

Zum Verhalten von Ketenen gegenüber P—N-Yliden
Reaktionen mit Phosphororganischen Verbindungen,
39. Mitt.¹

Von

Josef Schweng und Erich Zbiral

Organisch-Chemisches Institut, Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 6. Oktober 1975)

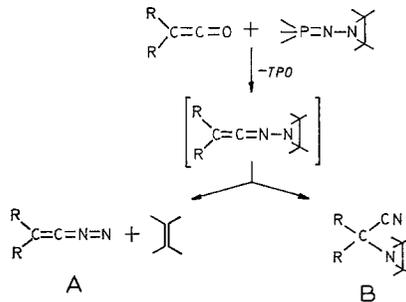
Reaction of Various Ketenes with P—N-Ylides

1,3-Skeletal rearrangement of N-substituted ketimines via a possible intimate ion pair is discussed. $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}=\text{C}=\text{O}$ (**1**) reacts with N-(aziridinyl)-triphenylphosphinimine (**2**) to give N-(1-aziridinyl)-2-trimethylsilylketen-1-imines (**3**). The compounds **3 b, c** are thermally labile and do not undergo 1,3-rearrangement but a retro-ene type reaction to yield $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CN}$ and 2,3-diphenyl-2*H*-azirine (**4**). Diphenylketene (**5**) reacts with N-(N',N'-dialkylamino)-triphenylphosphinimines (**6**) to yield α -(N-disubstituted-amino)-nitriles (**7**). α,α -Dimethyl- α -(triphenylphosphinimino)-acetonitrile (**9**) reacts with (**5**) at room temperature to form α,α -dimethyl- α -(2',2'-diphenylketen-1'-imino)-acetonitrile (**10**) which rearranges at 80° to dimethyl diphenylsuccinonitrile (**11**). The reaction of **5** with 7-(triphenylphosphinimino)-7-azabicyclo[4.1.0]heptane (**12**) gives tetraphenylsuccinonitrile **13** and 7-(7-azabicyclo[4.1.0]heptane)- α,α -diphenylacetonitrile (**14**). Finally the synthesis of N-acylketenimines (**16**) from (**5**) and acyltriphenylphosphinimines (**15**) is reported.

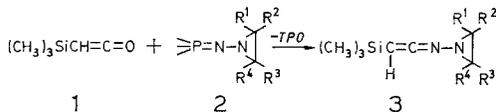
In einer kürzlich erschienenen Arbeit² berichteten wir über eine bemerkenswerte Umlagerungsreaktion, die bei der Umsetzung von sich von N-Aminoaziridinen³ ableitenden P—N-Yliden mit Ketenen beobachtet werden kann. Nicht der ursprünglich anvisierte cheletrope Zerfall⁴ des postulierten Zwischenproduktes, des entsprechenden Ketenimines, in ein Diazoolefin **A** trat ein, sondern es kommt unter Gerüstumgruppierung zur Bildung eines (N-Aziridin-1-yl)carbonsäurenitrils **B**.

Diese Reaktion ist formal als eine 1,3-Umlagerung zu betrachten, obgleich das tatsächliche Auftreten einer Keteniminvorstufe noch nicht als erwiesen betrachtet werden konnte.

In der vorliegenden Arbeit sollen nicht nur Beispiele mit Evidenzcharakter für dieses Zwischenprodukt vorgestellt werden, sondern es soll auch gezeigt werden, daß eben diese 1,3-Umlagerungsreaktion weit allgemeineren Charakter aufweist, als ursprünglich angenommen wurde, daß es sich somit um Verhaltensweisen von Ketenimininen⁵ handelt, die bisher fast noch keine Beachtung gefunden hat!



