

## Zur Reaktion des *Makosza*-Reagens mit Aldehyden und Ketonen<sup>1)</sup>

Andreas Merz\* und Robert Tomahogh

Institut für Chemie der Universität Regensburg,  
Universitätsstr. 31, D-8400 Regensburg

Eingegangen am 9. April 1976

Aldehyde und Ketone reagieren mit Trichlormethan im Zweiphasensystem mit 50proz. wäßrigem Natriumhydroxid unter Phasentransfer-Katalyse durch Benzyltriethylammonium-chlorid (BTEA) (1) bei tiefer Temperatur zu  $\alpha$ -(Trichlormethyl)carbinolen 7, in Gegenwart von Dimethylsulfat zu den entsprechenden Methylethern 8. Bei  $56 \pm 2^\circ\text{C}$  entstehen  $\alpha$ -Hydroxy- 11,  $\alpha$ -Chlor- 12 und  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren 13, wobei die  $\alpha$ -(Trichlormethyl)carbinole 7 als Zwischenstufen auszuschließen sind. Als Alternativmechanismus wird die direkte Addition von Dichlorcarben an die C=O-Doppelbindung zu Dichlorooxiranen 5 und deren Umlagerung und Verseifung diskutiert.

### Reactions of Aldehydes and Ketones with the *Makosza* Dichlorocarbene Reagent<sup>1)</sup>

Phase transfer-catalyzed reactions of aldehydes and ketones with trichloromethane and 50 per cent aqueous sodium hydroxide in the presence of benzyltriethylammonium chloride (BTEA) at low temperatures result in the formation of  $\alpha$ -(trichloromethyl)carbinols 7; in the presence of dimethyl sulfate the corresponding methyl ethers 8 are obtained. At  $56 \pm 2^\circ\text{C}$  the  $\alpha$ -hydroxy- 11,  $\alpha$ -chloro- 12 and  $\alpha,\beta$ -unsaturated carboxylic acids 13 are formed. In this reaction the  $\alpha$ -(trichloromethyl)carbinols 7 can be excluded as intermediates. An alternative reaction mechanism for the formation of 11, 12, and 13 is discussed, which involves direct addition of dichlorocarbene to the C=O double bond to form the dichlorooxiranes 5 followed by rearrangement and saponification.

Die Erzeugung von Dihalogencarbenen aus Trihalogenmethanen und wäßrigem Natriumhydroxid unter Phasentransfer-Katalyse<sup>2)</sup> hat als *Makosza*-Reaktion<sup>3, 4)</sup> wegen ihrer Einfachheit breite Anwendung gefunden. Die Reaktivität des *Makosza*-Reagens zur Cyclopropanierung von Olefinen<sup>4)</sup> wird nur noch von den *Seyferth*schen Phenyl(trihalogenmethyl)quecksilberverbindungen<sup>5)</sup> erreicht.

Wir stellten uns die Frage, ob mit Hilfe des *Makosza*-Reagens auch die Addition von Dihalogencarbenen an Kohlenstoff-Heteroatom-Mehrfachbindungen möglich sei und berichten jetzt über unsere Untersuchungen zur Reaktion von Aldehyden und Ketonen mit Trichlormethan und wäßrigem Natriumhydroxid in Gegenwart von Benzyltriethylammonium-chlorid (BTEA) (1).

<sup>1)</sup> Phasentransfer-katalysierte Reaktionen, V; IV. Mittel.: A. Merz, *Synthesis* 1974, 724.

<sup>2)</sup> C. M. Starks, *J. Amer. Chem. Soc.* 93, 195 (1971).

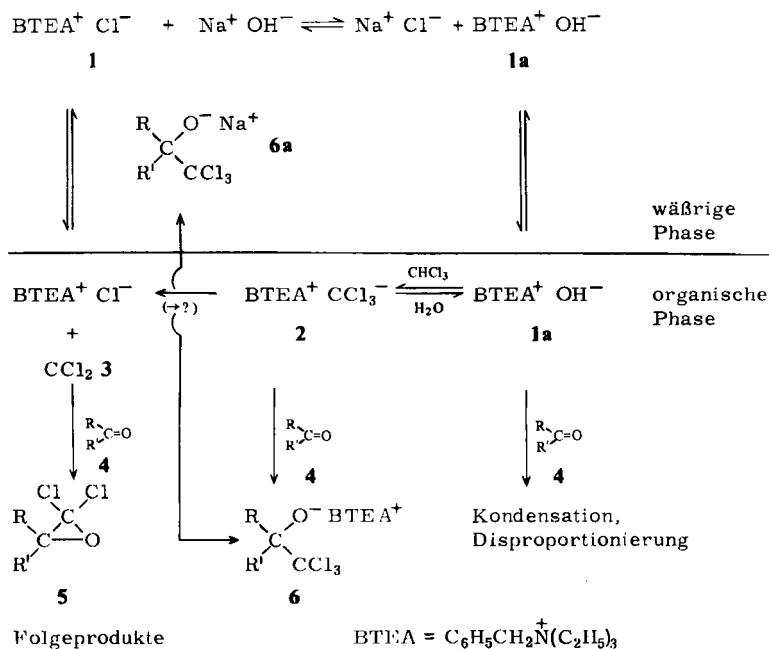
<sup>3)</sup> M. Makosza und M. Wawrzyniewicz, *Tetrahedron Lett.* 1969, 459.

<sup>4)</sup> E. V. Dehmow, *Angew. Chem.* 86, 187 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 13, 170 (1974).

<sup>5)</sup> D. Seyferth, *Acc. Chem. Res.* 5, 65 (1972).

Nach dem Phasentransfer-Katalyse-Modell von *Starks*<sup>2, 6)</sup> muß man die Dichlorcarben-Erzeugung nach *Makosza* in die folgenden Teilschritte aufgliedern (Schema 1)\*):

Schema 1



Benzyltriethylammonium-hydroxid (**1a**) dringt als schwach solvatisiertes Ionenpaar in die organische Phase ein.

In der organischen Phase besteht ein Säure-Base-Gleichgewicht mit dem Ammonium-salz **2** des Trichlormethanid-Ions.

