

Carben-Reaktionen, XI<sup>1)</sup>

## Addition von Dimethoxycarben an Diene

Werner Lilienblum und Reinhard W. Hoffmann\*

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Lahnberge, D-3550 Marburg an der Lahn

Eingegangen am 27. Dezember 1976

Dimethoxycarben (2) addiert sich an Tropon zum 1,4-Addukt 7. Auch bei der Umsetzung mit Tetracyclon erhält man das Produkt 9 einer 1,4-Addition. Dagegen addiert sich 2 an die terminale Doppelbindung von 1-phenyl-substituierten Butadienen zu den 1,2-Addukten 3. Die Addition von 2 an [ $\beta$ -D<sub>1</sub>]Styrol verläuft stereospezifisch.

Carbene Reactions, XI<sup>1)</sup>

## Addition of Dimethoxycarbene to Dienes

Dimethoxycarbene (2) adds to tropone with formation of the 1,4-adduct 7. Similarly with tetracyclone the product 9 resulting from 1,4-addition is obtained. In contrast 2 adds to the terminal double bond of 1-phenyl-substituted butadienes forming the 1,2-adducts 3. The addition of 2 to [ $\beta$ -D<sub>1</sub>]styrene is stereospecific.

Die cheletrope Eliminierung des „Carbens“ Kohlenmonoxid aus  $\Delta^3$ -Cyclopentenonen ist ein symmetrieerlaubter Prozeß<sup>2)</sup>. Das gleiche gilt für die von uns seit längerem untersuchte Bildung des Dimethoxycarbens durch thermische Cycloeliminierung aus einem 7,7-Dimethoxynorborenen 1<sup>3)</sup>. Insofern dürfte auch die Umkehrung dieses Vorganges – eine 1,4-Addition eines Carbens an ein Dien – symmetrieerlaubt sein. Man sollte sie realisieren können, sofern andere Stabilisierungsmöglichkeiten des Carbens ungünstiger sind. Die glatte 1,4-Addition des Dimethoxycarbens 2 an Heterodiene<sup>4)</sup> ermutigte uns, die Addition von 2 an Diene zu untersuchen: beim Erhitzen von 1 in *trans*-1-Phenylbutadien entstand in 32proz. Ausbeute (bezogen auf freigesetztes 2)<sup>5)</sup> das Cyclopropan 3a, dessen Konstitution aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum folgt.

Beim Erhitzen auf 220°C lagerte sich 3a glatt in 6 um. Die Vinylcyclopropan  $\rightarrow$  Cyclopenten-Umlagerung<sup>6)</sup> trat dank der Methoxylgruppen schon bei vergleichsweise milden Bedingungen ein<sup>7)</sup>. Die Kenntnis der <sup>1</sup>H-NMR-Signale von 6 erlaubte die Aussage,

<sup>1)</sup> X. Mitteil.: R. W. Hoffmann und M. Reiffen, Chem. Ber. 110, 49 (1977).

<sup>2)</sup> R. B. Woodward und R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 8, 781 (1969).

<sup>3)</sup> R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 83, 595 (1971); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 10, 529 (1971).

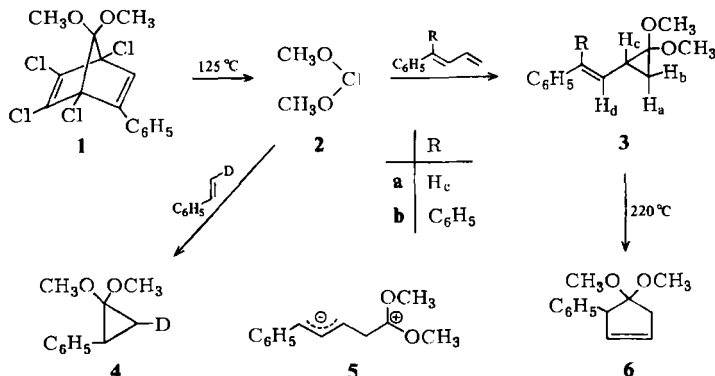
<sup>4)</sup> R. W. Hoffmann, K. Steinbach und W. Lilienblum, Chem. Ber. 109, 1759 (1976).

<sup>5)</sup> R. W. Hoffmann, W. Lilienblum und B. Dittrich, Chem. Ber. 107, 3395 (1974).

