

Veretherungen von Diolen, Triolen und Hydroxycarbonsäurederivaten über Thallium(I)-alkoholate

Eine neue Variante der *Williamson*-Reaktion

Hans-Otto Kalinowski^a, Gerhard Crass^b und Dieter Seebach^{*b}

Institut für Organische Chemie der Universität Gießen^a,
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen, und

Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich^b,
ETH-Zentrum, Universitätstr. 16, CH-8092 Zürich

Eingegangen am 16. Mai 1980

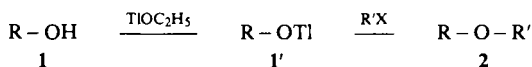
Die in den Tabellen 1 und 2 angegebenen Veretherungen gelingen durch Überführung von Hydroxyverbindungen, die weitere Sauerstoff-Funktionen enthalten, in die Thalliumalkoholate und Umsetzung mit Alkylhalogeniden. Bedingungen für das Gelingen und die Vor- und Nachteile der Reaktion werden diskutiert.

Etherifications of Diols, Triols, and Hydroxycarboxylic Acid Derivatives through Thallium(I) Alkoxides

A New Variant of the *Williamson* Reaction

The etherifications listed in tables 1 and 2 are achieved by converting hydroxy-derivatives, which contain additional oxygen functions, into thallium(I) alkoxides with thallium ethoxide, and treatment with haloalkanes. The scope and limitations of the method are discussed.

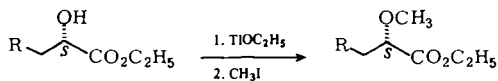
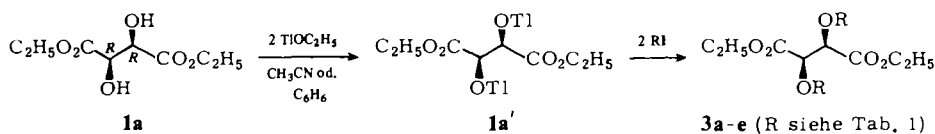
In einer Kurzmitteilung¹⁾ berichteten wir vor einiger Zeit über eine neue Variante der *Williamson*-Ethersynthese aus Polyolen mit Hilfe von Thallium(I)-alkoholaten, $1 \rightarrow 1' \rightarrow 2$. Im folgenden



geben wir weitere Einzelheiten über diese Methode bekannt. Umsetzungen von Thalliumsalzen mit Methyljodid wurden bereits früher beschrieben²⁾, wobei insbesondere verschiedene Zucker und Carbonsäuren mit wechselndem Erfolg methyliert bzw. verestert wurden. In neuerer Zeit haben die Reaktionen mit Thalliumverbindungen durch die Arbeiten von *Taylor* und *McKillop* in der organischen Synthese einen breiten Anwendungsbereich gefunden³⁾. – Die klassischen Verfahren der Veretherung von OH-Gruppen mit NaH/Alkylhalogenid (od. Dimethylsulfat) oder Ag₂O/Alkylhalogenid führen nur mit reaktiven Alkylierungsmitteln wie Dimethylsulfat, Methyl- oder Ethyljodid in befriedigenden Ausbeuten zu den Ethern⁴⁾. Eine weitere Schwierigkeit besteht in der Herstellung der Alkalimetallalkoholate von höhermolekularen sowie von sekundären und tertiären Alkoholen⁴⁾, die nur mit so reaktiven Reagentien wie Natriumhydrid, Natriumamid oder Naphthalin/Natrium erzeugt werden können. Zudem liefern diese Methoden bei Polyhy-

droxyverbindungen Gemische aus einfach- und polyalkylierten Produkten. Die klassische Ag_2O -Methode kann zwar bei der Methylierung von Zuckern oder Hydroxycarbonsäuren unter Verwendung von Methyljodid mit Erfolg angewendet werden⁵⁾, sie versagt aber beim Einsatz von länger-kettigen Alkylhalogeniden und ist zudem recht kostspielig. Veretherungen unter Phasentransferbedingungen⁶⁾ gelingen nicht mit Hydroxycarbonsäureestern und sind außerdem auf die Verwendung von Dialkylsulfaten und Alkylchloriden beschränkt.

