

REAKTIONEN VON POLYHALOGENIERTEN BENZOCYCLOBUTENEN MIT ALKOHOLATEN UND THIOLATEN

ALFRED ROEDIG,* EVA-MARIA GANNS und CHRISTIAN HENRICH

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg, Am Hubland, D-8700 Würzburg, Deutschland

(Received in Germany 26 January 1982)

Zusammenfassung—Die nucleophile Substitution am Perchlorbenzocyclobuten (**2a**) mit methanolischer Natronlauge tritt zuerst am Benzolkern ein zu **3a** und dann erst am Vierring zu **4a**, dessen Struktur durch Hydrolyse zum Monoketon **8** bewiesen wird. Das weniger reaktionsfähige Benzocyclobuten **2b** liefert in der gleichen Reaktion nur **3b** und das Ringöffnungsprodukt **9**, das auch bei der Methanolyse von **13** entsteht und zum Strukturbeweis in das bekannte Phthalid **14** übergeführt wird. Viel mehr begünstigt ist die Kernsubstitution in den Reaktionen von **2a** und **b** mit Thiolaten in DMSO, wie die Bildung von **6a, b** und **7a, b** zeigt. Die Hydrolyse dieser Verbindungen führt zu den Diketonen **10a, b** und **11b** bzw. zum Phthalsäureanhydrid **12a**. Basen bewirken bei **10a** eine Ringspaltung zur Phenylglyoxylsäure **15a** bzw. ihren Derivaten **15b, c**.

Abstract—Nucleophilic substitution of perchlorobenzocyclobutene (**2a**) with methanolic sodium hydroxide solution occurs at first in the benzene nucleus and then in the four membered ring, giving **3a** respectively **4a**. The structure of **4a** is proved by hydrolysis to the monoketone **8**. The less reactive benzocyclobutene **2b** yields in the same reaction only **3b** and the ring opening product **9**, which arises also by methanolysis of **13** and is transformed into the known phthalide **14** for structure proof. In the reactions of **2a** and **b** with thiolates in DMSO benzene substitution is much more favoured, shown by formation of **6a, b** or **7a, b**. Hydrolysis of these compounds leads to the diketones **10a, b** and **11b** or to the phthalic anhydride **12a**. Ring cleavage of **10a** is caused by bases producing phenyl glyoxylic acid **15a** and their derivatives **15b, c**.

Von dem Primärprodukt der bei 80–100° ablaufenden Cyclodimerisierung des Perchlorbutenins, dem sog. α -Dimeren **1a**¹ ist bekannt, dass es mit methanolischer Natronlauge bei Raumtemperatur nach dem Prinzip der aromatisierenden nucleophilen Substitution² in das Benzocyclobutenderivat **5a** übergeht. Unter den gleichen Bedingungen wird **2a**, das aus Perchlorbutenin bei 120–180° oder aus **1a** in DMF bei Raumtemperatur entsteht, ein Chloratom durch eine Methoxygruppe ersetzt. In siedendem Methanol treten drei Methoxygruppen ein.¹ Unsere Annahme, dass sich diese Substitutionen jeweils an Chloratomen des Vierrings von **2a** abgespielt haben, ist von M. Ballester *et al.*³ mit dem Argument in Frage gestellt worden, dass die Dichlormethylengruppen im Vierring den Austausch von Chloratomen in 3- und 4-Stellung des Kerns begünstigen sollten. Ähnliche durch stark elektronenziehende Gruppen bewirkte Kernreaktionen mit Nucleophilen wurden am Pentachlorbenzalchlorid⁴ und am 2,3,4,5-Tetrachlorbenzotrithlorid⁵ beobachtet. Wir haben den Einwand überprüft und festgestellt, dass den früher beschriebenen Verbindungen¹ C₆H₃Cl₅O (Schmp 134°C) und C₁₁H₄Cl₄O₅ (Schmp. 97–98.5°) tatsächlich die von M. Ballester *et al.* vorgeschlagenen Strukturen **3a** bzw. **4a** zukommen.

Das ¹H-NMR-Spektrum (CDCl₃/TMS int.) von **4a** zeigt für die Methoxygruppen zwei scharfe Singulets bei δ = 3.62 und 3.96 ppm im Intensitätsverhältnis 2:1. Bei **3a** beobachtet man nur ein Signal bei δ = 4.25. In siedender Ameisensäure wandelt sich **4a** in das Monoketon **8** um, was eine *geminale* Position von zwei Methoxygruppen beweist. Bei drei Methoxygruppen am Vierring wäre aus dieser Reaktion das bekannte Perchlorbenzocyclobutendion¹ hervorgegangen. **3a** wird erwartungsgemäss unter diesen Hydrolysebedingungen nicht verändert.

Ballester *et al.*, interpretieren die Kernaktivierung von **2a** mit der stark elektronenziehenden Wirkung der Dichlormethylengruppen. Wir meinen, dass der -I-Effekt der Chloratome im Kern, der beim Hexachlorbenzol allein für die Aktivierung massgebend ist,⁶ den Eintritt der Methoxygruppe erleichtert. Deren +M-Effekt ist für den weiteren nucleophilen Angriff auf eine der beiden Dichlormethylengruppen verantwortlich. Da die andere nicht aktiviert ist, erklärt es sich, warum die Reaktion von **2a** im Gegensatz zu der von **1a** bei einem Trisubstitutionsprodukt stehen bleibt.

Für eine aktivierende Mitwirkung benachbarter Chloratome spricht die viel geringere Reaktivität des phenylsubstituierten β -Dimeren **2b**,⁷ das von methanolischer Natronlauge bei Raumtemperatur überhaupt nicht angegriffen wird. Mit Natriummethylat in siedendem Methanol erhält man nach einer Woche Reaktionszeit ein Substanzgemisch, das neben unverändertem **2b** geringe Mengen von **3b** und überraschenderweise **9** enthält. Ein Trisubstitutionsprodukt **4b** war nicht nachweisbar.

Die Konstitution von **9** ergibt sich aus den spektralen Daten, der Hydrolyse zu dem bekannten Hydroxyphthalid **14**⁸ und aus seiner Darstellung aus dem Keton **13**⁹ mit Natriummethylat in Methanol. Der leicht interpretierbaren Reaktion **13** $\rightarrow$ **9** ähnliche basenkatalysierte Ringöffnungen sind von chloresubstituierten Cyclobutenonen bekannt.⁹ Möglicherweise ist **13** auch eine Zwischenstufe in der Reaktion von **2b** zu **9**.

Noch ausgeprägter ist die Bereitschaft von **2a** und **b** Kernreaktionen einzugehen mit den stärker nucleophilen Thiolaten. Aus **2a** wurden mit Natrium-4-chlorthiophenolat und 4-Methylthiophenolat in DMSO bei Raumtemperatur die Tetrasubstitutionsprodukte **6a** und **b** erhalten. Sogar die beiden kerngebundenen Chloratome

in **2b** sind mit diesen Thiolaten in DMSO spielend leicht unter Bildung von **7a** und **b** austauschbar.

Es geht einwandfrei aus der Hydrolyse von **6** und **7** zu den Diketonen **10** bzw. **11** hervor, dass sich sämtliche Thiogruppen im Kern befinden. Die Dichlormethylengruppen von **6** und **7** sind ziemlich hydrolysestabil. Von konz. Schwefelsäure werden sie selbst bei 140° nicht angegriffen. In Anwesenheit von Silbertrifluoracetat gelingt die Hydrolyse mit konz. Schwefelsäure aber schon bei Raumtemperatur. Bei **7a** läuft die Reaktion unter den gleichen Bedingungen bis zum Anhydrid **12a** durch. Die tetrathiosubstituierten Diketone **10** sind wesentlich instabiler als die bithiosubstituierte Verbindung **11b**. Sie zersetzen sich an der Luft allmählich zu undefinierbaren Produkten.

Der Verring des unsubstituierten Benzocyclobuten-dions wird von Alkalien zy Phthaldehydsäuren aufgespalten.¹⁰ Demgegenüber bewirkt die Perthiosubstitution in **10** eine Änderung der Ringöffnungsrichtung. Mit wässrig-methanolischer Natronlauge erhält man aus **10a** die Phenylglyoxylsäure **15a** und mit Cyclohexylamin oder Morpholin deren Amide **15b** bzw. **c**. Zu Phenylglyoxylsäuren und ihren Derivaten führt auch die analoge Behandlung von 3,4-Dichlor-2,5-diphenylbenzocyclobutendion⁷ und von Perchlorbenzocyclobutendion.¹¹

Es ist bekannt, dass am Benzolkern selbst nicht aktivierte Chloratome mit Alkylthiolaten in dem dipolaren aprotischen Solvens HMPA bei 100° leicht austauschbar sind.¹² Beim Penta- und Hexachlorbenzol laufen diese Reaktionen teilweise bereits bei Raumtemperatur ab, was mit den Beobachtungen über die Reaktivität von **2** gegenüber Arylthiolaten in DMSO prinzipiell übereinstimmt. Thiolate in DMSO sind hervorragende Reagenzien für den vollständigen oder nahezu vollständigen Cl→SR-Austausch in aliphatischen Polychlorverbindungen unter sehr milden Bedingungen.¹³ In Anbetracht dessen und unter Berücksichtigung der Entstehung von **4** und **9** aus **2**, überrascht es sehr, dass in den Reaktionen von **2** zu **6** und **7** die Dichlormethylengruppen erhalten geblieben sind.

EXPERIMENTELLER TEIL

Aufnahme der Spektren: IR mit dem Perkin-Elmer-Gerät 157 G. ¹H-NMR mit dem Varian-Gerät T 60 (δ -Werte auf TMS als internen Standard bezogen), UV mit dem Beckman Gerät DBG7.

2,3,5,7,7-Pentachlor-4-methoxybicyclo[4.2.0]-octa-1,3,5-trien-8-on (**8**)

0.38 g (5 mmol) **4a**¹ werden in 80 ml 98–100proz. Ameisensäure und 2 ml Wasser 1 h zum Sieden erhitzt. Bei 20° scheiden sich 1.30 g (81%) farblose Nadeln. Schmp. 75–76° [(aus Petrolether (30–50°)] ab. IR (KBr): 1808 mit Aufspaltung 1790 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (CCl₄) 4.05 (s, OCH₃); MS (70 eV) *m/e* 318 (M⁺ bez. auf ³⁵Cl); C₈H₃Cl₅O₂ (320.4) Ber. C, 33.74; H, 1.06; Cl, 55.33; Gef. C, 33.91; H, 0.94; Cl 55.08%.

Reaktion von **2b** mit Natriummethylat

2.31 g (5 mmol) **2b**⁸ werden mit 5.4 g (0.1 mol) Natriummethylat in 200 ml absol. Methanol 6 d zum Sieden erhitzt. Nach dem Eindampfen *i. Vak.* wird Wasser zugegeben und das abgeschiedene feste Produkt abgesaugt. Man trocknet es *i. Vak.* und gewinnt durch Säulenchromatographie an Kieselgel (Merck, Korngröße 0.063–0.20) mit *n*-Hexan/Ether (10:1).

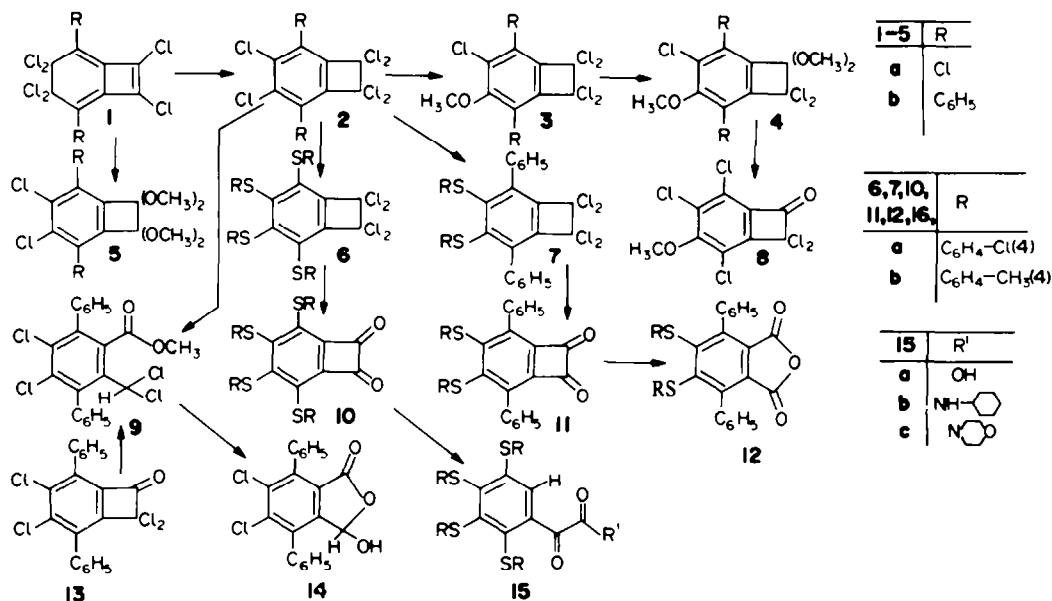
(1) 0.51 g (22%) unverändertes **2b**, Schmp. 202°.⁸

(2) 0.41 g (18%) 2,3,7,7,8,8-Pentachlor-4-methoxy-2,5-diphenylbicyclo[4.2.0]-octa-1,3,5-trien (**3b**), farblose Kristalle, Schmp. 170°. ¹H-NMR (CCl₄) 7.39 (m, 10 arom. H), 3.55 (s, 3H, OCH₃); MS (70 eV) *m/e* 456 (M⁺ bez. auf ³⁵Cl); C₂₁H₁₃Cl₅O (458.6) Ber. C, 55.00; H, 2.86; Cl, 38.63; Gef. C, 54.76; H, 3.03; Cl 38.50%.

(3) 0.51 g (23%) 4,5-Dichlor-2-dichlormethyl-3,6-diphenylmethylbenzoat (**9**); farblose Kristalle, Schmp. 133–134°. IR (KBr): 1730 cm⁻¹ (C=O); ¹H-NMR (CCl₄) 7.36 (m, 10 arom. H), 6.40 (s, 1H, CHCl₂), 3.42 (s, 3H, OCH₃); MS (70 eV) *m/e* 438 (M⁺ bez. auf ³⁵Cl); C₂₁H₁₄Cl₄O₂ (440.2) Ber. C, 57.31; H, 3.21; Cl, 32.22; Gef. C, 57.20; H, 3.28; Cl, 31.76%.

5,6-Dichlor-4,7-diphenyl-3-hydroxyphthalid (**14**)

0.44 g (1 mmol) **9** werden mit 0.21 g (1 mmol) Silbertrifluoracetat in 10 ml konz. Schwefelsäure 2 h bei 70° gerührt. Man gießt auf Eis und extrahiert mit Chloroform. Nach dem Trocknen über MgSO₄ und Eindampfen *i. Vak.* erhält man 0.30 g (81%) farblose Kristalle, Schmp. 265° (aus Benzol). Identifizierung durch Mischschmp. und IR-Spektrenvergleich.⁸



4,5 - Dichlor - 2 - dichlormethyl - 3,6 - diphenyl - methylbenzoat (9)

0.80 g (2 mmol) Keton **13** in 50 ml absol. Methanol werden mit 0.54 g (10 mmol) Natriummethylat in 30 ml absol. Methanol 14 h bei Raumtemp. gerührt. Nach dem Eindampfen *i. Vak.* wird der Rückstand in Ether und Wasser aufgenommen. Aus der über MgSO_4 getrockneten Etherlösung isoliert man 0.72 g (93%) farblose Kristalle, Schmp. und Mischschmp. 133–134° (aus n-Hexan).