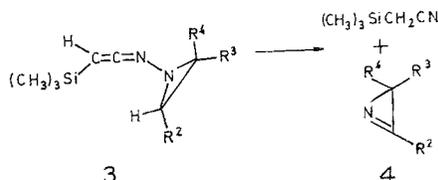
Zunächst setzten wir das Trimethylsilylketen⁶ **1** mit einigen N-(1-Aziridinyl)-triphenylphosphinimininen³ (**2**) in der Erwartung um, daß dabei in den zu erwartenden Keteniminderivaten (**3**) das Si auf Grund seiner speziellen valenzchemischen Eigenschaften⁷ einen stabilisierenden Einfluß auf das kumulierte Doppelbindungssystem ausübt. Wir konnten in der Tat auf Grund des IR-Spektrums (1980 cm^{-1}) das Vorliegen dieses Bindungssystem nachweisen.



3	R ¹	R ²	R ³	R ⁴
3a	H	ph	H	H
3b	H	ph	ph	H
3c	H	ph	H	ph
3d	H		H	H

Die (ungefähren) Halbwertszeiten für den Zerfall bei Raumtemperatur vermitteln einen Einblick in die Lebensdauer solcher Strukturen. Bemerkenswert ist hier die bedeutende Diskrepanz zwischen den beiden Isomeren **3 b** und **3 c** (s. exper. Teil).

Als weiteres interessantes Faktum ist hervorzuheben, daß der beobachtete Zerfall nicht analog zu dem früher beobachteten erfolgt, sondern es kommt hier — offensichtlich auf Grund des vorliegenden $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Substituenten — eine valenzchemische Alternative zum Tragen, eine als Retro-En-Reaktion⁸ zu klassifizierenden Zerfallsreaktion in $(\text{CH}_3)_3\text{SiCH}_2\text{CN}$ und das entsprechende Azirin 4.



Im übrigen stellt die unter Erhitzen auf 120° erfolgende Präparation von **1** aus $(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{COC}_2\text{H}_5$ ⁶ ebenso eine solche Reaktion dar, wie auch das Gegenstück dazu — die En-Reaktion — bei Substraten mit $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Substituenten⁹ leichter abläuft als bei Si-freien Verbindungen.

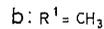
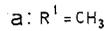
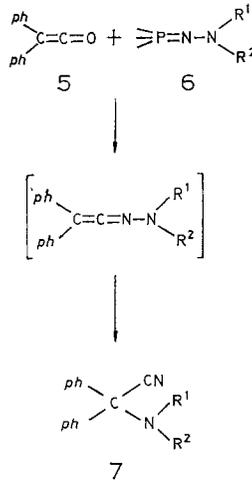
Auf Grund dieses Befundes und der Tatsache, daß die valenzchemische Besonderheit eines aziridinyl-substituierten Ketenimines gar nicht in Richtung eines cheletropen Zerfalls geht, modifizierten wir unser Untersuchungsprogramm dahingehend, daß wir zunächst an Stelle des Dreiering-strukturelements eine disubstituierte Aminogruppe setzten und in weiterer Folge dann an Stelle des terminalen Stickstoffs bestimmte Kohlenstoffgerüste in der Erwartung, daß auch dann 1,3-Umlagerungen analog zu dem eingangs präsentierten Schema zustandekommen. Daß dies tatsächlich zutrifft, sollen nachstehende Befunde unterstreichen.

Die aus den entsprechenden 1,1-disubstituierten Hydrazinen $\text{R}^1\text{R}^2\text{NNH}_2$ präparierten P—N-Ylide¹⁰ (**6**) konnten mit Diphenylketen (**5**) ohne Schwierigkeit zu den (N-disubstituierten) Amino-carbonsäurenitrilen **7** umgesetzt werden, wobei zweifellos wieder eine Keteninzwischenstufe vorgelagert ist.

