

Rückstand wird mehrmals mit Wasser aufgeschwemmt, zentrifugiert und der Überstand jeweils mit dem zuerst erhaltenen vereinigt. Der radioaktive Formaldehyd liegt damit quantitativ im Filtrat vor, dem man 5 ml 5M Acetatpuffer (pH 4,5) und 0,5 ml einer 1M Formaldehydlösung als Träger zugibt. Sodann wird mit einer heissen wässrigen Lösung von 5,5-Dimethyldihydroresorzin (20% Überschuss) aller Formaldehyd als flockiges Dimedonat [7] gefällt. Man verdünnt mit dem gleichen Volumen Wasser und nutsch den Niederschlag nach 12 Std. ab. Er wird ausgewaschen und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Radioaktivität des in Toluol gut löslichen Dimedonates bestimmten wir mittels des Packard Tricarb Liquid Scintillation Spectrometers (Modell 3320).

Für einen Beitrag an die Anschaffung dieses Instrumentes sind wir der SANDOZ-Stiftung zu Dank verpflichtet.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] B. B. Brodie, J. Axelrod, J. R. Cooper, L. Gaudette, B. N. La Du, Ch. Mitoma & S. Udenfriend, *Science* **121**, 603 (1955).
- [2] K. Bernhard & M. Knecht, *Helv. physiol. Acta* **20**, C 34 (1962); M. Knecht, *Diss. phil. II*, Bascl 1964.
- [3] L. Friedman, W. Weiss, F. Wherry & O. J. Kline, *J. Nutrition* **65**, 143 (1958).
- [4] U. Schwieter, R. Tamm, H. Weiser & O. Wiss, *Helv.* **49**, 2297 (1966).
- [5] R. Markstein, *Diss. phil. II*, Bascl 1971.
- [6] D. A. MacFadyen, *J. biol. Chemistry* **158**, 107 (1945).
- [7] Houben-Weyl, *Methoden der organ. Chemie* **2**, 456 (1953).

## 277. Lävulinsäureanilid und 5-Hydroxy-5-methyl-1-phenyl-2-pyrrolidon

von O. Keller und V. Prelog

Organisch-chemisches Laboratorium der Eidg. Techn. Hochschule Zürich

(15. X. 71)

*Summary.* The hitherto unknown tautomer of levulinic acid anilide (Ia), 5-hydroxy-5-methyl-1-phenyl-2-pyrrolidone (IIa), has been obtained by filtration of a chloroform solution of Ia through acid ion-exchange columns. Ia and IIa show typical differences in NMR., IR. and MS. that can be used for their detection and determination in mixtures. Both tautomers are stable at room temperature in solid state and in neutral solutions but are equilibrated in acidic and basic solutions.

Lukeš & Prelog [1] [2] haben vor mehr als 40 Jahren versucht, mit den damals zur Verfügung stehenden unzureichenden Mitteln zu entscheiden, welche von den tautomeren Konstitutionen Ia, IIa oder IIIa das von ihnen durch Umsetzung von  $\alpha$ -Angelicalacton (IVa) bzw.  $\gamma$ -Acetoxy-valerolacton («Acetyl-lävulinsäure») (Va) mit Anilin erhaltene Produkt besitzt, und kamen auf Grund ihrer Versuche zum Schluss, dass es sich um das offenkettige Lävulinsäureanilid Ia handelt. Diese Schlussfolgerung wurde inzwischen sowohl angezweifelt [3] als auch bestätigt [4] [5].

Die drei analogen tautomeren Konstitutionen Ib, IIb und IIIb wurden zuerst von der Beilstein-Redaktion [6] für das von Wolff [7] aus  $\alpha$ -Angelicalacton und Ammoniak erhaltene nicht-substituierte Lävulinsäureamid in Erwägung gezogen. Lukeš & Prelog [1] haben das Produkt, das sie aus  $\alpha$ -Angelicalacton und Anilin erhielten (Weg A) mit dem Produkt verglichen, das durch Umsetzung von N-Phenylsuccinimid (VI) mit Methylmagnesiumbromid entsteht (Weg B). Wegen