Für die Herstellung von chiralen Hilfsstoffen für die asymmetrische Synthese⁷⁾ suchten wir eine Veretherungsmethode, die folgenden Anforderungen genügen sollte: (a) Veretherung von primären, sekundären und tertiären OH-Gruppen; (b) Möglichkeit des Einsatzes von länger-kettigen (bis C_{18}) Alkylbromiden und -iodiden; (c) milde Reaktionsbedingungen, die es erlauben, chirale Substrate mit OH-Gruppen direkt am Chiralitätszentrum und mit carbonylaktiviertem α -H-Atom ohne Racemisierung zur Reaktion zu bringen. – Aufgrund unserer Beobachtungen bei der Methylierung von Weinsäure-diethylester mit Natriumhydrid/Dimethylsulfat und der in der Literatur⁸⁾ als aufwendig und umständlich beschriebenen Herstellung des Dinatriumsalzes des Weinsäure-diethylesters war es für uns überraschend, daß nach Zugabe von 2 Äquivalenten Thallium(I)-ethylat zu einer Lösung von Weinsäure-diethylester in Benzol oder Acetonitril bei Raumtemperatur innerhalb weniger Minuten das Dithalliumsalz des Weinsäure-diethylesters als farbloser Niederschlag ausfällt und daß es sich bei Raumtemperatur mit Methyljodid unter Abscheidung von orangefarbenem Thalliumjodid in hohen Ausbeuten zum Dimethoxybernsteinsäure-diethylester **3a** umsetzt. Eine von Taylor und McKillop⁹⁾ bei Benzopinacolen beobachtete Glycolspaltung durch Thallium(I) trat hierbei nicht auf. Die Übertragung dieser Veretherungsreaktion auf andere Alkylhalogenide führt zu den in Tab. 1 aufgeführten Dialkoxybernsteinsäureestern **3b – e**. Milchsäure-ethylester und Äpfelsäure-diethylester ergeben in einer analogen Reaktion in Acetonitril schwerlösliche Thalliumsalze, die sich mit Methyljodid bei Raumtemperatur innerhalb eines Tages, bei höherer Temperatur innerhalb weniger Stunden in guten Ausbeuten zu **3f** bzw. **3g** umsetzen.

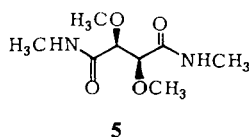
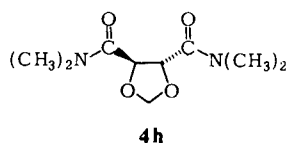
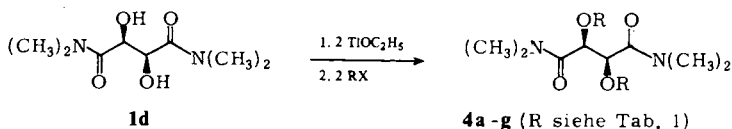


Weinsäure-bis(dimethylamid) (**1d**) bildet ebenfalls ein in Acetonitril schwerlösliches, isolierbares Salz, das sich in gleicher Weise mit verschiedenen Alkylbromiden und -iodiden zu den in Tab. 1 aufgeführten Produkten umsetzen läßt, selbst Hexadecyl- und Octadecylbromid liefern in hohen Ausbeuten die gewünschten Produkte. Es emp-

fieht sich, diese Umsetzungen in DMF bei ca. 70 °C vorzunehmen. Das Di-thalliumsalz des Weinsäure-bis(dimethylamids) reagiert wesentlich schneller als das des Weinsäure-diethylsters. Auch das Dioxolanderivat **4h** und das am Stickstoff nur einfach alkylierte Amid **5** sind nach diesem Verfahren zugänglich (s. a. Tab. 1).