7,7,8,8 - Tetrachlor - 2,3,4,5 - tetrakis(4 - chlorphenylthio)bicyclo[4.2.0] - octa - 1,3,5 - trien (6a)

3.80 g (10 mmol) **2a** in 75 ml trockenem DMSO werden mit 13.36 g (80 mmol) Natrium-4-chlorthiophenolat in 100 ml DMSO 12 h bei Raumtemp. gerührt. Beim Eingießen in ca. 200 ml Wasser scheidet sich das feste Rohprodukt ab. Nach dem Waschen mit Wasser wird es *i. Vak.* getrocknet und aus Aceton umkristallisiert. Ausb. 6.90 g (85%) gelbe Kristalle, Schmp. 192°. IR (KBr): 1468, 1382 cm^{-1} (Aromat); MS (70 eV) *m/e* 808 (M^+ bez. auf ^{35}Cl); $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Cl}_8\text{S}_4$ (812.4) Ber. C, 47.31; H, 1.95; Cl, 34.91; S, 15.79; Gef. C, 47.22; H, 2.14; Cl, 34.45; S, 15.77%.

2,3,4,5 - Tetrakis(4 - chlorphenylthio)bicyclo[4.2.0] - octa - 1,3,5 - trien - 7,8 - dion (10a)

1.80 g (2.2 mmol) **6a** werden mit 1.95 g (8.8 mmol) Silberfluoracetat in 20 ml konz. Schwefelsäure 12 h bei Raum temp. gerührt. Man giesst auf Eis und extrahiert mit Chloroform. Aus der über MgSO_4 getrockneten Lösung isoliert man durch Eindampfen *i. Vak.* 1.10 g (75%) Rohprodukt. Gelbe Kristalle, Schmp. 214° (aus CCl_4). Die Substanz ist nur unter Luftausschluss im Eisschrank längere Zeit haltbar. IR (KBr): 1765, 1795 cm^{-1} (C=O); MS (70 eV) *m/e* 700 (M^+ bez. auf ^{35}Cl); $\text{C}_{22}\text{H}_{16}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{S}_4$ (702.7) Ber. C, 54.69; H, 2.29; Gef. C, 54.02; H, 2.42%.

7,7,8,8 - Tetrachlor - 2,3,4,5 - tetrakis(4-methylphenylthio)bicyclo[4.2.0] - octa - 1,3,5 - trien (6b)

Darstellung und Aufarbeitung analog **6a** aus 3.80 g (10 mmol) **2a** und 7.50 g (50 mmol) Natrium-4-methylthiophenolat in 200 ml DMSO. Rohausb. 5.03 g (69%), gelbe Kristalle, Schmp. 183–184° (aus Aceton). $\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{Cl}_4\text{S}_4$ (730.7) Ber. C, 59.18; H, 3.86; Cl, 19.41; S, 17.55; Gef. C, 59.20; H, 4.24; Cl, 19.41; S, 17.54%.

2,3,4,5 - Tetrakis(4 - methylphenylthio)bicyclo[4.2.0] - octa - 1,3,5 - trien - 7,8 - dion (10b)

Darstellung aus 1.00 g (1.37 mmol) **6b** mit 0.61 g (2.74 mmol) Silbertrifluoracetat und 5 ml Trifluoressigsäure in 15 ml konz. Schwefelsäure. Nach Aufarbeitung analog **10a** erhält man 0.52 g (61%) leicht zersetzliche, nur unter Luftausschluss haltbare orangefarbene Kristalle, Schmp. 211–213°; IR (KBr): 1770, 1795 cm^{-1} (C=O) MS (70 eV) *m/e* 620 (M^+ bez. auf ^{35}Cl); $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}_4$ (620.9) Ber. C, 69.64; H, 4.55; S, 20.65; Gef. C, 69.04; H, 4.65; S, 20.26%.

7,7,8,8 - Tetrachlor - 2,5 - diphenyl - 3,4 - bis(4 - chlorphenylthio)bicyclo[4.2.0] - octa - 1,3,5 - trien (7a)

Darstellung und Aufarbeitung analog **6a** aus 2.31 g (5 mmol) **2b** und 5.01 g (30 mmol) Natrium - 4 - chlorthiophenolat in 100 ml DMSO. Das Rohprodukt wird chromatographisch an Kieselgel mit Benzin (90–110°)/Benzol (2.5:1) gereinigt. Ausb. 2.75 g (81%) schwach gelbe Kristalle, Schmp. 183–184°. MS (70 eV) *m/e* 676 (M^+ bez. auf ^{35}Cl); $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{Cl}_6\text{S}_2$ (679.4) Ber. C, 56.58; H, 2.67; S, 9.44; Gef. C, 56.52; H, 2.74; S, 9.42%.

7,7,8,8 - Tetrachlor - 2,5 - diphenyl - 3,4 - bis(4 - methylphenylthio)bicyclo[4.2.0] - octa - 1,3,5 - trien (7b)

Darstellung und Aufarbeitung analog **6a** aus 2.31 g (5 mmol) **2b** und 4.38 g (30 mmol) Natrium - 4 - methylthiophenolat in 100 ml DMSO. Ausb. 2.42 g (76%) schwach gelbe Kristalle, Schmp. 162–163° (aus Benzol). $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4) 7.24 (s, 10 arom. H), 6.78 (s, 8 arom. H), 2.21 (s, 6H, CH_3); $\text{C}_{34}\text{H}_{24}\text{Cl}_4\text{S}_2$ (638.5) Ber. C, 63.96; H, 3.79; Cl, 22.19; S, 10.04; Gef. C, 63.84; H, 3.91; Cl 22.19; S, 10.36%.

2,5 - Diphenyl - 3,4 - bis(4 - methylphenylthio)bicyclo[4.2.0] - octa - 1,3,5 - trien - 7,8 - dion (11b)

Darstellung aus 1.00 g (1.57 mmol) **7b** mit 0.69 g (3.14 mmol) Silbertrifluoracetat in 15 ml konz. Schwefelsäure durch 1 stdg. Rühren bei 50°. Nach Aufarbeitung analog **10a** wird das Rohprodukt an Kieselgel mit Benzol chromatographisch gereinigt. Ausb. 0.51 g (62%) orangefarbene Kristalle, Schmp. 196–197°. IR (KBr): 1780 mit Aufspaltung 1760 cm^{-1} (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) 7.36 (s, 10 arom. H), 6.86 (s, 8 arom. H), 2.21 (s, 6H, CH_3); UV (n-Heptan) λ_{max} (lg ϵ) = 265 nm (4.45), 340 (4.17); MS (70 eV) *m/e* 528 (M^+ bez. auf ^{35}Cl); $\text{C}_{34}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{S}_2$ (528.7) Ber. C, 77.24; H, 4.58; S, 12.13; Gef. C, 77.23; H, 4.96; S, 12.14%.

2,5 - Diphenyl - 3,4 - bis(4 - chlorphenylthio) - phthalsäureanhydrid (12a)

Darstellung und Aufarbeitung analog **10a** aus 3.20 g (4.7 mmol) **7a** mit 4.16 g (18.8 mmol) Silbertrifluoracetat in 30 ml konz. Schwefelsäure. Rohausb. 2.20 g (80%) gelbe Kristalle, Schmp. 229–230° (aus Acetonitril). IR (KBr): 1755, 1783 cm^{-1} (C=O); MS (70 eV) *m/e* 584 (M^+ bez. auf ^{35}Cl); $\text{C}_{32}\text{H}_{18}\text{Cl}_2\text{O}_3\text{S}_2$ (585.6) Ber. C, 65.63; H, 3.09; Cl, 12.10; S, 10.98; Gef. C, 66.49; H, 3.24; Cl, 12.46; S, 10.93%.

2,3,4,5 - Tetrakis(4 - chlorphenylthio) - phenylglyoxylsäure (15a)

0.60 g (0.8 mmol) **10a** werden in 20 ml Methanol mit 10 ml Sproz. Natronlauge 12 h bei Raumtemp. gerührt. Das abgeschiedene Natriumsalz wird 3 h mit konz. Salzsäure gerührt, worauf sich 0.27 g (45%) gelbe Kristalle isolieren lassen. Schmp. 144–145° (aus n-Heptan). IR (KBr): 1755 (Keto-CO), 1692 cm^{-1} (Säure-CO); $\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{Cl}_4\text{O}_3\text{S}_4$ (721.7) Ber. C, 53.25; H, 2.51; Gef. C, 53.31; H, 3.01%.