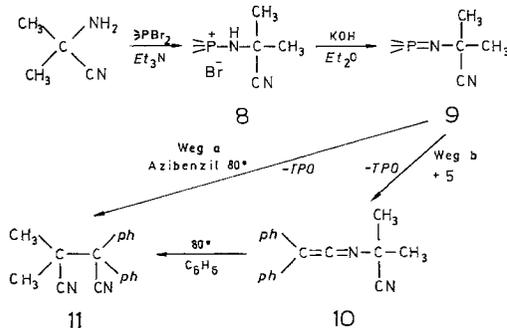
Wir neigen heute sehr zu der Ansicht, daß diese 1,3-Umlagerung über ein intermediäres Radikalpaar abläuft — wofür noch einige Indizien weiter unten anzuführen sein werden —, daß für ihre nähere Betrachtung somit der Formalismus der Wittig-Umlagerung¹¹ assoziiert werden kann. In unserer oben zitierten Arbeit² werteten wir noch die Tatsache, daß der Aziridinylrest intakt wandert, als Kriterium gegen das Auftreten eines Radikalpaares. Inzwischen erschienene Untersuchungen über die Stabilität von N-Aziridinylradikalen¹² zeigen

aber, daß diesen eine unerwartet hohe Lebensdauer zuzusprechen ist.

Schließlich stellten wir gemäß dem oben angegebenen Konzept aus dem Aminoisobutyronitril $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})\text{NH}_2$ das dazugehörige Phosphoniumsalz¹³ **8** dar und daraus das entsprechende P—N-Ylid **9**,

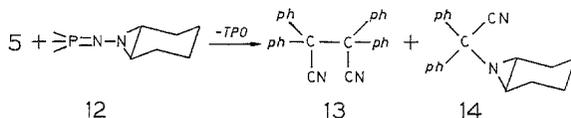


welches mit Diphenylketen (**5**) zur Umsetzung gebracht wurde. Das entsprechende Ketenimin **10** ließ sich als eine bei Raumtemperatur instabile Verbindung isolieren. Analoge Verbindungen wurden übrigens schon im Rahmen einer anderen Problemstellung anderorts beschrieben.



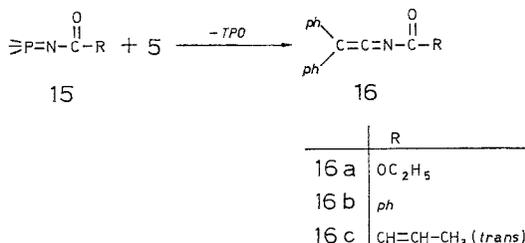
ben¹⁴. Beim Erhitzen von **9** mit Azibenzil bzw. von **10** in Benzol vollzieht sich schließlich die erwartete Umlagerung in das Bernsteinsäuredinitrilderivat **11**.

Bei der Umsetzung von N-(7-Azabicyclo[4.1.0]heptan-7-yl)-triphenylphosphininim (12) mit Diphenylketen **5** erhält man das Tetraphenylbernsteinsäuredinitril **13** und 7-(7-Azabicyclo[4.1.0]heptan)- α,α -diphenylacetonitril (**14**).



Die Verbindung **13** entsteht auch aus den früher beschriebenen Aziridin-1-carbonitrilen² beim Erhitzen auf 120°. Dies weist darauf hin, daß die zunächst ungleichen Partner des primär gebildeten Radikalpaares¹⁴ kinetisch unabhängige Partner werden, von denen dann die Diphenylcyanmethyldradikale rekombinieren können.

Jüngst erschien eine interessante Arbeit¹⁵, die dem Thema der 1,3-Umlagerung von Keteniminderivaten gewidmet war, mit stereochemischem Hintergrund, exemplifiziert am Beispiel des (*S*)-(—)-N-(1-Phenäthyl)-diphenylketenimins, das dann bei 60° in (*S*)-(—)-2,2,3-Triphenylbutyronitril umgelagert wurde. Aus der Tatsache, daß dabei die optische Reinheit im Endprodukt auf 52% (CCl₄) bzw. 31% (CH₃CN) absinkt, kann der Schluß gezogen werden, daß — genau so wie das *Schöllkopf*¹⁶ eingehend bei der *Wittig*-Umlagerung gezeigt hat — eine über ein Radikalpaar ablaufende Gerüstumlagerung vorliegt. Dieser Schluß erfährt eine weitere Stütze durch die Überlegung, daß die durch die lineare Struktur des Ketenimins vorgegebenen geometrischen Restriktionen einen konzentrierten Reaktionsweg mit großer Wahrscheinlichkeit ausschließen¹⁷.