Tab. 1. Alkylierungen von Hydroxycarbonsäurederivaten über die Tl-Alkoholate

Edukte (1 + Alkylierungs- mittel RX)	Reaktionszeit [h]/ Temp. [°C]	Produkte 3–5	Ausb. [%]
(<i>R,R</i>)-(+)-Weinsäure- diethylester (1a)			
+ CH ₃ I	10/50	3a , R = CH ₃	91
+ C ₂ H ₅ I	3/60, dann 27/20	3b , R = C ₂ H ₅	65
+ C ₃ H ₇ I	20/60	3c , R = C ₃ H ₇	70
+ C ₆ H ₁₃ I	20/60	3d , R = C ₆ H ₁₃	95
+ C ₆ H ₅ CH ₂ Br	50/55	3e , R = C ₆ H ₅ CH ₂	85
(<i>S</i>)-(-)-Milchsäure- ethylester (1b)			
+ CH ₃ I	14/20	3f	68
(<i>S</i>)-(-)-Äpfelsäure- diethylester (1c)			
+ CH ₃ I	14/20	3g	74
(<i>R,R</i>)-(+)-Weinsäure- bis(dimethylamid) (1d)			
+ CH ₃ I	3/45	4a , R = CH ₃	78
+ C ₂ H ₅ I	3/60	4b , R = C ₂ H ₅	66
+ C ₁₆ H ₃₃ I	12/20, dann 4/40	4c , R = C ₁₆ H ₃₃	95
+ C ₁₈ H ₃₇ I	48/70	4d , R = C ₁₈ H ₃₇	84
+ C ₆ H ₅ CH ₂ Br	5/55	4e , R = C ₆ H ₅ CH ₂	89
+ CH ₂ =CHCH ₂ Br	12/20, dann 3/60	4f , R = CH ₂ =CHCH ₂	85
+ BrCH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	14/20	4g , R = CH ₂ CO ₂ C ₂ H ₅	90
+ CH ₂ I ₂	12/20, dann 3/60	4h , -R-R- = CH ₂	35
(<i>R,R</i>)-(+)-Weinsäure- bis(methylamid)			
+ CH ₃ I	15/30	5	75

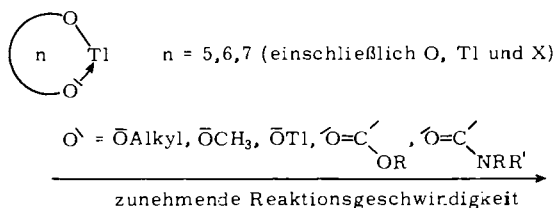


Tab. 2. Veretherungen von einfachen Diolen und Triolen nach der Thallium-Methode

Substrat	Alkylierungs- mittel	Reaktionszeit [h]/ Temp. [°C]	Veretherungsprodukte	Ausb. [%]
Ethylenglycol	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	24/20	HO-CH ₂ -CH ₂ -O-CH ₂ C ₆ H ₅	6
Ethylenglycol	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	5/60, dann 14/20	C ₆ H ₅ CH ₂ O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₂ C ₆ H ₅	7
Ethylenglycolmonomethylether	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	24/20	CH ₃ O-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₂ C ₆ H ₅	8
Diethylenglycol	C ₂ H ₅ I	48/20, dann 6/80	Diethylenglycoldiethylether	9
Triethylenglycol	CH ₃ I	14/20	Triethylenglycoldimethylether	10
Tetraethylenglycol	CH ₃ I	24/20	Tetraethylenglycolmonomethylether	11
Tetraethylenglycol	C ₂ H ₅ I	24/20	Tetraethylenglycolmonomethylether	12
1,4-Butandiol	CH ₃ I	14/20	HO-[CH ₂] ₄ -OCH ₃	13
cis-2-Buten-1,4-diol	CH ₃ I	3/80	cis-4-Methoxy-2-buten-1-ol	14
1,3-Butandiol	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	14/20	CH ₃ -CH(OH)-CH ₂ -CH ₂ -OCH ₂ C ₆ H ₅	15
2,3-Butandiol	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	14/20	CH ₃ -CH(OH)-CH(OCH ₂ C ₆ H ₅)-CH ₃	16
trans-1,2-Cyclohexandiol	CH ₃ I	14/20	trans-2-Methoxy-1-cyclohexanol	17
Glycerin	CH ₃ I	80/20	CH ₃ O-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -OCH ₃	18
Glycerin	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	56/20	C ₆ H ₅ CH ₂ O-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -OCH ₂ C ₆ H ₅	19
1-Trityloxy-2,3-propandiol	CH ₃ I	24/20	Tritio-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -OCH ₃	20
1-Trityloxy-2,3-propandiol	C ₆ H ₅ CH ₂ Br	24/20	Tritio-CH ₂ -CH(OH)-CH ₂ -OCH ₂ C ₆ H ₅	21

Um den Anwendungsbereich und die Selektivität der Reaktion kennenzulernen, setzten wir eine Reihe von Alkoholen, Diolen und Triolen als Substrate unter den oben angegebenen Bedingungen ein (s. Tab. 2). Einfache Alkohole wie 1-Octanol bilden mit Thallium(I)-ethylat keine in Benzol oder Acetonitril schwerlöslichen Thalliumalkoholate. Nach Abziehen des Lösungsmittels und Umsetzung mit Methyljodid erhält man in mäßigen Ausbeuten Methyloctylether. Mit Benzylalkohol bildet sich ein schwarzer Niederschlag oder ein Metallspiegel an der Wand des Reaktionskolbens (Abscheidung von metallischem Thallium). Dasselbe passiert mit Benzoin, man isoliert in 60proz. Ausbeute Benzil. – Vollständig verschieden verhalten sich dagegen Diöle wie Ethylenglycol, Butandiole oder 1,2-Cyclohexandiol, die mit Thalliummethanolat in Acetonitril in schwerlösliche, oft gelbe Thalliumsalze übergehen; diese lassen sich mit Alkylhalogeniden in glatter Reaktion verethern. Dabei ist der Abstand der OH-Gruppen voneinander für das Gelingen der Reaktion von entscheidender Bedeutung: 1,6- und 1,10-Diöle reagieren – wie einfache Alkohole – nicht mehr. Voraussetzung für die Reaktion sind jedoch nicht zwei OH-Gruppen, eine davon kann bereits verethert sein (s. Tab. 2), die Reaktionsgeschwindigkeit ist dann deutlich geringer. Als Produkte lassen sich daher aus Diolen mit zwei primären oder sekundären Carbinolzentren je nach Wahl der Reaktionsbedingungen gezielt Mono- oder Dialkoxyverbindungen herstellen. – Auch beim Einsatz von Thalliumsalzen von Polyolen, die primäre *und* sekundäre OH-Gruppen enthalten, z. B. 1,3-Butandiol oder Glycerin, lassen sich die primären selektiv verethern. In Tab. 2 findet man alle nach diesem Verfahren von uns bisher hergestellten, nicht carbonylgruppenhaltigen Ether **6–21**.

Die Befunde lassen sich durch folgendes einfaches Bild zusammenfassen: Thalliumalkoholate liefern dann leicht mit *primären* Alkyl-bromiden und -iodiden Ether, wenn ein *Sauerstoffatom* im selben Molekül in einer Position vorhanden ist, die die Ausbildung eines *fünf-, sechs- oder sieben-gliedrigen Komplexes* ermöglicht, siehe Formelbild. – Die Wirksamkeit von Sauerstoffen nimmt dabei in der Reihe Alkoxy, Methoxy, Thalliumalkoholat, Estercarbonyl, Amidcarbonyl *zu*. Die günstigste Ringgröße ist der Fünfring ($n = 5$). Bei einfachen Diolen gelingt die selektive Monoalkylierung, bei Weinsäureestern und -amiden nicht. Primäre Carbinolzentren werden schneller verethert als sekundäre. Auch aktivierte Alkylierungsmittel wie Allyl-, Benzylhalogenid und α -Bromessigester, sowie 1,5-Diiod-3-oxapentan^{1c)} können eingesetzt werden.



Es sind uns keine Veretherungen gelungen, wenn ein benzylisches Thalliumalkoholat vorlag (Benzylalkohol, Benzoin; das Substrat wird oxidiert), wenn das das Thallium komplexierende Heteroatom statt Sauerstoff ein Aminstickstoffatom war (Aminether; schwarzbraune Niederschläge lassen auf Oxidation schließen), wenn mehr als

drei OH-Gruppen im Substrat vorhanden waren (z. B. Kohlenhydrate; die entstehenden Thalliumalkoholate sind möglicherweise in den getesteten Lösungsmitteln zu schwer löslich); auch konnten wir Dithalliumalkoholate von Weinsäurederivaten nicht mit 2-Methoxy-brom- oder -iodethan verethern (siehe aber den oben erwähnten Diiodether^{1c}). – Schließlich ist es für ein Gelingen der Reaktion wichtig, daß möglichst reines, farbloses Thalliummethanolat eingesetzt wird (die Qualität von käuflichem Material kann stark schwanken).

Die hier beschriebene Veretherungsmethode erwies sich vor allem für chirale Hydroxycarbonsäurederivate als vorteilhaft, weil racemisierungsfrei und in Situationen anwendbar, in denen alle anderen Methoden versagten, z. B. mit langkettigen Alkylhalogeniden. – Die Toxizität von Thalliumverbindungen kann höchstens bei ungeübten Experimentatoren zur Gefahr werden: das eingesetzte Thalliummethanolat ist eine viskose, nicht flüchtige Flüssigkeit, die entstehenden Thalliumhalogenide sind sehr schwerlösliche Feststoffe, eventuell noch vorhandene, gelöste Thalliumderivate lassen sich leicht und vollständig durch Filtration über ein kurzes Silicagelbett von den Produkten trennen.

Für die großzügige Förderung dieser ausschließlich in Gießen durchgeführten Arbeit danken wir dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *BASF Aktiengesellschaft* (Ludwigshafen). Wir sind außerdem den Firmen *Böhringer* (Ingelheim) und *Benckiser* (Ludwigshafen) für Hochschullieferungen größerer Mengen von Milch-, Äpfel- und Weinsäure, sowie den Damen und Herren der analytischen Abteilung und des technischen Personals am Gießener Institut, *S. Brauer, W. Kreiling, I. Sauerwein, A. Schönke* und *Dr. U. Habermalz, M. Kronenberger, W. Löwenstein* und *B. Reinshagen* für ihre Hilfe zu Dank verpflichtet.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Tottoli-Schmelzpunktbestimmungsapparatur; nicht korrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 225 und 297 Infrarot-Gitterspektrometer. – ¹H-NMR-Spektren: Jeol Minimar 100-, Varian T 60-Gerät. Die NMR-Daten sind δ -Werte, bezogen auf TMS als inneren Standard. – Drehwerte: Perkin-Elmer Polarimeter 141 in 1-dm-, 0.1-dm- oder 0.01-dm-Quarzküvetten bei Raumtemp. – (*R,R*)-(+)-Weinsäure-diethylester, (*S*)-(–)-Äpfelsäure-diethylester und (*R,R*)-(+)-Weinsäure-bis(dimethylamid) wurden nach bekannten Literaturvorschriften⁷⁾ hergestellt. Alle anderen zur Alkylierung eingesetzten Hydroxyverbindungen sind über den Chemikalienhandel zu beziehen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Alkylierung von Thalliumalkoholaten: Die Hydroxyverbindung wurde in trockenem Acetonitril bei Raumtemperatur (RT) mit der entsprechenden Menge Thalliummethylat versetzt und solange gerührt, bis sich ein Niederschlag gebildet hatte (5–120 min). Nach Zugabe des Alkylierungsmittels wurde entweder bei RT oder bei leicht erhöhter Temperatur (s. Einzelbeschreibungen der Versuche und Tabellen 1 und 2) weitergerührt. Nach beendeter Reaktion wurde das gebildete TIBr oder TII abgesaugt und gründlich mit Lösungsmittel gewaschen. Die Lösungsmittel der vereinigten Filtrate wurden im Rotationsverdampfer (RV) entfernt und der Rückstand entweder durch Destillation oder Kristallisation gereinigt.