**2** kann unter Abgabe eines Chlorid-Ions Dichlorcarben **3** bilden.

In Gegenwart einer Carbonylverbindung **4** in der organischen Phase sind verschiedenartige Reaktionsweisen zu diskutieren:

Kondensations- und Disproportionierungsreaktionen von **4** unter dem Einfluß des Hydroxid-Ions in **1a**.

Nucleophiler Angriff des Trichlormethanid-Ions **2** auf **4** unter Bildung der  $\alpha$ -(Trichlormethyl)alkoholate **6**.

Addition von Dichlorcarben an die C=O-Doppelbindung zu den hochreaktiven Dichloroxiranen **5** mit entsprechenden Folgeprodukten.

\*1) Nach jüngsten Untersuchungen von *Makosza* und *Dehmlow*<sup>7)</sup> ist der Verlauf der Phasentransfer-Katalyse bei der *Makosza*-Reaktion infolge Beteiligung von Grenzflächenreaktionen komplizierter als bei einfachen nucleophilen Substitutionsreaktionen<sup>6)</sup>. Dies ändert aber nichts an unserer grundsätzlichen Betrachtungsweise.

6) A. W. Herriott und D. Picker, J. Amer. Chem. Soc. **97**, 2345 (1975).

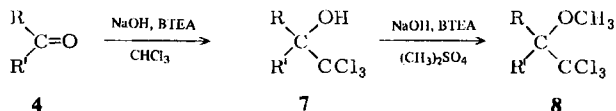
7) M. Makosza, Pure Appl. Chem. **43**, 439 (1975); E. V. Dehmlow, persönl. Mitteil., Tetrahedron Lett., im Druck.

Alle drei Reaktionsweisen werden tatsächlich beobachtet; sie lassen sich durch die Wahl der Reaktionsbedingungen steuern.

### Bildung von $\alpha$ -(Trichlormethyl)carbinolen

Die Reaktion von Aldehyden und Ketonen mit Trichlormethan zu  $\alpha$ -(Trichlormethyl)carbinolen **7** in Gegenwart geeigneter Basen ist sehr lange bekannt<sup>8)</sup>. Vor allem zur Darstellung von 1,1,1-Trichlor-2-methyl-2-propanol (**7e**) („Acetonochloroform“, „Chloreton“), das eine begrenzte pharmakologische Bedeutung besitzt, findet sich eine ausgedehnte Patenlliteratur. Als gängige Herstellungsverfahren gelten die Umsetzung von Aceton und Trichlormethan mit Natriumamid in Ether<sup>9)</sup> oder mit Kaliumhydroxid in Formaldehyd-dimethylacetal<sup>10)</sup>, während man in wäßrig-alkalischen Medien nur sehr schlechte Ausbeuten erhält, da hier das Reaktionsgleichgewicht weitgehend in Richtung der Edukte verschoben ist.

Mit dem Makosza-Reagens lassen sich die  $\alpha$ -(Trichlormethyl)carbinole **7**, ausgehend von Aldehyden und reaktiven Ketonen, auch im wäßrigen Zweiphasensystem in mäßigen bis guten Ausbeuten darstellen, wenn man 50proz. wäßriges Natriumhydroxid bei etwa 0°C zu der Lösung der Carbonylverbindung und 1–5 Mol-% BTEA in Trichlormethan rasch zutropfen läßt. Unter diesen Bedingungen erfolgt die Bildung der Alkoholate **6** in der organischen Phase rascher als die Rückspaltung der Natriumsalze **6a** in der wäßrigen Phase, und die Reaktion kann bei Erreichen der optimalen Ausbeute durch Zugabe von Säure unterbrochen werden (Tab. 1).



Tab. 1. Umsetzungen von Aldehyden und Ketonen zu  $\alpha$ -(Trichlormethyl)carbinolen **7** bzw. deren Methylethern **8**

R	R'	Carbinole <b>7</b>		Reakt.- Zeit (min)	Methylether <b>8</b>		Sdp. °C/Torr	Schmp. °C
		Nr.	Ausb. (%)		Nr.	Ausb. (%)		
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	<b>7a</b>	80	90	<b>8a</b>	91	—	57–58
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> OC <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>b</b>	62	120	<b>b</b>	84	121/0.1	—
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	<b>c</b>	—	—	<b>c</b>	89	75–76/10 <sup>-3</sup>	2–3
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	<b>d</b>	34	30	<b>d</b>	49	66–67/12	—
CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>e</b>	69	15	<b>e</b>	81	—	77–78
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	<b>f</b>	13	15	<b>f</b>	22	76–77/12	—
—[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> —	—	<b>g</b>	33	15	<b>g</b>	55	98/12	—
—[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> —	—	<b>h</b>	23	20	<b>h</b>	44	117–118/12	—
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C≡C—	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C≡C—	<b>i</b>	—	—	<b>i</b>	61	—	103

<sup>8)</sup> C. Willgerodt, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **14**, 2451 (1881); s. a. Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl), E. Müller (Herausgeber), 4. Aufl., Bd. V/3, S. 981f., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1962.

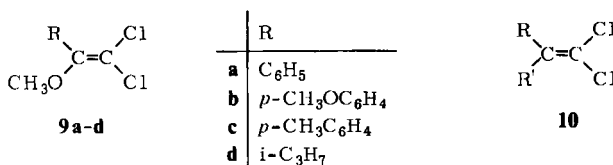
<sup>9)</sup> J. Schwyzer, Die Fabrikation pharmazeutischer und chemisch-technischer Produkte, J. Springer, Berlin 1931.

<sup>10)</sup> C. Weizmann, E. Bergmann und M. Sulzbacher, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1189 (1948).

Aromatische Ketone reagieren nicht; auch 3-Pentanon und höhere Homologe sind unreaktiv<sup>11)</sup>. Im letzteren Fall dürfte die Ursache in sterischer Hinderung zu sehen sein, da die cyclischen Analogen noch brauchbare Ausbeuten liefern. Bei aliphatischen Aldehyden beeinträchtigen Nebenreaktionen die Ausbeute.