Die bisher besprochenen Ergebnisse regten dazu an, auch Phosphinimine des Typs (*ph*)₃P=NCOR (**15**), die sonst als äußerst träge¹⁸ gelten,

zunächst einmal auf ihr Verhalten gegenüber Ketenen zu testen, um — im positiven Fall — daran anschließend Hinweise auf das Verhalten der bislang noch unbekanntenen N-Acylyketenimine (**16**) bei thermischer Belastung zu erhalten.

Zum Ersten ist zu bemerken, daß die Reaktion, wie aus der Tabelle zu entnehmen ist, unschwer durchführbar ist. Die N-Acylyketenimine **16 a—c** konnten in Substanz noch nicht rein gefaßt werden, das Vorliegen in Lösung ist jedoch eindeutig aus den IR-Spektren zu entnehmen (vgl. exper. Teil).

Im großen und ganzen dürften diese Verbindungen bei thermischer Belastung einer analogen Umlagerung unterliegen. Daneben entstehen, wie aus dem Studium der hochauflösenden *MS* hervorgeht, offensichtlich in untergeordneter Menge auch noch andere Produkte. Detailliertere Angaben über ihre Natur sind zur Zeit noch nicht möglich.

Für die Unterstützung unserer Arbeiten sei der CIBA-Geigy AG, Basel, gedankt.

Der Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung förderte diese Arbeit im Rahmen des Projektes Nr. 2093/1974.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte wurden auf dem *Kofler*-Apparat bestimmt; sie sind nicht korrigiert. Die Aufnahmen der NMR-Spektren erfolgten mit einem Varian-Spektrometer A-60. Als Lösungsmittel wurde, wenn nicht anders angegeben, CDCl_3 verwendet. Die Aufnahmen der IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Infracord 237 durchgeführt. Die Massenspektren wurden mittels eines Varian-CH-7-Gerätes gemessen. Die Chromatographie wurde auf Stufensäulen mit Kieselgel (0,05—0,2 mm, Fa. Merck) durchgeführt. Die Trennung wurde mittels *DC* auf Kieselgel HF₂₅₄ (Fa. Merck) verfolgt. Zum Sichtbarmachen wurde UV-Licht benützt.

Die Darstellung von Trimethylsilylyketen⁶ (**1**) erfolgte entsprechend der Literatur aus Trimethylsilylethoxyacetylen (Fraktion mit Sdp. 81—82° wurde verwendet), von Diphenylketen **5** nach Lit.¹⁹.

Darstellung der Phosphinimine 2 a—2 d, 12²⁰

Zur Darstellung der P—N-Ylide werden 2,0 g des jeweiligen (Aziridin-1-ylamino)triphenylphosphoniumbromids mit 15 ml Benzol überschichtet und nach Zugabe von 10 ml 10proz. Na_2CO_3 -Lösung bei Raumtemp. solange gerührt, bis der Großteil des Phosphoniumsalzes in das benzollösliche Ylid umgewandelt wurde (etwa 10 Min.). Die Benzolphase wurde mit Na_2SO_4 getrocknet, das Benzol im Vak. abgedampft und entfernt. Der ölige Rückstand wurde sogleich zur Umsetzung verwendet.

Umsetzung von 2 a—2 d mit 1

Die Lösung der Phosphinimine **2 a—2 d** in absol. CH_2Cl_2 (etwa 10 ml/mMol) wurde mit einer Lösung der äquivalenten Menge von **1** in CH_2Cl_2

(etwa 10 ml/mMol) versetzt. Unmittelbar danach wurde der Reaktionsverlauf IR-spektroskopisch verfolgt.