<sup>6)</sup> C. D. Gutsche und D. Redmore, Carbocyclic Ring Expansion Reactions, Kap. 10, Academic Press, New York, 1968.

<sup>7)</sup> Vgl. E. J. Corey und S. W. Walinsky, J. Am. Chem. Soc. 94, 8932 (1972); B. M. Trost und M. J. Bogdanowicz, ebenda 95, 289 (1973); J. M. Simpson und H. G. Richey jr., Tetrahedron Lett. 1973, 2545; H. G. Richey jr. und D. W. Shull, ebenda 1976, 575.

daß im Rohprodukt der Umsetzung von **1** mit 1-Phenylbutadien kein **6** enthalten ist, eine 1,4-Addition von **2** an dieses Dien also nicht eintrat. Ebenso wenig erkannte man Signale, die von einem 1,2-Addukt an die disubstituierte Doppelbindung herrühren.



Nach der Thermolyse von **1** in Gegenwart von *1,1*-Diphenylbutadien zeigte das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum die Bildung eines Adduktes in ca. 50proz. Ausbeute an. Dieses konnte nach verlustreicher Chromatographie mit 18% Ausbeute erhalten werden. Laut <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum kommt ihm die Konstitution **3b** zu. Andererseits entstand bei der Thermolyse von **1** in Gegenwart von *trans*-*1,4*-Diphenylbutadien kein Carben-Addukt. Vielmehr erhielt man in 60–70proz. Ausbeute das Dimere von **2**, Tetramethoxyethylen. Dies entspricht Beobachtungen, wonach sich **2** wohl an Styrol<sup>4)</sup>, nicht aber an Stilben addiert<sup>8)</sup>. Offensichtlich ist **2** nicht in der Lage, ein konjugiertes System in der Mitte, d. h. unter Aufhebung der Konjugation, anzugreifen. Die Präferenz für den Carbenangriff am terminalen C-Atom wirft die Frage auf, ob die Bildung von **3a** einstufig oder polar mehrstufig über **5** verläuft, wobei die gestreckte Konfiguration von **5** einen Ringschluß zu **3** begünstigt und den zu **6** ausschließt. Diese Überlegungen könnten entsprechend für die Addition von **2** an Styrol gelten, weswegen wir die Stereochemie dieser Addition überprüft haben: beim Erhitzen von **1** in  $\beta$ -Deuteriostyrol (*Z*:*E* = 3:7) entstand das Addukt **4**. Das *Z*:*E*-Verhältnis von **4** wurde aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zu 3:7 entnommen und entspricht damit dem des eingesetzten Deuteriostyrols. Die Addition von **2** an Styrol dürfte demzufolge überwiegend oder ausschließlich einstufig verlaufen\*).

Das Ausbleiben einer 1,4-Addition von **2** an die Phenylbutadiene könnte sterische Gründe haben, sofern das Dien überwiegend in der *s-trans*-Konformation vorliegt. Insofern wären die Verhältnisse z. B. beim Cycloheptatrien günstiger. Nach Freisetzung von **2** in Cycloheptatrien ließ sich jedoch kein Addukt nachweisen, vielmehr entstand wiederum Tetramethoxyethylen in hohen Ausbeuten. Ebenso wenig gelang eine Homo-1,4-Addition von **2** an Norbornadien, obwohl dieses mit Difluorcarben<sup>9)</sup>, ja selbst mit Dichlorcarben<sup>10)</sup>, Homo-1,4-Addukte ergibt.

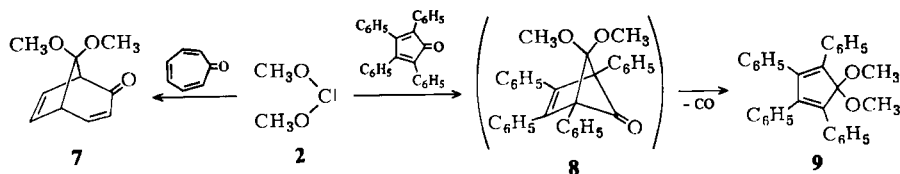
<sup>4)</sup> Anmerkung bei der Korrektur (26. 7. 1977): Dies wurde inzwischen von der Arbeitsgruppe Moss bestätigt: R. A. Moss und J. K. Huselton, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 950.

<sup>8)</sup> W. Lilienblum, Dissertation, Univ. Marburg 1975.