In Gegenwart von Dimethylsulfat lassen sich die  $\alpha$ -(Trichlormethyl)alkoholate **6** zu den Methylethern **8** abfangen. Man arbeitet dabei zweckmäßig bei 25–35°C, da bei dieser Temperatur die Alkoholate **6** in der organischen Phase rasch methyliert werden, während die alkalische Hydrolyse des Dimethylsulfats noch langsam verläuft<sup>12)</sup> (Tab. 1).

Die von Aldehyden abgeleiteten Methylether **8** lassen sich mit Natrium-ethanolat in Ethanol in die 1,1-Dichlor-2-methoxyethylene **9** überführen.



Sowohl die  $\alpha$ -(Trichlormethyl)carbinole **7** als auch ihre Methylether **8** lassen sich elektrochemisch zu 1,1-Dihalogenethylenen **10** reduzieren<sup>13)</sup>.

### Bildung von Carbonsäuren

Die Ausbeute an  $\alpha$ -(Trichlormethyl)carbinolen **7** sinkt bei Reaktionstemperaturen oberhalb 0°C stark ab, da die in der organischen Phase gebildeten Alkoholate in der konzentrierten wäßrigen Natriumhydroxidlösung rasch wieder rückgespalten werden – vergleichbar dem Verhalten von Hydrogensulfit-Addukten. Zudem wird bei höheren Temperaturen das in der wäßrigen Phase freigesetzte Trichlormethanid-Ion größtenteils zu Natriumformat verseift. Letztlich beobachtet man bei Temperaturen von 20–50°C eine durch die Carbonylverbindung katalysierte Hydrolyse des Trichlormethans. Als Konkurrenzreaktion verläuft mit aromatischen Aldehyden die Cannizzaro-Disproportionierung. So erhält man aus Benzaldehyd bei 40°C nach 5 h Reaktionszeit 2,2,2-Trichlor-1-phenylethanol (**7a**) (15%), Benzylalkohol (43%) und Natriumbenzoat (42%) neben Natriumformat.

Das Reaktionsverhalten ändert sich entscheidend, wenn man in dem engen Temperaturintervall von 56 ± 2°C arbeitet:

Aromatische Aldehyde liefern in hoher Ausbeute Mandelsäuren **11a–c**<sup>14)</sup>, Aceton und alicyclische Ketone ergeben Gemische aus  $\alpha$ -Hydroxy- **11**,  $\alpha$ -Chlor- **12** und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren **13** (Tab. 2). Ausgehend von 2-Norbornanon wurde u. a. Nortricyclan-2-carbonsäure (**14**) erhalten.

Oberhalb der angegebenen Temperatur beobachtet man kräftige Kohlenmonoxidentwicklung, begleitet von starker Ausbeuteverminderung.

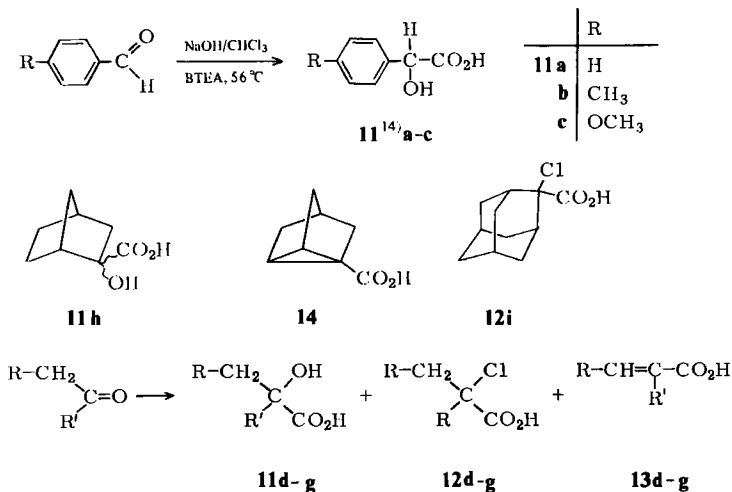
<sup>11)</sup> Auch nach Lit.<sup>10)</sup> ließen sich nur Methylketone umsetzen.

<sup>12)</sup> A. Merz, *Angew. Chem.* **85**, 868 (1973); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **12**, 846 (1973).

<sup>13)</sup> A. Merz, in Vorbereitung.

<sup>14)</sup> Vorläufige Veröffentl. s. Lit.<sup>1)</sup>, IV. Mittel.

Schema 2

Tab. 2.  $\alpha$ -Hydroxy- **11**,  $\alpha$ -Chlor- **12** und  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonsäuren **13** aus Ketonen

	R	R'	11	Ausbeute, Schmp. 12	13
<b>d</b>	H	CH <sub>3</sub>	55%, 80°C	wenig	ca. 10% <sup>a)</sup>
<b>e</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> -		27%, 105°C	wenig	23%, 118°C
<b>f</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>4</sub> -		29%, 105–106°C	7% <sup>a)</sup>	8% <sup>a)</sup>
<b>g</b>	-[CH <sub>2</sub> ] <sub>5</sub> -		13%, 76°C	4% <sup>a)</sup>	5% <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> Nicht isoliert, Ausbeute NMR-spektroskopisch bestimmt.

## Diskussion der Ergebnisse

Ähnliche Reaktionen von Aldehyden und Ketonen sind bereits beschrieben<sup>15,16)</sup>. Klamann et al.<sup>16)</sup> erhielten bei der Umsetzung von Carbonylverbindungen mit Trichlormethan und Oxiran in Gegenwart von Tetraethylammonium-bromid die 2-Chlor-ethylester **16** der  $\alpha$ -Chlorcarbonsäuren **12**. Die Autoren diskutieren die  $\alpha$ -(Trichlormethyl)alkoholate **6** als Intermediate, die in einer S<sub>N</sub>-Reaktion den Ring zu den Dichlor-epoxiden **5** schließen. Umlagerung zum  $\alpha$ -Chlorsäurechlorid **15**<sup>17)</sup> und Veresterung mit Oxiran ergeben das Endprodukt **16**. Diese Interpretation wurde dadurch gestützt, daß man ausgehend von den Carbinolen **7** die gleichen Endprodukte erhielt.

Auch unsere Ergebnisse machen das Auftreten der Zwischenstufen **5** und **15** wahrscheinlich. Die Bildung der Carbonsäuren **11**, **12** und **13** aus **15** ist leicht einzusehen. Die Isolierung von 2-Chloradamantan-2-carbonsäure (**12i**) als einziges Reaktionsprodukt bei der Umsetzung von Adamantanon weist obendrein darauf hin, daß primär

<sup>15)</sup> C. Weizmann, M. Sulzbacher und E. Bergmann, J. Amer. Chem. Soc. **70**, 1153 (1948).

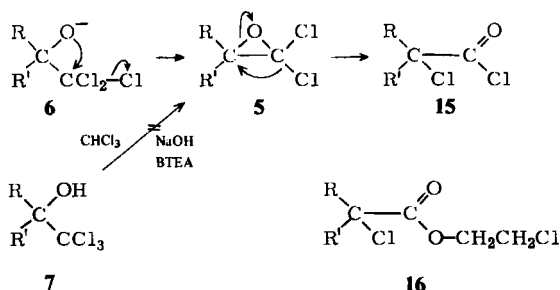
<sup>16)</sup> F. Nerdel, J. Buddrus und D. Klamann, Chem. Ber. **101**, 1299 (1968).

<sup>17)</sup> Vgl. A. Kirrmann, P. Dehamel und M. R. Nouri Bimorgh, Bull. Soc. Chim. France **1964**, 3264.

die  $\alpha$ -Chlorcarbonsäuren **12** entstehen, die erst durch Substitution bzw. Eliminierung – beide Reaktionstypen sind im Adamantansystem erschwert bzw. nicht möglich – in die  $\alpha$ -Hydroxy- bzw.  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren **11** bzw. **13** übergeführt werden.

Im Gegensatz zu den Untersuchungen von *Klamann* sind jedoch die  $\alpha$ -(Trichlormethyl)alkoholate **6** als Vorstufe der Dichlorepoxidbildung unter den Bedingungen der *Makosza*-Reaktion auszuschließen. 2,2,2-Trichlor-1-phenylethanol (**7a**) reagiert mit 50proz. wäßrigem Natriumhydroxid im Zweiphasensystem mit Dichlormethan, Benzol oder Toluol bei 40, 80 und 110°C zu Gemischen von Benzaldehyd, Benzylalkohol, Natriumbenzoat und Natriumformat. Mandelsäure (**11a**) konnte nicht nachgewiesen werden. Man beobachtet also ausschließlich Rückspaltung des (Trichlormethyl)alkoholats und nachfolgende Cannizzaro-Reaktion des freigesetzten Benzaldehyds.

Schema 3



Aus diesem Befund schließen wir, daß die Bildung der Dichlorepoxide **5** durch direkte Addition von Dichlorcarben an die C=O-Doppelbindung erfolgt. Unterstützt wird diese Anschauung durch die beobachtete Diskontinuität des Reaktionsergebnisses in Abhängigkeit von der Temperatur.

*Kloosterziel* et al.<sup>18)</sup> konnten zeigen, daß bei der Decarboxylierung von Natriumtrichloracetat in Dimethoxyethan in Gegenwart von Aldehyden und Ketonen in hohen Ausbeuten die Natrium-(trichlormethyl)alkoholate **6a** entstehen. Nach diesem Befund, der auch von uns bestätigt wurde, reagiert das primär gebildete Trichlormethanid-Ion rascher mit der Carbonylfunktion als das Dichlorcarben. Während jedoch die Trichloracetat-Pyrolyse in homogener Phase stattfindet, also Trichlormethanid-Ionen in hoher Konzentration gebildet werden können, bewegt sich unter den Bedingungen der *Makosza*-Reaktion die Stationärkonzentration an Benzyltriethylammonium-trichlormethanid-Ionenpaar naturgemäß unterhalb der vorgegebenen Konzentration an Phasentransfer-Katalysator. Bei etwa 56°C ist nun offenbar eine Temperatur erreicht, bei der praktisch jedes in der organischen Phase gebildete Trichlormethanid-Ionenpaar sofort in Dichlorcarben und BTEA zerfällt, so daß ausschließlich die Reaktion der Carbonylgruppe mit Dichlorcarben zum Zuge kommt. Bezeichnenderweise wird der gleiche Temperaturbereich für die Dichlorcyclopropanierung von Olefinen nach der *Makosza*-Methode vielfach als optimal angegeben<sup>4)</sup>.

<sup>18)</sup> *W. M. Wagner, H. Kloosterziel und S. van der Ven, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **80**, 740 (1961).

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Beckman IR-33. — NMR-Spektren: Varian T-60-Gerät; Tetramethylsilan als int. Standard. — Massenspektren: Varian-MAT CH 5-Gerät; die Zahlenwerte zu den chlorhaltigen Massenpeaks beziehen sich auf das Chlorisotop  $^{35}\text{Cl}$ , es werden jedoch in allen Fällen die für den Gehalt von 1, 2 oder mehr Chloratomen charakteristischen Isotopenmuster beobachtet.

Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Fachbereichs Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg durchgeführt. Benzyltriethylammonium-chlorid (BTEA) wurde nach Lit.<sup>19)</sup> dargestellt und ohne weitere Reinigung verwendet.

Aromatische Aldehyde wurden destillativ gereinigt und unter Inertgas aufbewahrt; sonstige Chemikalien und Lösungsmittel wurden handelsüblich ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Bei allen Zweiphasenreaktionen wurde mit einem Blattrührer mit mindestens 500 Upm gerührt — magnetisches Rühren ist unzureichend.

*Darstellung der  $\alpha$ -(Trichlormethyl)carbinole 7:* Zu der auf 0°C gekühlten Lösung von 1 mol Aldehyd und 2.30 g BTEA (0.01 mol) in 250 ml Trichlormethan (3 mol) läßt man 64 ml 50proz. wäßriges Natriumhydroxid (1.2 mol) unter Rühren so zutropfen, daß die Reaktionstemperatur bei 0–5°C gehalten wird. Anschließend rührt man noch 30–120 min bei 0°C (vgl. Tab. 1) und gießt dann auf 500 g Eis und 120 ml konz. Salzsäure. Die organische Phase wird abgetrennt, mit  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und in üblicher Weise aufgearbeitet.

Zur Umsetzung der Ketone verwendet man nur 0.5 mol Trichlormethan und 0.6 mol Natriumhydroxid auf 1 mol Keton. Man arbeitet zweckmäßig in einem Methanol/Trockeneis-Bad von –20°C und rührt nach beendeter Laugenzugabe nicht nach. In einigen Fällen wird das Reaktionsgemisch durch ausgefallenes Natrium-(trichlormethyl)alkoholat schwer rührbar; man kann dann mit vorgekühltem Dichlormethan verdünnen. Das überschüssige Keton wird destillativ wiedergewonnen.

*2,2,2-Trichlor-1-phenylethanol (7a):* 180 g (80%) zähflüssiges farbloses Öl, NMR-spektroskopisch rein. Sdp. 75–80°C/5 · 10<sup>-4</sup> Torr. Kristallines Material (Schmp. 38–39°C; Lit.<sup>20)</sup> 37°C) erhält man durch Tieftemperaturumkristallisation aus Pentan.

IR (kap. Schicht): 3450, 3580, 1060, 825, 770, 740, 695, 640, 600 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 3.76$  (s, 1H); 5.00 (s, 1); 7.1–7.5 ppm (m, 5).

*2,2,2-Trichlor-1-(4-methoxyphenyl)ethanol (7b):* 160 g (62%) farblose Kristalle, Schmp. 54–55°C (Lit.<sup>21)</sup> 57°C).

IR (KBr): 3380, 2820 (w, OCH<sub>3</sub>), 1250, 1050, 815, 790 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 3.72$  (s, 3H); 3.90 (breites s, 1); 5.08 (s, 1); 6.76, 6.90, 7.39, 7.53 ppm (AA'BB'-Typ, 4).

*1,1,1-Trichlor-3-methyl-2-butanol (7d):* 64 g (34%) farblose Flüssigkeit, Sdp. 75–76°C/12 Torr,  $n_D^{20}$  1.4792 (Lit.<sup>15)</sup> Sdp. 125–130°C).

IR (kap. Schicht): 3450, 3570, 1020, 815, 760, 640 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.05, 1.10$  (2d, 6H,  $J = 7$  Hz; diastereotope Isopropylgruppe); 2.05–2.80 (m, 1); 2.96 (s, 1); 3.92 ppm (d, 1,  $J = 3$  Hz).

*1,1,1-Trichlor-2-methyl-2-propanol (7e):* 61 g (69%, bez. auf 0.5 mol CHCl<sub>3</sub>) farblose, sehr leicht flüchtige Kristalle von campherartigem Geruch. Isolierung durch Wasserdampfdestillation, Reinigung durch Sublimation i. Wasserstrahlvak., Schmp. 91°C (zugeschm. Röhrchen, Lit.<sup>15)</sup> 91°C).

<sup>19)</sup> S. D. Ross und A. M. Finkelstein, J. Amer. Chem. Soc. 79, 6547 (1957).

<sup>20)</sup> A. Dinesman, Bull. Soc. Chim. France 31, 1252 (1904).

<sup>21)</sup> R. Riemschneider, Monatsh. Chem. 84, 1228 (1953).

*1,1,1-Trichlor-2-methyl-2-butanol (7f)*<sup>15)</sup>: 12.4 g (13%, bez. auf 0.5 mol CHCl<sub>3</sub>) farblose Flüssigkeit, Sdp. 33°C/0.01 Torr.

IR (kap. Schicht): 3450, 3580, 1150, 825, 800, 790, 760 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.06 (t, 3H, J = 7 Hz); 1.52 (s, 3); 2.00 (q, 2, J = 7 Hz); 2.55 ppm (breites s, 1).

*1-Trichlormethyl-1-cyclopentanol (7g)*: 34 g (33%, bez. auf 0.5 mol CHCl<sub>3</sub>) farblose Flüssigkeit, Sdp. 43°C/0.01 Torr, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5078 (Lit.<sup>22)</sup> Sdp. 97–98°C/13 Torr; n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5085).

IR (kap. Schicht): 3450, 3580, 1200, 1050, 1010, 820, 770 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.6–2.7 (m, 8H); 2.84 ppm (s, 1).

*1-Trichlormethyl-1-cyclohexanol (7h)*: 25 g (23%, bez. auf 0.5 mol CHCl<sub>3</sub>); Schmp. 58–59°C, gereinigt durch Destillation (Sdp. 70–82°C/0.01 Torr) und anschließende Tieftemperaturkristallisation aus Pentan (Lit.<sup>22)</sup> Sdp. 120–123°C/14 Torr).

IR (KBr): 3400, 3580, 815, 780, 760 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.0–2.2 (m, 10H); 2.22 ppm (s, 1).

*Darstellung der Methyl-[α-(trichlormethyl)carbinyl]-ether 8*: Zu der Lösung von 1 mol Aldehyd oder Keton, 115 ml Dimethylsulfat (1.2 mol) und 2.3 g BTEA (0.01 mol) in 240 ml Trichlormethan (3 mol) läßt man 130 ml 50proz. wäßriges Natriumhydroxid (2.4 mol) unter Rühren innerhalb von 2 h bei 30–35°C tropfen. Anschließend erhitzt man 30 min unter Rückfluß und gießt das abgekühlte Reaktionsgemisch in Wasser. Man trennt die organische Phase ab und arbeitet in üblicher Weise auf.

*1,1,1-Trichlor-2-methoxy-2-phenylethan (8a)*: 216 g (91%) farblose Kristalle, Schmp. 57–58°C (aus Methanol).

IR (KBr): 2820 (OCH<sub>3</sub>), 1110, 810, 785, 760, 705, 665, 620 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.42 (s, 3H); 4.65 (s, 1); 7.2–7.7 ppm (m, 5). — MS (70 eV): 238 (M<sup>+</sup> – H<sup>+</sup>); 202 (M<sup>+</sup> – HCl); 121 (M<sup>+</sup> – CCl<sub>3</sub>).

C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>3</sub>O (239.5) Ber. C 45.13 H 3.79 Cl 44.40 Gef. C 45.38 H 3.57 Cl 44.44

*1,1,1-Trichlor-2-methoxy-2-(4-methoxyphenyl)ethan (8b)*: 20.0 g (84% bei 0.1 mol) farbloses Öl, Sdp. 121°C/0.1 Torr, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5482.

IR (kap. Schicht): 2820 (m), 1610 (s), 1510 (s), 1250 (s), 1100 (s), 790 (ss) cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.40 (s, 3H); 3.82 (s, 3); 4.62 (s, 1); 7.47, 6.87 ppm (AB-Spektrum, 4H, J = 9 Hz).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>3</sub>O<sub>2</sub> (269.6) Ber. C 44.56 H 4.11 Cl 39.46 Gef. C 44.51 H 3.98 Cl 39.58

*1,1,1-Trichlor-2-methoxy-2-(p-tolyl)ethan (8c)*: 22.5 g (89% bei 0.1 mol) farbloses Öl, Sdp. 75–76°C/10<sup>-3</sup> Torr; Schmp. ca. 2°C; n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1.5372.

IR (kap. Schicht): 2810 (w, OCH<sub>3</sub>), 1100 (ss), 795 cm<sup>-1</sup> (ss). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.31 (s, 3H); 3.36 (s, 3); 4.61 (s, 1); 7.07, 7.18, 7.36, 7.47 ppm (AB-Typ, 4H). — MS (70 eV): 252 (M<sup>+</sup>, 0.6%), 216 (M<sup>+</sup> – HCl, 9%); 185 (M<sup>+</sup> – HCl, –OCH<sub>3</sub>), 10%); 134 (M<sup>+</sup> – CCl<sub>3</sub>), 100%).

C<sub>10</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>3</sub>O (253.6) Ber. C 47.38 H 4.37 Cl 41.95 Gef. C 47.50 H 4.41 Cl 42.13

*1,1,1-Trichlor-2-methoxy-3-methylbutan (8d)*: 50.3 g (49% bei 0.5 mol) farblose Flüssigkeit, Sdp. 66–67°C/12 Torr, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4600.

IR (kap. Schicht): 2810 (w, OCH<sub>3</sub>), 1130, 1090 (ss), 790, 750, 660 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.07, 1.14 (2d, 6H, diastereotope Methylgruppen, J = 7 Hz); 2.44 (d × Septett, J<sub>1</sub> = 7 Hz, J<sub>2</sub> = 3 Hz); 3.54 (d, 1, J = 3 Hz); 3.72 ppm (s, 3). — MS (70 eV): 161 (M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), 27%); 126 (M<sup>+</sup> – C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>), –Cl 100%); 87 (M<sup>+</sup> – CCl<sub>3</sub>), 89%.

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>3</sub>O (205.5) Ber. C 35.06 H 5.40 Cl 51.75 Gef. C 35.41 H 5.34 Cl 51.44

<sup>22)</sup> V. S. Abramov und V. K. Khairullin, Trudy Kazan. Khim. Tekhnol. Inst. im. S. M. Kirova 23, 65 (1957) [C. A. 52, 8938c (1958)].



*1,1,1-Trichlor-2-methoxy-2-methylpropan (8e)*: 155 g (81 %) farblose, außerordentlich flüchtige Kristalle von mentholartigem Geruch, Schmp. 77–78°C (zugeschm. Röhrchen). Reinigung durch Sublimation i. Wasserstrahlvak. bei 40°C.

IR (KBr): 2815 (w, OCH<sub>3</sub>), 1180, 1075, 790 cm<sup>-1</sup> (ss). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.58 (s, 6 H); 3.44 ppm (s, 3). — MS (70 eV): 175 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub><sup>+</sup>); 159 (M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub><sup>+</sup>); 155 (M<sup>+</sup> – Cl<sup>+</sup>); 124 (M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub><sup>+</sup>, –OCH<sub>3</sub><sup>+</sup>); 73 (M<sup>+</sup> – CCl<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100%).

C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>Cl<sub>3</sub>O (191.5) Ber. C 31.36 H 4.74 Cl 55.46 Gef. C 31.42 H 4.72 Cl 55.54

*1,1,1-Trichlor-2-methoxy-2-methylbutan (8f)*: 45 g (22 % bei 0.2 mol) farblose Flüssigkeit, Sdp. 76–77°C/12 Torr, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4727.

IR (kap. Schicht): 2820 (w), 1080, 785 cm<sup>-1</sup> (ss). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.02 (t, 3 H, J = 7 Hz); 1.39 (s, 3); 1.48 (q, 2, J = 7 Hz); 3.50 ppm (s, 3 H). — MS (70 eV): 175 (M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 60%); 168 (M<sup>+</sup> – HCl, 6%); 133 (M<sup>+</sup> – Cl<sup>+</sup>, –HCl, 17%); 87 (M<sup>+</sup> – CCl<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100%).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>3</sub>O (205.5) Ber. C 35.06 H 5.40 Cl 51.75 Gef. C 36.16 H 5.38 Cl 50.32

*1-Methoxy-1-(trichlormethyl)cyclopentan (8g)*: 24 g (55 % bei 0.2 mol) farblose Flüssigkeit, Sdp. 98°C/12 Torr, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.4966.

IR (kap. Schicht): 2820 (w), 1175, 1070, 765 cm<sup>-1</sup> (ss). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.6–2.6 (m, 8 H); 3.50 ppm (s, 3). — MS (70 eV): 99 (M<sup>+</sup> – CCl<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100%); 67 (M<sup>+</sup> – CCl<sub>3</sub><sup>+</sup>, –CH<sub>3</sub>OH, 58%).

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>Cl<sub>3</sub>O (217.5) Ber. C 38.65 H 5.10 Cl 48.90 Gef. C 39.32 H 5.16 Cl 48.66

*1-Methoxy-1-(trichlormethyl)cyclohexan (8h)*: 20 g (44 % bei 0.2 mol) farblose Flüssigkeit, Sdp. 117–118°C/12 Torr, n<sub>D</sub><sup>20</sup> 1.5019.

IR (kap. Schicht): 2825 (w), 1150, 1075, 775 cm<sup>-1</sup> (ss). — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.0–2.5 (m, 10 H); 3.53 ppm (s, 3). — MS (70 eV): 113 (M<sup>+</sup> – CCl<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100%); 81 (M<sup>+</sup> – CCl<sub>3</sub><sup>+</sup>, –CH<sub>3</sub>OH, 95%).

C<sub>8</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub>O (231.6) Ber. C 41.50 H 5.66 Cl 45.93 Gef. C 41.69 H 5.80 Cl 45.47

*3-Methoxy-1,5-diphenyl-3-(trichlormethyl)-1,4-pentadiin (8i)*: 2.21 g (61 % bei 0.01 mol) farblose Kristalle, Schmp. 103°C.

IR (KBr): 2820, 2225, 1085 (ss), 800, 750, 680 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.78 (s, 3 H); 7.2–7.6 ppm (m, 10). — MS (70 eV): 362 (M<sup>+</sup>, 0.9%); 331 (M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub><sup>+</sup>, 2%); 296 (M<sup>+</sup> – OCH<sub>3</sub><sup>+</sup>, –Cl<sup>+</sup>, 55%); 245 (M<sup>+</sup> – CCl<sub>3</sub><sup>+</sup>, 100%).

C<sub>19</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub>O (363.7) Ber. C 62.75 H 3.60 Cl 29.25 Gef. C 62.87 H 3.49 Cl 29.47

### *1,1-Dichlor-2-methoxyethylene 9*

*1,1-Dichlor-2-methoxy-2-phenylethylen (9a)*: 23.9 g **8a** (0.1 mol) und 0.5 mol Natrium-ethanolat in 100 ml Ethanol werden 8–14 h unter Rückfluß erhitzt. Man gießt in Wasser, extrahiert mit Pentan und destilliert. 19 g (93 %) farbloses Öl, Sdp. 85–86°C/0.01 Torr. Schmp. ca. 2°C.

IR (kap. Schicht): 2820, 1100 (ss), 1020, 995, 900, 690 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.35 (s, 3 H); 7.37 ppm (breites s, 5). — MS (70 eV): 202 (M<sup>+</sup>, 37.5%); 167 (M<sup>+</sup> – Cl<sup>+</sup>, 5%); 105 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CO<sup>+</sup>, 100%); 91 (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub><sup>+</sup>, 44%); 77 (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 63%).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>O (203.1) Ber. C 53.23 H 3.97 Cl 34.92 Gef. C 53.44 H 4.02 Cl 34.82

*1,1-Dichlor-2-(4-methoxyphenyl)ethylen (9b)*: Analog aus **8b** als farbloses Öl, Sdp. 89–91°C/0.01 Torr, n<sub>D</sub><sup>25</sup> 1.5665, Ausb. 78 %.

IR (kap. Schicht): 2830, 1600, 1240, 1170, 1100, 1030, 830 cm<sup>-1</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3.38 (s, 3 H); 3.80 (s, 3); 6.68, 7.40 ppm (AB-Quartett, 4 H, J = 9 Hz).

C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>Cl<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (233.1) Ber. C 51.33 H 4.32 Cl 30.42 Gef. C 51.45 H 4.32 Cl 30.34

*1,1-Dichlor-2-(p-tolyl)ethylen (9c)*: Analog aus **8c** als farblose Kristalle, Schmp. 48–49°C, Ausb. 84%.

IR (KBr): 2830, 1605, 1290, 1275, 1110, 1020, 1090, 910 (ss), 830, 775  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.36$  (s, 3H); 3.45 (s, 3); 7.1–7.5 ppm (symm. m vom AB-Typ, 4H). – MS (70 eV): 216 ( $\text{M}^+$ , 89%); 201 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 18%); 151 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ ,  $-\text{CH}_2\text{O}$ ); 119 ( $\text{C}_7\text{H}_7\text{CO}^+$ , 100%).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$  (217.1) Ber. C 55.33 H 4.64 Cl 32.66 Gef. C 55.66 H 4.82 Cl 32.95

*1,1-Dichlor-2-methoxy-3-methyl-1-buten (9d)*: Analog aus **8d** als farblose Flüssigkeit, Sdp. 50–51°C/12 Torr,  $n_D^{25}$  1.4560, Ausb. 86%.

IR (kap. Schicht): 2980 (s), 2940, 2885, 2830 (w), 1610, 1250 (s), 1090 (ss), 1005, 930, 910 (ss), 825  $\text{cm}^{-1}$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.96$  (d, 6H,  $J = 7$  Hz); 2.92 (Septett, 1H, 7 Hz); 3.59 ppm (s, 3H). – MS (70 eV): 168 ( $\text{M}^+$ , 43%); 153 ( $\text{M}^+ - \text{CH}_3$ , 48%); 137 ( $\text{M}^+ - \text{OCH}_3$ , 6%); 133 ( $\text{M}^+ - \text{Cl}$ , 100%); 43 ( $\text{C}_3\text{H}_7$ , 37%).

$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{O}$  (169.1) Ber. C 42.63 H 5.96 Cl 41.94 Gef. C 42.94 H 5.87 Cl 41.50

*Umsetzung von Benzaldehyd mit Trichlormethan/Natriumhydroxid bei 45°C*: Zur Lösung von 10.6 g Benzaldehyd (0.1 mol) und 114 mg BTEA (5.0 mmol) in Trichlormethan (16 ml, 0.2 mol) tropfte man bei 45°C 21 ml 50proz. wäßriges Natriumhydroxid (0.4 mol) innerhalb von 30 min zu und hielt noch 5 h bei dieser Temperatur. Die organische Phase enthielt nach dieser Zeit 2,2,2-Trichlor-1-phenylethanol (**7a**) (3.11 g, 13%) und Benzylalkohol (4.64 g, 43%), NMR-spektroskopisch ermittelt. Aus der wäßrig-alkalischen Phase isolierte man nach dem Ansäuern Benzoesäure (5.12 g, 42%) und Ameisensäure (1.8 g).