geringer Unterschiede in den Eigenschaften haben sie geschlossen, dass die beiden Produkte verschieden sind. Da sie dem nach B erhaltenen Produkt auf Grund seiner Entstehungsweise die Konstitution IIa zugeschrieben haben, nahmen sie an, dass das Produkt nach A die Konstitution Ia oder IIIa besitzen muss. Im Gegensatz dazu fand *Walton* [3], dass die beiden Produkte identisch sind und folgerte daraus und aus den chemischen Eigenschaften, dass es sich um das Pyrrolidon IIa handelt. *Lukeš & Linhartová* [4] haben bestätigt, dass die beiden Produkte identisch sind, kamen jedoch auf Grund der IR.-Spektren zum Schluss, dass die Verbindung die ursprünglich vorgeschlagene offenkettige Konstitution Ia besitzt. Analoge Verbindungen wurden von *Cromwell & Cook* [8] mit Hilfe der IR.-Spektroskopie untersucht. Diese Autoren fanden, dass die aus 4-Phenyl-3-buten-4-olid (IVc) und verschiedenen primären und sekundären Aminen erhaltenen Verbindungen im festen Zustand offenkettige Amide Ic sind mit Ausnahme des N-Methyl-Derivates, das die cyclische Konstitution IIc besitzt. *Sterk* [9] stellte auf Grund der IR.- und NMR.-Spektren fest, dass das im festen Zustand offenkettige Lävulinsäureamid in Lösungen ein Tautomerengemisch liefert, dessen Zusammensetzung von der Temperatur und dem Lösungsmittel abhängig ist. *Chiron & Graff* [5] haben vor kurzem die Frage der Tautomerie der  $\gamma$ -Ketosäureamide an einer grossen Zahl von Vertretern dieser Verbindungsgruppe mit aliphatischen und aromatischen Resten R und R' (unter anderem auch an Lävulinsäureanilid) spektroskopisch und chemisch untersucht. Sie finden im Einklang mit den meisten früheren Autoren, dass die Mehrzahl der untersuchten Verbindungen sowohl in festem Zustand als auch in Lösung (im Gegensatz zu [8]) die offenkettige Konstitution vom Typus I besitzen mit Ausnahme von N-Methyl-Derivaten, welchen die cyclische Konstitution II zukommt.

Die Substitution am  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Kohlenstoffatom stabilisiert offenbar die cyclischen Tautomeren vom Typus II [10] [11]. Bemerkenswert ist die Beobachtung von *Scheffold* [11], dass das  $\gamma$ -Chlor- $\beta$ , $\beta$ -dimethyl- $\gamma$ -valerolacton mit Ammoniak unter Ringöffnung das offenkettige  $\beta$ , $\beta$ -Dimethyl-lävulinsäureamid liefert, das mit verd. Natronlauge irreversibel in das entsprechende 5-Hydroxy-4,4,5-trimethyl-2-pyrrolidon übergeht. Dies ist unseres Wissens der einzige Fall, in dem die beiden Tautomeren rein isoliert wurden.

Da die Entscheidung zwischen den Konstitutionen vom Typus I, II und III besonders einfach mit Hilfe der NMR.-Spektroskopie möglich ist, haben wir die Reaktionen A und B wiederholt und die Produkte eingehender untersucht. Aus den erhaltenen Rohprodukten lässt sich das offenkettige Lävulinsäureanilid (Ia) in guter Ausbeute durch Kristallisation abtrennen. Seine Spektren, insbesondere das  $\text{CH}_3$ -C=O-Singulett bei 2,18 ppm im NMR.-Spektrum, lassen keine Zweifel über seine Konstitution Ia übrig. Ein zweites Singulett bei 1,32 ppm im NMR.-Spektrum des auf dem Wege B erhaltenen Rohproduktes weist jedoch auf das Vorliegen einer weiteren Verbindung mit einer  $\text{CH}_3$ -C(O)<-Gruppe hin. Die Identifizierung dieser Verbindung als IIa wurde bedeutend erleichtert, als wir lernten, dass man das offenkettige Lävulinsäureanilid (Ia) durch Filtration seiner Chloroform-Lösung durch Kolonnen von stark sauren Ionenaustauschern in guter Ausbeute in das bisher unbekannte reine 5-Hydroxy-5-methyl-1-phenyl-2-pyrrolidon (IIa) überführen kann, dessen Spektren keinen Zweifel über seine Konstitution zulassen. Auf dem Wege B entsteht also ein Gemisch der beiden Tautomeren Ia und IIa, in dem das letztere wegen seiner kleineren Menge, grösserer Löslichkeit und leichter Isomerisierung bisher übersehen wurde. Die Überführung von IIa in Lävulinsäureanilid lässt sich leicht durch Filtration einer methanolischen Lösung durch eine Kieselgel-Kolonnen bewerkstelligen. Da sich die Tautomeren so rasch an Adsorptionsmitteln ineinander umwandeln, kann man sie nicht leicht chromatographisch trennen oder dünnschichtchromatographisch nachweisen. Beide Verbindungen sind aber bei Zimmertemperatur in festem Zustand und in neutralen Lösungen stabil und lassen sich rein herstellen. Der Nachweis und die quantitative Bestimmung der Tautomeren erfolgt am besten anhand der Methyl-