N-(2-Phenyl-1-aziridinyl)-trimethylsilylketenimin (**3 a**)

IR: 1970 cm^{-1} , $\tau_{1/2} = 0,25$ h.

N-(*cis*-2,3-Diphenyl-1-aziridinyl)-trimethylsilylketenimin (**3 b**)

IR: 1980 cm^{-1} , $\tau_{1/2} = 0,10$ h.

N-(*trans*-2,3-Diphenyl-1-aziridinyl)-trimethylsilylketenimin (**3 c**)

IR: 1975 cm^{-1} , $\tau_{1/2} = 24$ h.

exo-(1a,2,7,7a-Tetrahydro-2,7-methano-naphtho[2,3-*b*]azirin-1-yl)-2-trimethylsilylketen-1-imin (**3 d**)

IR: 1980 cm^{-1} , $\tau_{1/2} = 0,25$ h.

Die Halbwertszeiten $\tau_{1/2}$ der in Lösung langsam zerfallenden Substanzen **3 a**—**3 d** wurden durch eine Serie von Messungen der Intensität der Keteneniminbande abgeschätzt.

Zerfall der Verbindungen **3 b**, **3 c** in Trimethylsilylacetonitril²¹ und 2,3-Diphenyl-2H-azirin (**4**)

Sobald bei **3 b**, **3 c** die Keteneniminbande nicht mehr sichtbar ist, wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand durch Chromatographie (CH_2Cl_2) aufgetrennt.

Ausbeute an 2,3-Diphenyl-2H-azirin²² (**4**) 70% bei **3 b**, 25% bei **3 c**. NMR-, MS²³-, IR-Daten und Analysenwerte stimmen mit den in der Literatur publizierten Werten überein.

Umsetzung von **6 a**, **b** mit **5** zu **7 a**, **b**

Zu 2 mMol der Phosphinimine **6 a** und **6 b** in 15 ml absol. CH_2Cl_2 werden langsam 2 mMol Diphenylketen, gelöst in 10 ml absol. CH_2Cl_2 , zugesetzt. Nach 1 Stde. wird im Vak. das Lösungsmittel abgezogen und der ölige Rückstand durch Säulenchromatographie aufgetrennt.

7 a, Dimethylamino- α , α -diphenylacetonitril, Ausb. 25%²⁶.

NMR (CDCl_3): 2,25 (s, 6 H), 7,2—7,8 (m, 10 H) ppm.

MS: $m/e = 236, 209, 192$ (100%), 165.

7 b, (Methylanilino)- α , α -diphenylacetonitril, Ausb. 30%

NMR (CDCl_3): 2,95 (s, 3 H), 7,0—8,0 ppm (m, 15 H).

MS: $m/e = 298, 271, 192, 165, 77$ (100%).

Darstellung von α , α -Dimethyl- α -(diphenylketeniminino)-acetonitril (**10**) und 2,2-Dimethyl-3,3-diphenyl-bernsteinsäuredinitril (**11**):

(α -Cyan- α -methyl- α thylamino)-triphenylphosphoniumbromid (**8**)

Aus 5 g 2-Amino-isobutyronitril erhält man mit $(ph)_3\text{PBr}_2$ ¹³ 10 g (40% Ausb.) **8**.

NMR (CDCl₃): 1,78 (s, 6 H), 7,45—8,45 (m, 15 H), 8,6 ppm (d, $J = 6,5$ Hz, 1 H, D₂O austauschbar).

Schmp. 180—185° (CH₂Cl₂/CH₃COOC₂H₅).

C₂₂H₂₂N₂BrP. Ber. C 62,13, H 5,21, N 6,58, Br 18,79.

Gef. C 61,62, H 5,02, N 6,99, Br 18,75.