<sup>9)</sup> C. W. Jefford, T. Kabengele, J. Kovacs und U. Burger, Helv. Chim. Acta 57, 104 (1974).

<sup>10)</sup> C. W. Jefford, V. de los Heros und U. Burger, Tetrahedron Lett. 1976, 703; P. M. Kwantes und G. W. Klumpp, ebenda 1976, 707.

In Übereinstimmung mit den nucleophilen Eigenschaften des Dimethoxycarbens<sup>11)</sup> gelang jedoch eine 1,4-Addition von **2** an das elektrophile Dien Tropon: Nach Erhitzen von **1** in überschüssigem Tropon resultierten 41% des Adduktes **7**, wobei über die Art der Addition – einstufig oder mehrstufig – bislang keine Aussage möglich ist.



Wie das nucleophile Diphenylcyclopropenyliden<sup>12)</sup> addierte sich **2** auch an *Tetracyclone*. Dabei entstand in 23proz. Ausbeute das bislang unbekannte Acetal **9** des *Tetracyclons*. Wir vermuten, daß **2** sich an *Tetracyclone* zunächst zum Addukt **8** addierte, das dann unter Kohlenmonoxid-Abspaltung in **9** überging. Alternativ wäre denkbar, daß **9** aus **1** durch Umacetalisierung entstanden sei. Dies erscheint uns schon deswegen unwahrscheinlich<sup>13)</sup>, weil dabei ein antiaromatisches Cyclopentadienyl-Kation durchlaufen werden müßte. So gelang es uns z. B. nicht, **9** aus *Tetracyclone* durch Einwirkung von Orthoameisensäure-trimethylester und Säure in siedendem Benzol zu erhalten. Ebenso wenig hydrolysierte **9** beim Erhitzen mit wäßriger Essigsäure, wohl aber durch Einwirkung von konz. Schwefelsäure.

Interessant ist schließlich das UV-Spektrum des Ketals **9**: wie bei anderen Cyclopentadienonacetalen ist die längstwellige Bande bei 377 nm gegenüber der des Tetraphenylcyclopentadiens<sup>14)</sup> durch Spirokonjugation<sup>15)</sup> um 31 nm bathochrom verschoben.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Untersuchung. Der *Deutschen Shell Chemie GmbH* und der *BASF Aktiengesellschaft* danken wir für Chemikalienspenden.

## Experimenteller Teil<sup>16)</sup>

1. *1,1-Dimethoxy-2-(trans-styryl)cyclopropan* (**3a**): 8.28 g (64 mmol) 1-Phenyl-1,3-butadien<sup>17)</sup> und 10.98 g (30 mmol) **1** wurden in 10 ml wasserfreiem Chlorbenzol 2 h unter Stickstoff auf 125°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde die Ausbeute an 2,3,4,5-Tetrachlorbiphenyl säulenchromatographisch und gaschromatographisch<sup>5)</sup> bestimmt. Durch fraktionierende Destillation des Reaktionsgutes über eine 10-cm-Vigreuxkolonne wurden 1.20 g (32%) **3a** vom Sdp. 69–71°C/0.02 Torr erhalten.

IR (Film): 3000, 1650, 1600, 1500, 1450, 1380, 1280, 1220, 1160, 1060, 965, 880, 755, 700 cm<sup>-1</sup>.  
 – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): τ = 2.6–2.9 (m, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 3.54 (d, J<sub>d,e</sub> = 16 Hz, H<sub>c</sub>), 4.07 (d, J<sub>d,e</sub> = 16 Hz, von d, J<sub>c,d</sub> = 9.3 Hz, H<sub>d</sub>), 6.64 (s, CH<sub>3</sub>O), 6.66 (s, CH<sub>3</sub>O), 7.97 (t, J<sub>b,c</sub> ≈ J<sub>c,d</sub> ≈ 9.5 Hz, von d,

<sup>11)</sup> R. W. Hoffmann und M. Reiffen, Chem. Ber. **109**, 2565 (1976).

<sup>12)</sup> T. Mitsuhashi und W. M. Jones, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 103.

<sup>13)</sup> Für weitere Argumente siehe Lit.<sup>8)</sup>.

<sup>14)</sup> J. P. Phillips, R. E. Lyle und P. R. Jones, Organic Electronic Spectral Data, Vol. V, S. 902, Interscience Publishers, New York 1969.