Signale bei 2,18 bzw. 1,32 ppm in NMR.-Spektren. Man kann z. B. dadurch feststellen, dass eine Lösung des Lävulinsäureanilids (Ia) in Deuteriochloroform bei Zimmertemperatur beständig ist, nach Ansäuern mit Trifluoressigsäure (1,4%) jedoch in etwa 10 Tagen in ein Gleichgewichtsgemisch übergeht, in dem Ia zu IIa in einem Verhältnis von etwa 3:1 stehen. Die Zugabe von 1,4% Pyridin liess die Chloroform-Lösung des Lävulinsäureanilids unverändert, eine 10fache Menge des Pyridins bewerkstelligte aber die gleiche Umwandlung wie die Säure. Offenbar findet eine Isomerisierung auch an der Oberfläche des verwendeten Kolonnen-Füllmaterials statt; eines der Tautomeren wird rascher eluiert, wodurch das Gleichgewicht zu seinen Gunsten verschoben wird.

Als man bei der Umsetzung des N-Phenylsuccinimids mit dem Methylmagnesium-Salz die Reihenfolge der Zugabe der Reagentien umkehrte, d. h. die Lösung des N-Phenylsuccinimids in die ätherische Lösung des *Grignard*'schen Reagens tropfte, wurde ein neues Produkt, das  $\gamma$ -Hydroxy- $\gamma$ -methyl-valeriansäureanilid (VII) erhalten, dessen Konstitution eindeutig aus seinen Spektren folgt. Diese Verbindung, die ebenfalls die  $\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{-}$ Gruppe enthält und deshalb die Anwesenheit von IIa im Rohprodukt der Reaktion B vortäuschen könnte, unterscheidet sich von IIa im NMR.-Spektrum durch die Lage des Methyl-Singulets dieser Gruppe (in Deuteriopyridin IIa 1,57 ppm, VII 1,30 ppm).

*Spektren der Verbindungen Ia und IIa.* NMR. (in  $\text{CDCl}_3$ ): Fig. 1 und 2. Der auffallendste Unterschied in den NMR.-Spektren, der sich auch, wie schon erwähnt, am

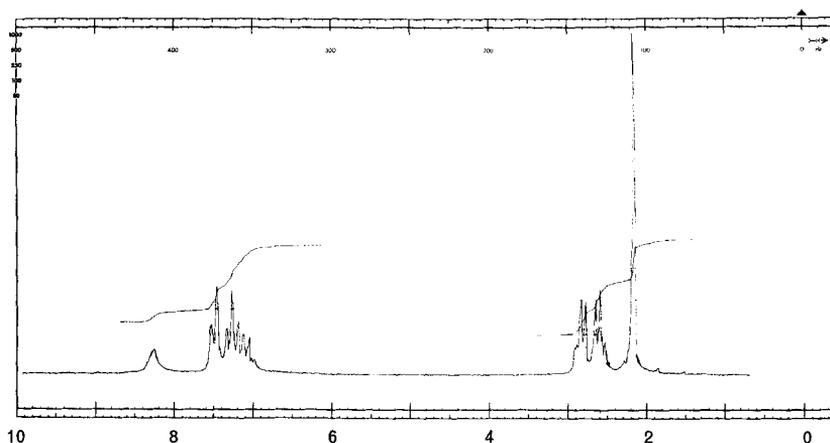


Fig. 1. NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ) Lävulinsäureanilid (Ia)