Die Umwandlung von **8** in **9** erfolgte analog Lit.¹⁵ durch Deprotonierung mit KOH-Plättchen in absol. Äther bei 24 Stdn. Rührdauer. Das nach Filtration und Entfernung des Äthers zurückbleibende α, α -Dimethyl- α -(triphenylphosphinimino)-acetonitril (**9**) wurde ohne weitere Charakterisierung verwendet.

Weg a)

Umsetzung von **9** mit Phenylbenzoyldiazomethan.

1 g **9** wird in 20 ml absol. C₆H₆ gelöst und mit 0,7 g Azibenzil, gelöst in 10 ml C₆H₆, im Glycerinbad 1 Stde. unter N₂ auf Rückfluß gehalten. Danach wird das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand auf Kieselgel (PÄ: Aceton = 9:1) aufgetrennt:

2,2-Dimethyl-3,3-diphenylbernsteinsäuredinitril (**11**)

Ausb. 0,32 g (40%), Schmp. 130—133°.

NMR (CDCl₃): 1,7 (s, 6 H), 7,3—7,9 (m, 10 H).

MS: $m/e = 260, 192$ (100%), 165.

IR (CH₂Cl₂): 2230 cm⁻¹ (—CN).

C₁₈H₁₆N₂ (260,3). Ber. C 83,04, H 6,20, N 10,76.

Gef. C 82,32, H 6,26, N 10,16.

Weg b)

0,8 g **9** werden in 20 ml absol. C₆H₆ gelöst und bei Raumtemp. mit einer Lösung von 0,5 g **5** in 10 ml C₆H₆ versetzt. Im IR wird die Umsetzung verfolgt. Sobald die Keteniminbande (2005 cm⁻¹) konstant bleibt (nach etwa 1 Stde.), wird das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der Rückstand mit absol. Äther digeriert, die äther. Lösung eingeeengt und an Al₂O₃ (Woelm, basisch I) mit absol. Äther: PÄ = 3:1 chromatographiert. Man eluiert eine gelbliche Zone ($R_f = 0,8$), die 0,2 g **10** liefert.

α, α -Dimethyl- α -(2,2-diphenylketen-1-imino)-acetonitril (**10**)

NMR (CDCl₃): 1,63 (s, 6 H), 7,2—7,9 (m, 10 H).

IR (CH₂Cl₂): 2005 cm⁻¹.

10 konnte nicht rein erhalten werden, da infolge thermischer Labilität Zerfall in **11** eintrat.

Umsetzung von *N*-(7-Azabicyclo[4.1.0]heptan-7-yl)-triphenylphosphinimin (**12**) mit **5**

3,8 g **11** werden in 50 ml absol. CH₂Cl₂ gelöst und mit 1,5 g **5**, gelöst in 10 ml absol. CH₂Cl₂, versetzt. Nach einem Tag wird CH₂Cl₂ entfernt und der Rückstand auf Kieselgel mit PÄ: Äther = 9:1 chromatographiert.

0,3 g Tetraphenylbernsteinsäuredinitril²⁴ (**13**).

NMR (CDCl₃): 7,25 ppm (s).

MS: $m/e = 193, 192, 165$ (100%).

0,35 g 7-(7-Azabicyclo[4.1.0]heptan)- α,α -diphenylacetonitril (**14**).

Schmp. (Pentan) 74—76°.

NMR (CDCl₃): 1,2—1,8 (m, 8 H), 3,2 (s, 2 H).

MS: *m/e* = 288, 193, 192, 165, 96 (100%), 69.

Umsetzung von *N*-Acylphosphinimininen²⁵ (**15**) mit **5**

2 mMol einer Lösung des entsprechenden Phosphinimins **15** in 50 ml absol. C₆H₆ werden mit 2 mMol **5** versetzt. Der Nachweis der Diphenyl-*N*-acyl-ketenimine **16** erfolgte durch das IR-Spektrum.