<sup>15)</sup> H. E. Simmons und T. Fukunaga, J. Am. Chem. Soc. **89**, 5208 (1967).

<sup>16)</sup> Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert; <sup>1</sup>H-NMR: Varian T 60 und XL 100, Standard TMS intern; <sup>13</sup>C-NMR: Varian CFT 20; IR: Perkin-Elmer 157 und 457; MS: Varian 711; UV: Beckman DK 2.

<sup>17)</sup> G. Wittig und U. Schöllkopf, Chem. Ber. **87**, 1318 (1954).

$J_{a,c} = 6.3$  Hz,  $H_a$ ), 8.71 (d,  $J_{b,c} = 9.5$  Hz, von d,  $J_{a,b} = 5.5$  Hz,  $H_b$ ), 9.05 (d,  $J_{a,c} = 6.3$  Hz, von d,  $J_{a,b} = 5.5$  Hz,  $H_a$ ).

$C_{13}H_{16}O_2$  (204.3) Ber. C 76.44 H 7.90 Gef. C 76.70 H 8.02

2. 4,4-Dimethoxy-3-phenyl-1-cyclopenten (**6**): 0.82 g (4 mmol) **3a** wurden in 20 ml wasserfreiem *o*-Dichlorbenzol 11.5 h auf 220°C erhitzt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wurde der Rückstand über eine 15-cm-Spaltrohrkolonne fraktioniert: 0.38 g (47%) **6** vom Sdp. 69°C/0.01 Torr.

IR (Film): 3060, 3030, 2940, 2830, 1600, 1495, 1450, 1310, 1140, 1050, 850, 840, 750, 700  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 2.79$  (mc,  $C_6H_5$ ), 4.02–4.45 (m, 2H), 6.02–6.15 (m, 1H), 6.70 (s,  $CH_3O$ ), 7.04 (s,  $CH_3O$ ), 7.32–7.44 (m,  $CH_2$ ).

$C_{13}H_{16}O_2$  (204.3) Ber. C 76.44 H 7.90 Gef. C 76.43 H 7.85 Molmasse 204 (MS)

3. 1,1-Dimethoxy-2-(2,2-diphenylvinyl)cyclopropan (**3b**): 5.49 g (15 mmol) **1** und 15.45 g (75 mmol) 1,1-Diphenyl-1,3-butadien<sup>18)</sup> wurden wie unter 1. umgesetzt. Die Ausbeute an Tetrachlorbiphenyl wurde gaschromatographisch<sup>9)</sup> zu 50% bestimmt. Zweimal 1/10 des Reaktionsgutes wurden über eine 15 cm  $\times$  1.5-cm-Säule mit neutralem Aluminiumoxid, Akt. III, mit Benzol/Petrolether (40–60°C) 1:1 chromatographiert. Die langsam wandernde Produktfraktion wurde gesammelt und schichtchromatographisch an 2 mm Kieselgel mit Chloroform gereinigt. Nach Umkristallisieren aus Methylencchlorid/Petrolether (60–70°C) 1:4 resultierten 85 mg ( $\approx$  18% im Gesamtansatz) **3b** vom Schmp. 98.5–100°C.

IR (KBr): 1630, 1595, 1490, 1440, 1340, 1280, 1210, 1110, 1070, 1050, 770, 705  $cm^{-1}$ . –  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\tau = 2.5$ –2.8 (10H), 4.19 (d,  $J_{c,d} = 10$  Hz,  $H_d$ ), 6.53 (s,  $CH_3O$ ), 6.67 (s,  $CH_3O$ ), 7.98 (t,  $J_{b,c} \approx J_{c,d} \approx 10$  Hz, von d,  $J_{a,c} = 6.3$  Hz,  $H_c$ ), 8.75 (d,  $J_{b,c} = 10$  Hz, von d,  $J_{a,b} = 5.5$  Hz,  $H_b$ ), 9.0 (d,  $J_{a,c} = 6.3$  Hz, von d,  $J_{a,b} = 5.5$  Hz,  $H_a$ ).