besten zum Nachweis und zur Bestimmung der Tautomeren eignet, ist die Lage des  $\text{CH}_3$ -Singulets, das im Spektrum von Ia bei 2,18 ppm und von IIa bei 1,32 ppm liegt. Die Signale der beiden  $\text{CH}_2$ -Gruppen sind ebenfalls auf charakteristische Weise verschieden, indem im Spektrum von Ia ein symmetrisches Multiplett vom Typus  $\text{A}_2\text{B}_2$  zwischen 2,5–3 ppm ( $J_{AB}/\Delta\nu_{AB} = 0,4$ ) vorkommt (vgl. [12]), während das Tautomere IIa ein asymmetrisches Multiplett zwischen 2–3 ppm aufweist. Das breite Signal des  $\text{NH}$ -Protons von Ia liegt bei 8,2 ppm und lässt sich durch Austausch mit Deuterium zum Verschwinden bringen, es wird aber durch Zugabe von Trifluoressigsäure nicht schärfer. Das schärfere Signal des  $\text{HO}$ -Protons im Spektrum von IIa liegt dagegen

bei 4,6 ppm. Schliesslich sind die Signale der aromatisch gebundenen Protonen bei beiden Tautomeren sehr verschieden: ein Multiplett zwischen 6,9–7,7 ppm bei Ia und ein Singulett bei 7,31 ppm bei IIa.

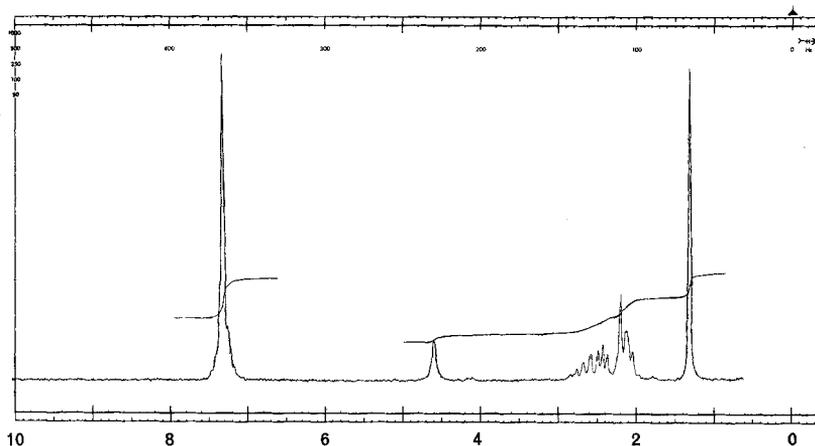


Fig. 2. NMR. ( $\text{CDCl}_3$ ) 5-Hydroxy-5-methyl-1-phenyl-2-pyrrolidon (IIa)

IR. (in  $\text{CHCl}_3$ ): Fig.3 und 4. Im Spektrum von Ia liegen die Streckschwingungen der nichtassoziierten und der assoziierten NH-Gruppe bei 3430 bzw. 3350  $\text{cm}^{-1}$ , die Streckschwingung des Carbonyls bei 1710  $\text{cm}^{-1}$ . Die Amid-I- und die Amid-II-Bande

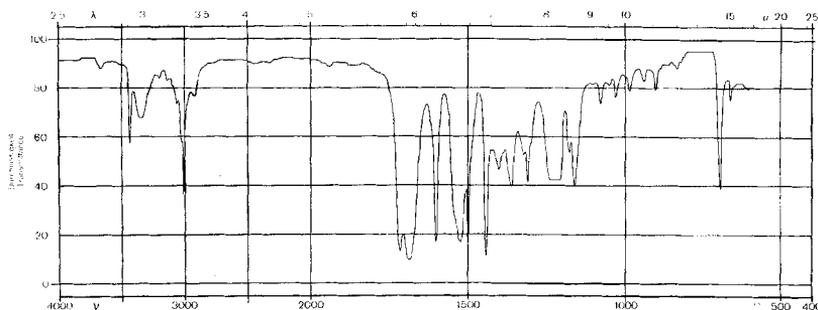


Fig. 3. IR. ( $\text{CHCl}_3$ ) Lävulinsäureanilid (Ia)