	IR (cm ⁻¹)
16 a : N-(Diphenylvinyliden)-carbaminsäureäthylester	2020
16 b : Diphenyl-(<i>N</i> -benzoyl)ketenimin	2020
16 c : Diphenyl-(<i>N-trans</i> -crotonyl)ketenimin	2020

16 b lieferte beim Behandeln mit verd. HCl *N*-Benzoyl-diphenylacetamid.

Literatur

- ¹ 38. Mitt.: Chr. Ivancsics und E. Zbiral, *Mh. Chem.* **106**, 839 (1975).
- ² J. Schweng und E. Zbiral, *Tetrahedron* **31**, 1823 (1975).
- ³ E. Keschmann und E. Zbiral, *Tetrahedron* **31**, 1817 (1975).
- ⁴ R. B. Woodward und R. Hoffmann, *Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie*, S. 165—178. Verlag Chemie, 1972; D. Felix, R. K. Müller, U. Horn, R. Joos, J. Schreiber und A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **55**, 1276 (1972).
- ⁵ G. R. Krow, *Angew. Chem.* **83**, 55 (1971).
- ⁶ L. L. Shchukovskaya, R. I. Pal'chik und A. N. Lazarev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **164**, 357 (1965); L. L. Shchukovskaya und R. I. Pal'chik, *Isv. Akad. Nauk SSSR* **1964**, 2228.
- ⁷ V. Bazant, V. Chvalovsky und J. Rathousky, *Organosilicon Comp.*, Publishing House of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague 1965.
- ⁸ H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81**, 613 (1969).
- ⁹ A. Lapertiere, J. Dubac und M. Lesbre, *C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci.* **278 C**, 375 (1974).
- ¹⁰ H. Zimmer und G. Singh, *J. Org. Chem.* **28**, 483 (1963).
- ¹¹ S. H. Pine, *J. Chem. Educ.* **48**, 99 (1971).
- ¹² S. Sustmann, R. Sustmann und Ch. Rüchardt, *Chem. Ber.* **108**, 1572 (1975).
- ¹³ L. Horner und H. Oediger, *Ann. Chem.* **627**, 142 (1959).
- ¹⁴ C. H. S. Wu, G. S. Hammond und J. M. Wright, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 5396 (1967).
- ¹⁵ L. A. Singer und K. W. Lee, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.* **1974**, 962; K. W. Lee und L. A. Singer, *J. Org. Chem.* **39**, 3780 (1974).
- ¹⁶ U. Schöllkopf, *Angew. Chem.* **82**, 795; *internat. Ed.* **9**, 763 (1970).
- ¹⁷ J. A. Berson, T. Miyashi und G. Jones, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 3468 (1974).
- ¹⁸ R. Appel und A. Hauss, *Angew. Chem.* **71**, 626 (1959); *Chem. Ber.* **93**, 405 (1960).
- ¹⁹ G. Schroeter, *Ber. dtsch. chem. Ges.* **42**, 2346 (1909).
- ²⁰ E. Keschmann und E. Zbiral, *Ann. Chem.* **758**, 72 (1972).
- ²¹ M. Prober, *J. Amer. Chem. Soc.* **78**, 2274 (1956).

546 J. Schweng u. a.: Zum Verhalten von Ketenen gegenüber P—N-Yliden

- ²² *F. W. Fowler, A. Hassner und L. A. Levy*, J. Amer. Chem. Soc. **89**, 2077 (1967).
²³ *B. K. Simmons, B. Nussey und J. H. Bowie*, Org. Mass. Spectrom. **1970**, 925.
²⁴ *G. Wittig und W. Hopf*, Ber. dtsh. chem. Ges. **65**, 760 (1932).
²⁵ *W. Wiegraefe und H. Bock*, Chem. Ber. **101**, 1414 (1968).
²⁶ *C. R. Hauser und D. Lednicer*, J. Org. Chem. **24**, 46 (1959).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. E. Zbiral
Organisch-Chemisches Institut
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich