aromatischer Aldehyde zu Aryl-acetaldehyden bzw. ihren Enolethern ausgebaut.

An Uncomplicated Synthesis of α -Styrylenol Ethers and Arylactaldehydes from Benzyl Alcohols

The reaction of benzyl alcohol with potassium hydroxide in dimethyl sulfoxide yielding (*E*)- β -(benzyloxy)styrene is described. The mechanism proposed for this reaction was studied by isotope labelling and by introduction of probable intermediates. The reaction is generalized as a preparative method for the synthesis of either arylactaldehydes or their enol ethers from aromatic aldehydes.

Enolether von substituierten Phenylacetaldehyden sind im allgemeinen schwer zugänglich, haben jedoch Bedeutung als Vorstufen für die Synthese von Arylethylaminen und verschiedenen Heterocyclen¹⁾. In der vorliegenden Arbeit wird eine neue, sehr einfach auszuführende Synthese für diese Verbindungsklasse vorgestellt.

In anderem Zusammenhang²⁾ wurde gefunden, daß sich bei der Umsetzung von Benzylalkohol mit Natriumhydrid und 4-Chlorpyridin in Dimethylsulfoxid (DMSO) neben dem erwarteten 4-(Benzyloxy)pyridin (*E*)- β -(Benzyloxy)styrol (**1a**) bildet³⁾.



	R
1a	H
b	OCH ₃
c	CH ₃
d	Cl

Es zeigte sich, daß Chlorpyridin für diese Reaktion nicht erforderlich ist, aber dafür Oxidationsmittel wie z. B. Luft, Nitrobenzol oder substituierte Pyridine. Unter geeigneten Reaktionsbedingungen und bei Anwesenheit von Katalysatoren können bei der Umsetzung von Natriumhydrid mit Benzylalkohol und DMSO (Methode A) Ausbeuten an **1a** bis zu 78% erzielt werden (Tab. 1).

Tab. 1. Katalysierungsversuch für die Bildung von **1a** nach Methode A

Reaktionszeit [d] ^{a)}	Katalysator	Zusatz ^{b)}	O ₂ ^{c)}	% Ausb. 1e)
60	—	—	+	5
5	Triethylamin	s	+	78
2	1,4-Diazabicyclo-[2.2.2]octan	s	+	38
5	Pyridin	s	+	58
3	Piperidin	s	+	40
3	Diisopropylamin	s	+	48
3	Triethylamin	k	+	8
2	Ethanol	k	+	14
3	<i>n</i> -Octanol	k	+	15
2	Triethylamin	s	—	< 0.1
1	Benzaldehyd ^{d)}	s	—	10
2	Nitrobenzol ^{f)}	s	—	32

a) Bei Raumtemperatur. — b) s = Stöchiometrische Mengen; k = katalytische Mengen (5%); Zusatz bezogen auf Benzylalkohol. — c) + = Luftzutritt durch Calciumchlorid-Trockenrohr; — = Schutzgas. — d) Über einen Argongasstrom langsam zugesetzt. — e) Rest: nicht umgesetzter Benzylalkohol. — f) Als Reaktionsprodukt konnte Anilin nach Runge nachgewiesen werden.

Bei Verwendung von Kaliumhydroxid als Base anstelle von Natriumhydrid (Methode B) kann die Ausbeute weiter gesteigert werden. Das Kaliumhydroxid darf sogar Wasser enthalten, es muß lediglich in fester Form vorliegen. Katalysatoren sind nicht erforderlich. Durch einfaches Einwirken von festem Kaliumhydroxid auf eine Lösung von Benzylalkohol in DMSO in Gegenwart von Luftsauerstoff erhält man nach 5tägiger Reaktionszeit bei 70°C 90% an **1a**. Nach dem oben beschriebenen Verfahren lassen sich auch substituierte Benzylalkohole umsetzen. *p*-Methoxy-, *p*-Methyl- und *p*-Chlorbenzylalkohol liefern Ausbeuten von 80, 66 und 56% der analogen Enolether **1b–d** (Tab. 2).

Tab. 2. Synthese der *p*-substituierten Benzylstyryle **1a–d** entsprechend Methode B

1	-styryl	% Ausb.	Schmp. [°C]	Summenformel (Mol masse)		Analyse		
						C	H	O
a	(<i>E</i>)- β -(Benzyloxy)-	92	44–44.5	C ₁₅ H ₁₄ O (210.3)	Ber. Gef.	85.68 85.45	6.71 6.61	7.61 7.81
b	(<i>E</i>)- <i>p</i> -Methoxy- β -(<i>p</i> -methoxybenzyloxy)-	80	120–121	C ₁₄ H ₁₈ O ₃ (270.4)	Ber. Gef.	75.53 75.30	6.71 6.64	17.76 17.62
c	(<i>E</i>)- <i>p</i> -Methyl- β -(<i>p</i> -methylbenzyloxy)-	66	104–105	C ₁₇ H ₁₈ O (238.4)	Ber. Gef.	85.67 84.41	7.61 7.53	6.71 6.95
d	(<i>E</i>)- <i>p</i> -Chlor- β -(<i>p</i> -chlorbenzyloxy)-	56	124–125	C ₁₅ H ₁₂ Cl ₂ O (279.2)	Ber. ^{a)} Gef. ^{a)}	64.54 64.33	4.33 4.44	5.73 5.87

a) Ber. Cl 25.46, Gef. Cl 25.50.

Die Umsetzung von Benzylalkoholen zu **1** stellt ein wertvolles Syntheseverfahren dar, da sofort stabile Derivate der polymerisationsfreudigen und oxidationsempfindlichen

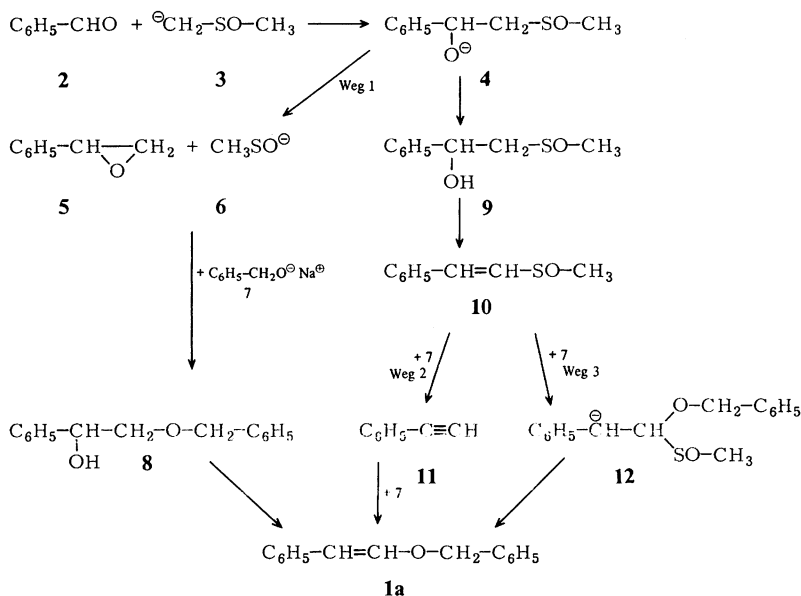
Arylactaldehyde entstehen, die gegebenenfalls sehr leicht (z. B. in situ) in die entsprechenden Aldehyde übergeführt werden können.

Mechanismus der Enolethersynthese

Die Reaktion von Benzylalkohol unter basischen und oxidierenden Bedingungen läßt an eine Schlüsselrolle von Benzaldehyd als Zwischenstufe denken^{10,15}. Es entseht jedoch bei Ersatz des Benzylalkohols durch ein äquimolare Gemisch von Benzylalkohol und Benzaldehyd (bei Abwesenheit von Oxidationsmitteln) nicht **1a**, sondern Benzoesäure und weiterer Benzylalkohol. Der Benzaldehyd ist wahrscheinlich über die Cannizzaro-Reaktion verbraucht worden. Setzt man Benzaldehyd jedoch langsam über einen Inertgasstrom der Reaktionslösung zu, so entstehen ca. 10% an **1a**. Dieses experimentelle Ergebnis wird wie folgt interpretiert: Die Reaktion von Benzaldehyd zu **1a** ist wahrscheinlich 1. Ordnung in Bezug auf Benzaldehyd, die Cannizzaro-Reaktion bekanntlich⁴ 2. Ordnung. Bei hohen Konzentrationen an Benzaldehyd läuft daher nahezu vollständig die Cannizzaro-Reaktion ab, während niedrige Stationärkonzentrationen die Bildung von **1a** begünstigen.

1a besitzt ein Kohlenstoffatom mehr als zwei Einheiten Benzylalkohol. Dieses zusätzliche C-Atom wird vom Lösungsmittel DMSO geliefert, wie die Synthese von **1a** in Gegenwart von [D₆]DMSO und ¹³C-abgereichertem DMSO zeigt³. NMR-spektroskopisch läßt sich der Isotopeneinbau eindeutig beweisen. Für die weitere Reaktion wird daher angenommen, daß der Benzaldehyd (**2**), der durch Oxidation von Benzylalkohol entsteht, mit dem Anion des DMSO zu **4** kondensiert. Reaktionen dieser Art sind durch Arbeiten von Corey und Mitarb.³ bekannt geworden. Für die weitere Umsetzung von **4** zu **1a** sind die folgenden Reaktionswege denkbar (Schema 1).

Schema 1. Reaktionsmechanismen für die Bildung von **1**



1. Bildung des Epoxids **5** von Styrol und anschließend nucleophile Ringöffnung zu **8** und Dehydratisierung zu **1a**. – Versuche, **5** in die Reaktion (bei Anwesenheit von Oxidationsmitteln) einzuschleusen, ergaben auch bei hoher Verdünnung von **5** nur polymere Produkte. Die Bildung von **1a** konnte nicht einmal in Spuren nachgewiesen werden. Außerdem ist die regioselective Ringöffnung von **5** und die Dehydratisierung von **8** nicht sehr wahrscheinlich.

2. Bildung von **9**, das analog der von *Russell* und Mitarb.⁶⁾ beschriebenen Systeme Wasser unter Bildung von **10** eliminiert. **10** könnte unter β -Eliminierung **11** bilden, das bekanntlich⁷⁾ sehr leicht Alkohole unter basischen Bedingungen addieren kann. Diese Additionen führen allerdings zu (*Z*)-Vinylethern⁸⁾. Versuche, Phenylacetylen in die Reaktion einzuschleusen, ergaben jedoch nicht **1a**, sondern ausschließlich polymere Verbindungen.

3. Nucleophiler Angriff von **7** an **10** α -ständig zur Sulfoxid-Gruppe unter Bildung von **12** (der β -Angriff ist reversibel und führt nicht zur Produktbildung) und Abspaltung eines CH_3SO^- -Anions zu **1** (analog zu nucleophilen Substitutionen an Vinylhalogeniden⁹⁾). Authentische Methyl(styryl)sulfoxide *Z*-**10** und *E*-**10** wurden durch Oxidation¹⁶⁾ der entsprechenden Sulfide¹⁷⁾ synthetisiert. Kondensation von Benzaldehyd mit Dimethylsulfoxid (tBuOK) nach Lit.¹⁰⁾ ergab reines (*E*)-Methyl(styryl)sulfoxid (NMR). Das (*E*)-Sulfoxid wurde durch Einwirkung von Natriumbenzylalkoholat (**7**) in Dimethylsulfoxid unter Luftausschluß in (*E*)-Benzyl(styryl)ether umgesetzt (62%). Das (*Z*)-Sulfoxid ergab unter denselben Bedingungen eine Mischung (67%) von (*E*)- und (*Z*)-Benzyl(styryl)ether (30 bzw. 70%).

Aufgrund der experimentellen Ergebnisse halten wir den dritten Reaktionsweg unter den angegebenen Reaktionsbedingungen für den wahrscheinlichsten. Es liegt eine Substitution eines Sulfenylrestes nach einem Additions-Eliminierungsmechanismus vor.

Auf der Basis des hier beschriebenen Reaktionsmechanismus sind Versuche mit Styrylsulfonen durchgeführt worden, die ein neues Verfahren zur Homologisierung von Benzaldehyden zu Enolethern des Phenylacetaldehyds ergeben haben¹¹⁾.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders vermerkt, unter getrocknetem Argon ausgeführt. – Die NMR-Spektren wurden mit einem Varian-A 60- und einem Bruker-WH-90-Spektrometer mit TMS als internem Standard aufgenommen. – UV-Spektren wurden mit einem Beckman-DK-2-A-Spektrometer und IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-257-Spektrometer registriert.

DMSO wurde zur Trocknung mit Calciumhydrid gekocht und i. Vak. unter Schutzgas destilliert. Die weiteren verwendeten Substanzen wurden – soweit nicht käuflich zu erhalten – nach Literaturvorschriften synthetisiert.

(*E*)- β -(Benzyloxy)styrol (**1a**). – *Methode A*: 15 g (312 mmol) 50proz. Natriumhydrid-Dispersion wurden durch dreimaliges Waschen mit Petrolether vom Öl befreit, bei Raumtemp. in 150 ml absol. DMSO suspendiert und tropfenweise unter Rühren mit 27.5 g (254 mmol) Benzylalkohol und 27.5 g (272 mmol) Triethylamin versetzt. Unter Luftzutritt durch ein Calciumchlorid-Trockenrohr wurde die Lösung 5 d bei Raumtemp. gerührt. Sie wurde anschließend mit Eis hydrolysiert und mit Ether ausgeschüttelt. Die Etherphase wurde mit 500 ml eiskalter 1.5 N Salzsäure ausgeschüttelt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde i. Vak. abdestilliert und

der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert; Ausb. 20.8 g (78%) farblose Kristalle mit Schmp. 44–44.5 °C. – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.30$ (m, 5H), 7.15 (m, 5H), 6.98 (d, 1H), 5.87 (d, 1H), $J_{\text{AB}} = 13$ Hz. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 155.5$ (d), 196.2 (d), 120.6 (t), 185.2 (s), 184.7 (s), Multi-plett von $\delta = 173$ –178. Die in Klammern angegebenen Multiplizitäten beziehen sich auf das Off-Resonance-Spektrum. – IR (KBr): 1634 s, 1612 w ($-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-$), 1950, 1870, 1810, 1740 w (Ar), 1155 s (C–O), 935 ($-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-$) cm^{-1} . – MS (70 eV): m/e (%) = 28 (13.2), 39 (6.6), 51 (4.6), 65 (14.2), 77 (4.6), 91 (100.0), 103 (6.6), 105 (5.0), 118 (5.1), 181 (8.8), 210 (39.6), 211 (7.5). – $M + 1$: aus $\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ Ber. $\geq 16.5\%$ Gef. 18.9%.

2,4-Dinitrophenylhydrazon aus saurer Lösung: Schmp. 121 °C (Lit.¹²) 122 °C) aus Ethanol. Misch.-Schmp. mit dem 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Phenylacetaldehyds: 121 °C.

Methode B: 5.5 g (51 mmol) Benzylalkohol wurden zu einer Mischung von 9 g (136 mmol) 85proz. pulverisiertem Kaliumhydroxid und 30 ml (423 mmol) DMSO gegeben und bei 70 °C 5 d unter Feuchtigkeitsausschluß und Luftzutritt gerührt. Nach dem Erkalten wurde mit Eis hydrolysiert und die Lösung in ca. 200 ml Eis/Wasser gegossen. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt, mit 1 l Wasser gewaschen und anschließend über Calciumchlorid getrocknet; Ausb. 4.9 g (92%) farblose Kristalle.

Umsetzung von substituierten Benzylalkoholen nach Methode B zu den (Benzyloxy)styrolen 1b–d: Die Daten der *p*-substituierten (Benzyloxy)styrole **1b–d** sind in Tab. 2 aufgeführt. *p*-Nitro- und *p*-Aminobenzylalkohol ergaben unter den Reaktionsbedingungen Zersetzungsprodukte. *o*-Hydroxybenzylalkohol wurde zu Salicylsäure (57%) oxidiert und α -Phenylethanol zu Benzoesäure (28%). Di-*n*-butylsulfoxid reagierte unter den Reaktionsbedingungen nicht.

Umsetzung von Benzylalkohol nach Methode B in Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT): Gleiche molare Mengen Benzylalkohol und DMSO wurden nach Methode B in HMPT (*Vorsicht!*) als Lösungsmittel umgesetzt und ergaben **1a** mit einer Ausb. von 49%.

Bestimmung des Sauerstoffverbrauchs bei der Bildung von 1a nach Methode A: Untersucht wurde ein Ansatz nach Methode A mit 5.5 g (62 mmol) Benzylalkohol. An die Apparatur wurde eine mit reinem Sauerstoff gefüllte Gasbürette angeschlossen. Nach 4 d waren 170 ml (28%) Sauerstoff aufgenommen worden.

Isotopenmarkierungsversuche:

A) Synthese von **1a** nach Methode B unter Zusatz äquimolarer Mengen [D_6]DMSO bezogen auf Benzylalkohol. Ausb. nach 17 d bei Raumtemp.: 69% teilweise deuteriertes **1**. $^1\text{H-NMR}$: überwiegend (42%) Deuterierung am Enolat-C-Atom. Die anderen C-Atome der Seitenkette sind schwach deuteriert (6–10%).

B) Synthese von **1a** nach Vorschrift B unter Zusatz äquimolarer Mengen [$^2\text{H}_6, ^{12}\text{C}_2$]DMSO. Ausb. an teilweise deuteriertem Produkt nach 15 d bei 70 °C: 87%. – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): analog **1**. Das Signal bei $\delta = 196.2$ fehlt.

Basizität von festem KOH in DMSO: 10 g pulverisiertes Kaliumhydroxid wurden 2 h mit 100 ml DMSO gerührt und anschließend 2 d bei 25 °C stehengelassen. Zur Bestimmung des Gesamtalkaligehaltes wurde die überstehende Lösung mit dest. Wasser verdünnt und mit 0.01 N Schwefelsäure gegen Methylrot titriert: Alkalikonzentrationen in DMSO: 1.4 mmol/l.

Die Konzentration an freier Corey-Base wurde durch Titration mit Formanilid¹¹) gegen Triphenylmethan bestimmt: 0.38 mmol/l. Die Werte sind unabhängig vom Zusatz geringer Mengen Wasser. Sie ermöglichen eine Abschätzung der Basizität von festem KOH in DMSO unter Vernachlässigung der Aktivitätskoeffizienten der beteiligten Ionen. Für die Gleichung



wurde ein pK_a -Wert von ca. 27 abgeschätzt. Jolly¹⁴⁾ berechnete für wäßrige Lösungen aus thermodynamischen Daten einen Wert von 31.

(Z)-Methyl(styryl)sulfoxid: Die Oxidation von *(Z)-Methyl(styryl)thioether*¹⁷⁾ mit Natriummetaperiodat in Methanol analog dem Verfahren von Mikolajczyk¹⁶⁾ lieferte das Rohprodukt in 90proz. Ausb. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Methylendichlorid wurde mit einer Ausb. von 60% eine halb feste Kristallmasse erhalten (Schmp. 25 – 28 °C), die dünnschichtchromatographisch einheitlich war und im ¹H-NMR- und Massenspektrum den Literaturangaben^{16,17)} entsprach.

(E)-Methyl(styryl)sulfoxid: Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgte analog zum *(Z)*-Isomeren. Zweifache Kristallisation aus Ether/Hexan lieferte farblose Kristalle mit Schmp. 65 °C (Lit.¹⁶⁾ 64 – 65 °C). Das ¹H-NMR- und Massenspektrum entsprach den Literaturangaben^{10,16)}.

*(E)-Methyl(styryl)sulfoxid durch Kondensation von Benzaldehyd mit DMSO*¹⁰⁾: 5.3 g (50 mmol) Benzaldehyd und 5.0 g (44.6 mmol) Kalium-*tert*-butylat wurden in 100 ml absol. DMSO 80 min auf 60 – 65 °C erwärmt. Nach dem Erkalten der Lösung wurde mit 800 ml Wasser versetzt und dreimal mit je 100 ml Methylendichlorid extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, mit Kaliumcarbonat getrocknet, über eine kurze Säule mit Kieselgel filtriert und eingedampft. Es werden 4.3 g eines öligen, orangegelben Rückstandes erhalten, der nach seinem ¹H-NMR-Spektrum im wesentlichen aus *(E)-Methyl(styryl)sulfoxid* bestand. Destillation lieferte 2.8 g (34%) eines farblosen Öls, das beim Abkühlen kristallisierte. Weitere Reinigung kann durch Umkristallisation aus Ether/Pentan erfolgen.

Einwirkung von Natriumbenzylalkoholat auf Phenylacetylen in DMSO: Die Behandlung von Phenylacetylen mit Natriumbenzylalkoholat und Benzylalkohol in DMSO entsprechend Lit.¹⁸⁾ lieferte kein Additionsprodukt. Das Phenylacetylen konnte in Ausb. von 92 – 96% zurückgewonnen werden.

Umsetzung der Methyl(styryl)sulfoxide mit Natriumbenzylalkoholat in DMSO. – Allgemeine Arbeitsvorschrift: Bei 25 °C wurden 10 ml einer 1 M Lösung des betreffenden Methyl(styryl)sulfoxids in absol. DMSO und 10 ml einer 1 M Lösung von Natriumbenzylalkoholat, dargestellt aus Natriumhydrid und Benzylalkohol in absol. DMSO, zusammengegeben und unter N₂ 3 d gerührt. Die braune Reaktionslösung wurde auf 200 ml eiskalte gesättigte NaCl-Lösung gegossen, mit Methylendichlorid extrahiert und die Methylendichloridphase nach dem Trocknen mit Kaliumcarbonat i. Vak. eingeeengt.

a) *Umsetzung von (E)-Methyl(styryl)sulfoxid*: Das Reaktionsprodukt *(E)- β -(Benzyloxy)styrol (1a)* wurde aus Ether/Hexan umkristallisiert; Ausb. 1.3 g (62%); Schmp. 40 – 41 °C, Misch.-Schmp. mit einer authentischen Probe: 40 – 41 °C.

b) *Umsetzung von (Z)-Methyl(styryl)sulfoxid*: Ausb. 1.96 g eines Öls, das mit Hilfe von präparativer Schichtchromatographie (Methylendichlorid) in die folgenden zwei Fraktionen getrennt wurde:

1) 924 mg (44%) farbloses Öl. Im ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃) waren außer den Signalen des *(E)- β -(Benzyloxy)styrols (1a)* noch zusätzliche bei $\delta = 4.88$ (s), 5.52 (d) und 6.2 (d), $J_{AB} = 7$ Hz, vorhanden, die dem *(Z)- β -(Benzyloxy)styrol* zugeschrieben wurden. Aus der Integration wurde auf einen Gehalt von 70% des *(Z)*-Isomeren geschlossen. – In Perchlorsäure-Lösung wurde aus dem Gemisch in 82proz. Ausb. das 2,4-Dinitrophenylhydrazon des Phenylacetaldehyds mit Schmp. 121 °C (Lit.¹²⁾ 121 °C) erhalten, das mit einer authentischen Probe keine Schmelzpunktdepression zeigte.

2) 140 mg farbloses Öl, dem durch Vergleich des ¹H-NMR- und Massenspektrums die Struktur des *(E)-Methyl(styryl)thioethers* zugeschrieben wurde (s. oben).

- 1) *H. G. Boit*, Ergebnisse der Alkaloid-Chemie, 1960, Akademie Verlag, Berlin 1961.
- 2) *M. Julia, H. Langhals, B. Mansour, D. Mansuy und D. Mattei*, Tetrahedron Lett. **1976**, 3439.
- 3) *H. Langhals, M. Julia und D. Mansuy*, Tetrahedron Lett. **1976**, 3519.
- 4) *A. Eitel und G. Lock*, Monatsh. Chem. **72**, 392 (1939).
- 5) *M. Chaykovsky und E. J. Corey*, J. Org. Chem. **28**, 254 (1963).
- 6) *G. A. Russell, E. L. Janzen, H. D. Becker und F. J. Imentonski*, J. Am. Chem. Soc. **84**, 2652 (1962).
- 7) *W. Reppe*, Liebigs Ann. Chem. **601**, 81 (1957).
- 8) *R. A. Paul, G. Roy, M. Fluchaire und G. Collardeau*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1950**, 121.
- 9) *Z. Rappoport*, Adv. Phys. Org. Chem. **7**, 1 (1969).
- 10) *G. A. Russel, E. Sabronin und G. J. Mikol*, J. Org. Chem. **31**, 2854 (1966).
- 11) *M. Julia, A. Righini und D. Uguen*, J. Chem. Soc., Perkin Trans 1, **1978**, 1696.
- 12) *N. R. Campbell*, Analyst. **61**, 391 (1936).
- 13) *E. J. Corey und M. Chaykovsky*, J. Am. Chem. Soc. **87**, 1345 (1965).
- 14) *W. L. Jolly*, J. Chem. Educ. **44**, 304 (1967).
- 15) *Nachr. Chem. Tech.* **12**, 151 (1964).
- 16) *M. Mikolajczyk, S. Grzejszczak und A. Zatorski*, J. Org. Chem. **40**, 1979 (1975).
- 17) *W. E. Truce und J. A. Simms*, J. Am. Chem. Soc. **78**, 2756 (1956).
- 18) *J. E. Baldwin und E. Walker*, J. Org. Chem. **31**, 3985 (1966).

[126/82]