2,3,4,5 - Tetrakis(4 - chlorphenylthio) - phenylglyoxylsäurecyclohexylamid (15b)

0.35 g (0.95 mmol) **10a** in 20 ml Chloroform werden mit 0.95 g (9.5 mmol) Cyclohexylamin 12 h bei Raumtemp. gerührt. Die Chloroformlösung wird mit 2N HCl und Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und *i. Vak.* eingedampft. Rohausb. 0.55 g (72%) gelbe Kristalle, Schmp. 191–192° (aus n-Heptan). IR (KBr): 1770 (Keto-CO), 1675 cm^{-1} (Amid-CO); $\text{C}_{38}\text{H}_{29}\text{Cl}_4\text{O}_2\text{NS}_4$ (801.8) Ber. Cl, 17.68; N, 1.74; Gef. Cl, 18.12; N, 1.84%.

2,3,4,5 - Tetrakis(4 - chlorphenylthio) - phenylglyoxylsäuremorpholid (15c)

Analog **15b** aus 0.50 g (0.71 mmol) **10a** mit 0.60 g (6.8 mmol) Morpholin. Rohausb. 0.25 g (45%) gelbe Kristalle, Schmp. 150–151° [aus Benzin (90–110°)/Benzol (3:1)]. IR (KBr): 1690 (Keto-CO), 1630 cm^{-1} (Amid-CO); $\text{C}_{36}\text{H}_{25}\text{Cl}_4\text{NO}_3\text{S}_4$ (789.8) Ber. C, 54.74; H, 3.19; Cl, 17.95; N, 1.77; Gef. C, 54.98; H, 3.33; Cl, 18.14; N, 1.59%.

Danksagung—Wir danken dem Fonds der Chemie für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- ¹A. Roedig, G. Bonse, R. Helm und R. Kohlhaupt, *Chem. Ber.* **104**, 3378 (1971).
- ²A. Roedig, H. H. Bauer, G. Bonse und R. Ganns, *Ibid.* **107**, 558 (1974).
- ³M. Ballester und S. Olivella in *Polychloroaromatic Compounds* (Edited by H. Suschitzky), S. 66. Plenum Press New York (1974); s.a. M. Ballester, J. Riera, L. Juliá, J. Castaner und F. Ros, *J. Chem. Soc. Perkin Trans I*, 1690 (1981).
- ⁴S. D. Ross und H. Markarian, *J. Am. Chem. Soc.* **71**, 2756 (1949).
- ⁵P. G. Harvey, F. Smith, M. Stacey und J. C. Tatlow, *J. Appl. Chem.* **4**, 325 (1954).
- ⁶A. L. Rocklin, *J. Org. Chem.* **21**, 1478 (1956).
- ⁷A. Roedig, E.-M. Ganns, C. Henrich und H. Schnutenhaus, *Liebigs Ann. Chem.* 1674 (1981).
- ⁸A. Roedig und E. M. Ganns, *Ibid.*, 406 (1982).
- ⁹J. D. Roberts, G. B. Kline und H. C. Simons, *J. Am. Chem. Soc.*

- 75, 4765 (1953); E. F. Jenny und J. D. Roberts, *Ibid.* 78, 2005 (1956); E. F. Silversmith und J. D. Roberts, *Ibid.* 78, 4023 (1956).
- ¹⁰M. P. Cava, D. R. Napier und R. H. Pohl, *Ibid.* 85, 2076 (1963).
- ¹¹A. Roedig, G. Bonse, E. M. Ganns und H. Heinze, *Tetrahedron* 33, 2437 (1977).
- ¹²P. Cogolli, F. Maiolo, L. Testaferri, M. Tingoli und M. Tiecco, *J. Org. Chem.* 44, 2642 (1979); L. Testaferri, M. Tingoli und M. Tiecco, *Ibid.* 45, 4376 (1980).
- ¹³A. Roedig, G. Zaby und W. Scharf, *Chem. Ber.* 110, 1484 (1977); A. Roedig und G. Zaby, *Liebigs Ann. Chem.* 1606, 1614, 1626 (1979); A. Roedig und G. Zaby, *Chem. Ber.* 114, 684 (1981).