$C_{19}H_{20}O_2$  (280.4) Ber. C 81.40 H 7.19 Gef. C 81.06 H 7.13

4. Thermolyse von **1** in *trans*-1,4-Diphenylbutadien: 3.09 g (15 mmol) 1,4-Diphenyl-1,3-butadien und 1.10 g (3 mmol) **1** wurden in 20 ml wasserfreiem Chlorbenzol wie unter 1. umgesetzt. Aus dem  $^1H$ -NMR-Spektrum des Reaktionsgutes erkannte man die Bildung von  $\approx$  60–70% an Tetramethoxyethylen.

5. 1-Deuterio-2,2-dimethoxy-3-phenylcyclopropan (**4**): [ $\beta$ - $D_1$ ]Styrol wurde aus *trans*- $\beta$ -Trimethylsilylstyrol<sup>19)</sup> und  $DCI$ <sup>20)</sup> gewonnen<sup>21)</sup>; es war laut  $^1H$ -NMR und Massenspektrum zu  $88 \pm 1\%$  monodeutert. Das *E/Z*-Verhältnis war 7:3.

7.32 g (20 mmol) **1** und 6.10 g (59 mmol) [ $D_1$ ]Styrol wurden in 15 ml wasserfreiem Chlorbenzol unter Stickstoff 2.5 h auf 125°C erhitzt. Während der Reaktionsdauer wurde eine Lösung von 21 mg (0.2 mmol) *p*-Benzochinon in 2 ml Chlorbenzol zutropft. Nach Abdestillieren des überschüssigen [ $D_1$ ]Styrols (*E/Z*-Verhältnis laut  $^1H$ -NMR 7:3) wurde die Ausbeute an Tetrachlorbiphenyl im Rückstand wie unter 1. zu 62% bestimmt. Durch Aufnehmen in 15 ml siedendem Benzol und Fällen mit 70 ml Methanol wurde das gebildete Polystyrol abgetrennt. Die Mutterlauge wurde vom Lösungsmittel befreit und über eine 15 cm lange Spaltrohrkolonne fraktioniert: 0.25 g (17%) 1-Deuterio-2,2-dimethoxy-3-phenylcyclopropan vom Sdp. 50–53°C/0.05 Torr. Aus dem  $^1H$ -NMR-Spektrum – vgl. Lit.<sup>5)</sup> – konnte das *E/Z*-Verhältnis zu 7:3 entnommen werden. Der Anteil an undeutertem **4** lag bei 12%.

<sup>18)</sup> J. J. Eisch und G. R. Husk, J. Org. Chem. **31**, 589 (1966).

<sup>19)</sup> D. Seyferth, L. G. Vaughan und R. Suzuki, J. Organomet. Chem. **1**, 437 (1964).

<sup>20)</sup> G. Brauer, Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie, 2. Aufl., Bd. I, S. 128, F. Enke, Stuttgart 1960.

<sup>21)</sup> K. E. Koehn und W. P. Weber, J. Am. Chem. Soc. **95**, 3416 (1973).

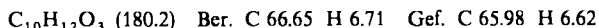
6. *Thermolyse von 1 in Cycloheptatrien*: 0.28 g (3 mmol) Cycloheptatrien und 0.37 g (1 mmol) **1** wurden wie unter 1. umgesetzt. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohproduktes erkannte man die Bildung von 62% Tetrachlorbiphenyl und, darauf bezogen, von 95–100% Tetramethoxyethylen.

7. *Thermolyse von 1 in Norbornadien*: 23.5 g (26 mmol) Norbornadien und 10.98 g (30 mmol) **1** wurden im Bombenrohr 6.5 h auf  $125^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach Abdestillieren des Norbornadiens wurde in 50 ml wasserfreiem Methylenchlorid aufgenommen und die gebildeten Polymeren durch Versetzen mit 50 ml wasserfreiem Methanol ausgefällt. In den Mutterlaugen wurde die Ausbeute an Tetrachlorbiphenyl gaschromatographisch<sup>5)</sup> zu 87% bestimmt. Bei der Fraktionierung des Rückstandes gingen bei  $61-64^\circ\text{C}/12$  Torr 1.18 g (50%) Pentamethoxyethan über, dessen  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit früher bestimmten Daten<sup>22)</sup> übereinstimmte.