*Darstellung der  $\alpha$ -Hydroxycarbonsäuren 11*: Die Lösung von 1 mol Aldehyd oder Keton und 2.3 g BTEA (0.01 mol) in 80 ml Trichlormethan (2 mol) wird auf 56°C erhitzt. Nach Entfernen des Heizbades tropft man 212 ml 50proz. wäßriges Natriumhydroxid unter kräftigem Rühren so zu, daß die Reaktionstemperatur – ggf. bei leichter Kühlung mit einem Wasserbad – bei  $56 \pm 2^\circ\text{C}$  gehalten wird. Man hält noch 1 h bei dieser Temperatur und gießt dann in so viel Wasser ein, daß sich die entstandenen Natriumsalze lösen. Nach dem Ausethern alkalilunlöslicher Produkte säuert man die wäßrige Phase auf pH 2–4 an. Im Falle der aromatischen Aldehyde extrahiert man über Nacht kontinuierlich mit Ether und isoliert die Mandelsäuren aus dem Etherextrakt (vgl. Schema 2 und Lit.<sup>14)</sup>).

Im Falle der aliphatischen Ketone wird die angesäuerte wäßrige Phase zunächst zweimal mit je 50 ml Trichlormethan extrahiert. Man erhält so das Gemisch der  $\alpha$ -Chlor und  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren. Zur Gewinnung der Hydroxycarbonsäuren **11** perforiert man die restliche wäßrige Phase über Nacht mit Ether.

*Umsetzung von Aceton* (58.1 g, 1 mol): 57.0 g (55%) *2-Hydroxy-2-methylpropionsäure (11d)*, Schmp. 79–80°C aus Tetrachlormethan (Lit.<sup>23</sup>) Schmp. 80°C).

*Umsetzung von Cyclopentanon* (16.8 g, 0.2 mol): 7.0 g (27%) *1-Hydroxy-1-cyclopentancarbonsäure (11e)*, Schmp. 105°C aus Tetrachlormethan (Lit.<sup>24</sup>) Schmp. 103°C).

5.1 g (23%) *1-Cyclopenten-1-carbonsäure (13e)*, Schmp. 118°C aus Wasser (Lit.<sup>25</sup>) Schmp. 120°C). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.7$ –2.3 (m, 2H); 2.3–2.9 (m, 4); 6.87 (m, 1); 11.6 ppm (s, 1).

*Umsetzung von Cyclohexanon* (19.6 g, 0.2 mol): 8.4 g (29%) *1-Hydroxy-1-cyclohexancarbonsäure (11f)*, Schmp. 105–106°C aus Benzol/n-Hexan (Lit.<sup>26</sup>) Schmp. 106°C).

<sup>23</sup>) W. Markownikow, Liebigs Ann. Chem. **153**, 228 (1870).

<sup>24</sup>) J. Wislicenus, Liebigs Ann. Chem. **275**, 333 (1893).

<sup>25</sup>) W. Dieckmann, Liebigs Ann. Chem. **317**, 27 (1901).

<sup>26</sup>) H. Bucherer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **27**, 1231 (1894).

Das aus dem Trichlormethanextrakt isolierte Carbonsäuregemisch (4.4 g) enthält 55% *1-Cyclohexen-1-carbonsäure* (**13f**) und 45% *1-Chlor-1-cyclohexancarbonsäure* (**12f**) (NMR-spektroskopisch bestimmt).

*Umsetzung von Cycloheptanon* (22.4 g, 0.1 mol): 2.2 g (13%) *1-Hydroxy-1-cycloheptancarbonsäure* (**11g**), Schmp. 76°C aus Cyclohexan (Lit.<sup>27)</sup> Schmp. 78°C).

Das aus dem Trichlormethanextrakt isolierte Carbonsäuregemisch enthält 48% *1-Chlor-1-cycloheptancarbonsäure* (**12g**) und 52% *1-Cyclohepten-1-carbonsäure* (**13g**) (NMR-spektroskopisch bestimmt). 6.0 g (55%) Cycloheptanon wurden unverändert zurückgewonnen.

*Umsetzung von Bicyclo[2.2.1]heptan-2-on* (22.0 g, 0.1 mol): 6.8 g (43%) *2-Hydroxybicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonsäure* (**11h**), Schmp. 65–79°C, vermutlich *exo/endo*-Gemisch.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.0–2.6 (m, 10H); 7.80 ppm (s, breit 2H).

Aus dem mutmaßlichen Gemisch der α-Chlor- und α,β-ungesättigten Carbonsäure wurde als einziges kristallines Produkt (2.5 g, 18%) *Nortricyclan-2-carbonsäure* (**14**), Schmp. 116°C aus Wasser (Lit.<sup>28</sup>) Schmp. 116°C isoliert.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.37 (breites s) + 1.46 (d, *J* = 1.5 Hz) 5H; 1.94 (s) + 2.06 (breites s) 3H; 11.7 ppm (s, 1H) (Lit.<sup>29</sup>): δ = 1.37, 1.46, 1.90, 1.99, 12.4 ppm).

C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (138.1) Ber. C 69.55 H 7.30 Gef. C 69.40 H 7.28

*Umsetzung von Adamantan-2-on* (4.10 g, 27.3 mmol): 1.00 g (17%) *2-Chloradamantan-2-carbonsäure* (**12i**), farblose Kristalle, sublimiert bei 90°C/0.01 Torr, Schmp. 142°C.

IR (KBr): 1695 (ss), 1275 (s), 730, 685 (m) cm<sup>-1</sup>. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.6–2.0 (m, 10H); 2.1–2.7 (m, 4); 11.3 ppm (s, 1H). – MS (70 eV): 214 (M<sup>+</sup>, 15%); 178 (M<sup>+</sup> – HCl, 42%); 179 (M<sup>+</sup> – Cl, 100%); 169 (M<sup>+</sup> – CO<sub>2</sub>H, 58%).

C<sub>10</sub>H<sub>15</sub>ClO<sub>2</sub> (214.5) Ber. C 61.52 H 7.05 Cl 16.52 Gef. C 61.64 H 7.11 Cl 16.37

<sup>27)</sup> O. Wallach, Liebigs Ann. Chem. **345**, 139 (1906).

<sup>28)</sup> K. Alder, Chem. Ber. **93**, 2271 (1960).

<sup>29)</sup> H. Hart, J. Org. Chem. **24**, 1261 (1969).