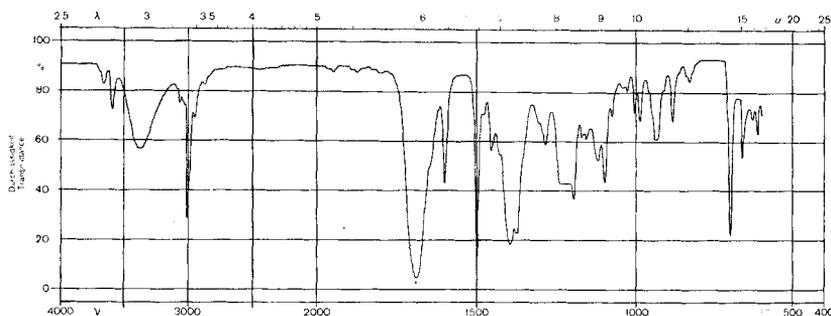


Fig. 4. IR. ( $\text{CHCl}_3$ ) 5-Hydroxy-5-methyl-1-phenyl-2-pyrrolidon (IIa)

liegen bei  $1685$  bzw.  $1520\text{ cm}^{-1}$ . Die Amid-I-Bande, die vorwiegend den Streck-schwingung-Charakter des Amidcarbonyls besitzt, wird durch Deuterierung nicht wesentlich verschoben, während die Amid-II-Bande mit dem starken Deformations-schwingungsanteil nach Deuterierung nach  $1410\text{ cm}^{-1}$  verschoben wird, was die ge-troffene Zuordnung stützt. Die Lage der Phenyl-Skelettschwingungsbanden bei  $1600$  und  $1500\text{ cm}^{-1}$  wird durch Deuterierung nicht geändert. Im Spektrum von II a findet man zuerst die Streck-schwingungen der nichtassoziierten und der assoziierten HO-Gruppe bei  $3590$  bzw.  $3370\text{ cm}^{-1}$ . Die Lage der  $\gamma$ -Lactam-Bande bei  $1680\text{ cm}^{-1}$  ändert sich nicht nach Deuterierung. Die Carbonyl-Streck-schwingungsbande und die Amid-II-Bande fehlen. Die Phenyl-Streck-schwingungsbanden liegen wie im Spektrum des Tautomeren bei  $1600$  bzw.  $1500\text{ cm}^{-1}$ .

MS.: Fig. 5 und 6. Die Spektren der beiden Tautomeren unterscheiden sich in charakteristischer Weise, indem Ia einen starken Molekularpik ( $M^+ 191$ ) aufweist, während dieser bei II a noch gerade wahrnehmbar ist. Die letztere Verbindung liefert dagegen einen sehr starken Pik  $M^+ - 18$ , der dem Wasserabspaltungsprodukt ent-spricht. Im MS. von Ia sind starke Pike 93 und 43 vorhanden, welche den Ionen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2^+$  und  $\text{CH}_3\text{CO}^+$  entsprechen und bei II a klein sind. Nach Deuterierung wird

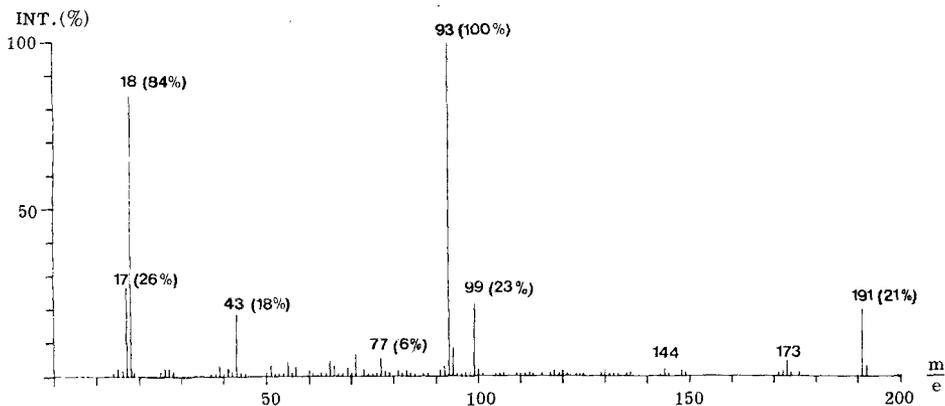


Fig. 5. MS. (80°) Lävulinsäureanilid (Ia)

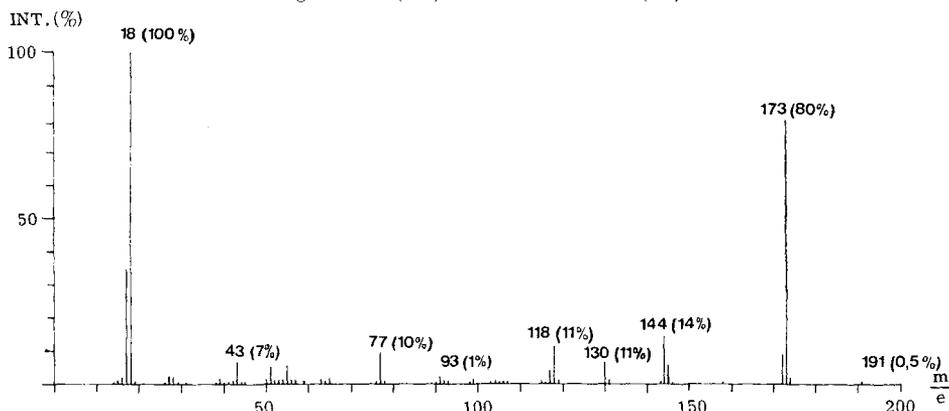
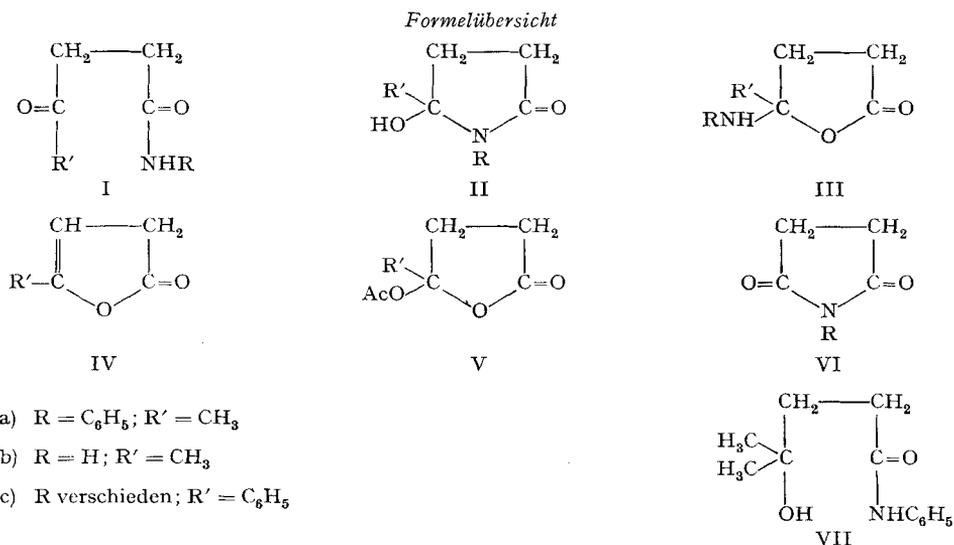


Fig. 6. MS. (45°) 5-Hydroxy-5-methyl-1-phenyl-2-pyrrolidon (II a)

im MS. von Ia ein intensiver Pik von  $C_6H_5NDH^+$  bei 94 beobachtet, wodurch die  $NH$ -Gruppe in dieser Verbindung direkt nachgewiesen ist.



**Experimentelles.** - Die Smp. sind nicht korrigiert. Die NMR.-Spektren wurden mit einem *Varian-HA-100*, die IR.-Spektren mit einem *Perkin-Elmer 125* bzw. *257* und die MS. mit *Hitachi-Perkin-Elmer-RMU-6A*-(Microtec-Einlass) bzw. *RMU-6D*-(direkter Einlass) Spektrometer aufgenommen.

*Lävulinsäureanilid (Ia)*. - a) *Aus  $\alpha$ -Angelicalacton (Weg A)*. 5 g  $\alpha$ -Angelicalacton [13] und 4,75 g Anilin wurden bei Zimmertemperatur vermischt, wobei sich das Gemisch erwärmte. Das nach 24 Std. auskristallisierte Produkt wurde aus Benzol umkristallisiert: 5,1 g (59% d. Th.) farblose wollige Nadeln, Smp. 99–100°. Das gleiche Produkt wurde aus  $\gamma$ -Acetoxy- $\gamma$ -valerolacton [14] und Anilin mit 76% Ausbeute erhalten. NMR. ( $CDCl_3$ ): Fig. 1. IR. ( $CHCl_3$ ): Fig. 3. MS. (RMU-6A; 80°): Fig. 5.