8. *8,8-Dimethoxybicyclo[3.2.1]octa-3,6-dien-2-on (7)*: 10.98 g (30 mmol) **1** und 10.4 g (98 mmol) frisch destilliertes Tropon<sup>23)</sup> wurden in 20 ml wasserfreiem Chlorbenzol unter Stickstoff im Dunkeln 2.5 h auf  $125^\circ\text{C}$  erhitzt. Bei der destillativen Auftrennung gingen Tropon und **7** bei  $40-42^\circ\text{C}/0.01$  Torr über. Im Rückstand wurde die Ausbeute an Tetrachlorbiphenyl zu 35% bestimmt.  $1/5$  des Destillats wurde an einer  $40\text{ cm} \times 3\text{ cm}$ -Säule von Kiesegel mit Essigester chromatographiert. Als 2. Fraktion wurden 0.19 g eines gelben Öls erhalten, das i. Vak. umkondensiert wurde: 0.14 g (41% im Gesamtansatz) **7** als farblose Flüssigkeit.

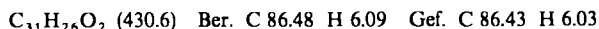
IR (Film): 3000, 2850, 1690, 1590, 1460, 1370, 1300, 1120, 1080, 1030, 900, 860, 830,  $740\text{ cm}^{-1}$ .  
 –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\tau = 2.83$  (d,  $J_{3,4} = 10$  Hz, von d,  $J_{4,5} = 7$  Hz, 4-H), 3.35 (d,  $J_{6,7} = 6$  Hz, von d,  $J_{1,7} = 4$  Hz, 7-H), 4.02 (d,  $J_{6,7} = 6$  Hz, von d,  $J_{5,6} = 4$  Hz, 6-H), 4.33 (d,  $J_{3,4} = 10$  Hz, von d,  $J_{3,5} = 2$  Hz, 3-H), 6.44 (d,  $J_{4,5} = 7$  Hz, von d,  $J_{5,6} = 4$  Hz, von d,  $J_{3,5} = 2$  Hz, 5-H), 6.76 (m, teilweise verdeckt, 1-H), 6.76 (s,  $\text{CH}_3\text{O}$ ), 6.82 (s,  $\text{CH}_3\text{O}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3/\text{TMS}$ ):  $\delta = 48.31$  (C-5), 49.46, 50.87 ( $2\text{ CH}_3\text{O}$ ), 62.11 (C-1), 118.37 (C-8), 126.61, 128.56, 143.18 (C-3, -6, -7), 147.64 (C-4), 195.96 (C-2).

Zur Analyse wurde eine Probe noch einmal gaschromatographisch (Perkin-Elmer F 21,  $1.80\text{ m} \times 0.9\text{ cm}$  Säule mit Carbowax 20 M auf Chromosorb G, DMCS,  $180^\circ$ ,  $150\text{ ml N}_2/\text{min}$ ) gereinigt:



9. *5,5-Dimethoxy-1,2,3,4-tetraphenyl-1,3-cyclopentadien (9)*: 1.29 g (3 mmol) Tetracyclon und 1.10 g (3 mmol) **1** wurden in 15 ml wasserfreiem Chlorbenzol wie unter 1. umgesetzt. Die Ausbeute an Tetrachlorbiphenyl wurde zu 58% ermittelt. Die Hälfte des Destillationsrückstandes wurde über eine  $30\text{ cm} \times 2\text{ cm}$ -Trockensäule mit Aluminiumoxid neutral, Akt. III, mit Benzol chromatographiert. Die gelbe Zone wurde mit Methylenchlorid extrahiert und zweimal aus Benzol/Petrolether ( $40-60^\circ\text{C}$ ) 1:6 umkristallisiert: 80 mg (23% vom Gesamtansatz) gelbgrüne Kristalle vom Schmp.  $192-192.5^\circ\text{C}$ .

IR (KBr): 3050, 2950, 2930, 2830, 1595, 1500, 1490, 1445, 1135, 1090, 810, 780, 750,  $700\text{ cm}^{-1}$ .  
 –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\tau = 2.5-3.3$  (m, arom. H), 6.77 (s,  $\text{CH}_3\text{O}$ ). – UV ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ):  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ) = 252 ( $25700$ ), 285 ( $18700$ ), 377 nm ( $10200$ ).



<sup>22)</sup> R. W. Hoffmann, J. Schneider und H. Häuser, Chem. Ber. **99**, 1892 (1966).

<sup>23)</sup> T. Ikemi, T. Nozoe und H. Sugiyama, Chem. Ind. (London) **1960**, 932.