$C_{11}H_{13}NO_2$  Ber. C 69,09 H 6,85 N 7,33% Gef. C 69,04 H 6,81 N 7,40%

Deuterierung. Eine  $CHCl_3$ -Lösung wurde mit  $D_2O$  geschüttelt, zur Trockne eingedampft und im Vakuum getrocknet. IR. ( $CHCl_3$ ): neue Banden bei 2540 (*w*), 2470 (*w*), 1410 (*s*)  $cm^{-1}$ , Schwächung der Bande bei 1520  $cm^{-1}$ . MS. (RMU-6A; 120°): 192 (21%), 173 (11%), 144 (8%), 99 (34%), 94 (100%), 93 (84%), 77 (19%), 43 (79%).

b) *Aus N-Phenylsuccinimid (VI) und Methylmagnesiumbromid (Weg B)*. Das *Grignard*-Reagens aus 1,3 g Magnesiumspänen in absol. Äther und Methylbromid tropfte man unter Rühren in eine Lösung von 4,5 g N-Phenylsuccinimid [15] in 160 ml wasserfreiem Benzol. Nach 2 Tagen versetzte man das Gemisch mit gesättigter Lösung von Ammoniumchlorid, extrahierte mit Äther, dampfte die organische Phase ein und destillierte den Rückstand mit Wasserdampf. Durch Filtration der siedend-heissen wässrigen Lösung der nichtflüchtigen Anteile entfernte man die harzigen Verunreinigungen und versetzte das Filtrat mit gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung, worauf das Rohprodukt watteartig auskristallisierte. Es zeigte im NMR. ( $CDCl_3$ ) neben den typischen Signalen von Ia ein starkes Signal bei 1,32 ppm, das auf die Anwesenheit des cyclischen Nebenproduktes IIa hinweist. Durch Umkristallisierung aus Benzol erhielt man 1,7 g (35%) des Lävulinsäureanilids vom Smp. 97–98°, das keine Smp.-Depression mit dem Produkt aus  $\alpha$ -Angelicalacton gab und auf Grund seiner Spektren mit diesem identisch war.

$C_{11}H_{13}NO_2$  Ber. C 69,09 H 6,85 N 7,33% Gef. C 68,95 H 6,96 N 7,31%

c) *Durch Umlagerung aus IIa*. 0,38 g reines 5-Hydroxy-5-methyl-1-phenyl-2-pyrrolidon (s. unten) wurden in 20 ml Methanol auf eine Säule, Durchmesser 15 mm, die 40 g Kieselgel *Merck*

(Korngrösse 0,05–0,2 mm) in Methanol enthielt, aufgetragen. Mit einer Tropfgeschwindigkeit von 12 Tropfen/Min. wurde mit 200 ml Methanol eluiert und das Eluat eingedampft. Durch Umkristallisation des Eindampfrückstandes aus Chloroform-Petroläther erhielt man 0,25 g (66%) reines Lävulinsäureanilid vom Smp. 100–101°, das durch sein NMR.-Spektrum identifiziert wurde.

*5-Hydroxy-5-methyl-1-phenyl-2-pyrrolidon (IIa)*. 0,20 g Lävulinsäureanilid liess man in 15 ml Chloroform zweimal durch eine Kolonne, die mit 150 ml Dowex 50 W (H<sup>+</sup>-Form, feucht) gefüllt war, mit einer Geschwindigkeit von 120 Tropfen/Min. durchfliessen und mit weiterem Chloroform eluieren. Der ölige Eindampfrückstand des Eluates wurde durch Anrühren mit Äther zur Kristallisation gebracht und aus Benzol umgelöst, Smp. 92–93°, Ausbeute 80%. NMR. (CDCl<sub>3</sub>): Fig. 2. IR. (CHCl<sub>3</sub>): Fig. 4. MS. (RMU-6A; 45°): Fig. 6.

C <sub>11</sub> H <sub>13</sub> NO	Ber. C 69,09	H 6,85	N 7,33	O 16,73%
	Gef. ,, 69,20	,, 6,90	,, 7,29	,, 16,73%

Zu einer 10proz. Lösung von Lävulinsäureanilid in Deuteriochloroform wurden a) 1,4% Pyridin, b) 14% Pyridin und c) ca. 1% Trifluoressigsäure gegeben, und der Isomerisierungsverlauf wurde im NMR.-Spektrometer bei 23° durch Verschwinden des Singulets bei 2,18 ppm und durch Auftreten des Singulets bei 1,32 ppm verfolgt. Nach etwa 120 Std. erfuhr die Lösung a keine Veränderung, die Lösungen b und c zeigten nach etwa 10 Tagen eine konstante Zusammensetzung von 75% Ia + 25% IIa (Standardabweichung 10%).

*γ-Hydroxy-γ-methyl-valeriansäureanilid (VII)*. Zum Grignard'schen Reagens aus 3,35 g Magnesium und 20 g Methyljodid in 150 ml abs. Äther wurde langsam eine gesättigte Lösung von 8 g N-Phenylsuccinimid [15] in Benzol gegeben, dann wurde 3 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach Versetzen des Gemisches mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung wurde die wässrige Phase abgetrennt und mit Äther ausgezogen. Die vereinten organischen Phasen wurden eingedampft und der ölige Rückstand durch Wasserdampfdestillation von flüchtigen Anteilen befreit. Die zurückgebliebene wässrige Lösung wurde siedendheiss vom Harz abfiltriert und mit gesättigter Kaliumcarbonat-Lösung ausgesalzen. Das auskristallisierte Produkt gab durch Umkristallisieren aus Alkohol kleine farblose Plättchen vom Smp. 150°, Ausbeute 2,6 g (27%). NMR. (CDCl<sub>3</sub>): 1,2 (s, 6H), 2,0–2,95 (A<sub>2</sub>B<sub>2</sub>, δ<sub>A</sub> = 2,18, δ<sub>B</sub> = 2,75, J<sub>AB</sub> = 8,0 Hz; 4H), 5,3 (s, 1H), 7,0–8,0 (m, 5H), 10,54 (s, 1H) ppm. IR. (KBr): 3380 (s), 3285 (s), 3250 (s), 3190 (s), 3130 (s), 3080 (s), 2965 (s), 1673 (s), 1600 (s), 1580 (s), 1500 (s), 1440 (s), 1320 (s), 1248 (s), 1210 (s), 1130 (s), 930 (s), 755 (s), 690 (s) cm<sup>-1</sup>. MS. (RMU-6D, 80°): 207 (40%), 192 (10%), 177 (7%), 149 (19%), 99 (65%), 93 (100%), 77 (20%), 69 (33%), 43 (48%).

C <sub>12</sub> H <sub>17</sub> NO <sub>2</sub>	Ber. C 69,54	H 8,27	N 6,76	O 15,44%
	Gef. ,, 69,41	,, 8,27	,, 6,81	,, 15,32%

Die Spektren wurden in unserer Abteilung für Instrumentalanalyse (Leitung Prof. W. Simon) gemessen. Die Mikroanalysen wurden in unserer mikroanalytischen Abteilung (Leitung W. Manser) ausgeführt.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Lukeš & V. Prelog, Coll. czechoslov. chem. Comm. 1, 282 (1929).
- [2] R. Lukeš & V. Prelog, Coll. czechoslov. chem. Comm. 1, 617 (1929).
- [3] E. Walton, J. chem. Soc. 1940, 438.
- [4] R. Lukeš & Z. Linhartová, Coll. czechoslov. chem. Comm. 25, 502 (1960).
- [5] R. Chiron & Y. Graff, Bull. Soc. chim. France 1970, 575.
- [6] Beilstein's Handbuch der organischen Chemie, 4. Aufl. 3, 676 (1921).
- [7] L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 229, 256 (1885).
- [8] N. H. Cromwell & K. E. Cook, J. Amer. chem. Soc. 80, 4573 (1958).
- [9] H. Sterk, Mh. Chem. 99, 1770 (1968).
- [10] W. L. Meyer & N. G. Schnautz, J. org. Chemistry 27, 2011 (1962); M. Langlois, J. Maillard, J. Lannoy & Nguyen Hieu Nghia, Bull. Soc. chim. France 1971, 2976.
- [11] R. Scheffold, Diss. ETH Zürich Nr. 3356, 1963.
- [12] G. H. Schmid & L. S. J. Weiler, Canad. J. Chemistry 43, 1242 (1965).
- [13] J. H. Heberger, S. Ulubay & H. Civelekoglu, Liebigs Ann. Chem. 561, 215 (1949).
- [14] J. Bredt, Liebigs Ann. Chem. 256, 321 (1889); vgl. auch J. Thiele, R. Tischbein & E. Lossow, Liebigs Ann. Chem. 319, 184 (1901).
- [15] A. Rahman & M. O. Farooq, Chem. Ber. 86, 945 (1953).