(*R,R*)-(+)-2,3-Dimethoxybernsteinsäure-diethylester (**3a**): Aus 10.3 g (50 mmol) (*R,R*)-(+)-Weinsäure-diethylester (**1a**), 25 g (100 mmol) Thallium(I)-ethylat und 50 ml Methyljodid erhielt man nach 10stdg. Rühren bei 50°C 12.1 g rohes **3a**, das durch Destillation gereinigt wurde: 10.7 g (91%). – Sdp. 96–97°C/0.6 Torr (Sdp.¹⁰⁾ 96–98°C/0.1 Torr).

(*R,R*)-(+)-2,3-Diethoxybernsteinsäure-diethylester (**3b**): Durch Umsetzung von 4.1 g (20 mmol) Weinsäure-diethylester, 10 g (40 mmol) TiOC_2H_5 und 7.8 g (50 mmol) Ethyliodid in 50 ml Acetonitril (3 h 60°C, 27 h 20°C) erhielt man nach Destillation 3.41 g (65%) **3b**. – Sdp. 93–94°C/0.1 Torr. – $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +93.5^\circ$ (in Substanz); Lit.¹⁰⁾ Sdp. 138–139°C/11 Torr, $[\alpha]_{\text{D}}^{18} = +93.7^\circ$ (in Substanz).

(*R,R*)-(+)-2,3-Dipropoxybernsteinsäure-diethylester (**3c**): Aus 20.6 g (100 mmol) Weinsäure-diethylester, 50 g (200 mmol) TiOC_2H_5 und 60 ml n-Propyliodid wurden nach 20stdg. Rühren bei 60°C in 150 ml Acetonitril und Destillation 20.3 g (70%) **3c** erhalten. Sdp. 95–98°C/0.03 Torr. – $\alpha_{\text{D}} = +49.3^\circ$ (pur, 1 dm). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.63\text{--}3.03$ (m, 10H, 4 $\text{H}_2\text{C-O}$, 2 HC-O), 1.97–0.70 (m, 16H, 4 H_3C , 2 $\text{C-H}_2\text{C-C}$).

$\text{C}_{14}\text{H}_{26}\text{O}_6$ (290.4) Ber. C 57.91 H 9.03 Gef. C 58.14 H 8.84

Zur weiteren Charakterisierung wurde der Ester mit überschüssigem Methylamin in Methanol zum (*R,R*)-(+)-*N,N'*-Dimethyl-2,3-dipropoxybernsteinsäure-diamid umgesetzt; Schmp. 181–182°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +121^\circ$ ($c = 1.5$, CH_3OH).

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (260.3) Ber. C 55.36 H 9.29 N 10.76 Gef. C 55.49 H 8.80 N 10.80

(*R,R*)-2,3-Dihexyloxybernsteinsäure-diethylester (**3d**): Aus 10.3 g (50 mmol) Weinsäure-diethylester, 25 g (100 mmol) TiOC_2H_5 und 21.2 g (100 mmol) Hexyliodid wurden nach 20stdg. Rühren bei 60°C in 150 ml Acetonitril 16.3 g (95%) rohes **3d** als zähes Öl erhalten. – Sdp. 125–128°C/0.08 Torr. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.52\text{--}3.88$ (m, 10H, 2 HC-O , 2 $\text{H}_2\text{C-O}$, 2 $\text{H}_2\text{C-CH}_3$), 1.89–0.72 (m, 28H, 8 H_2C , 4 H_3C).

Zur Charakterisierung wurde **3d** mit überschüssigem Methylamin in Methanol in (*R,R*)-2,3-Dihexyloxy-*N,N'*-dimethylbernsteinsäure-diamid (Schmp. 70°C) übergeführt. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 6.73$ (s, breit, 2H, 2 HN), 4.27 (s, 2H, 2 HC-O), 3.83–3.29 (m, 4H, 2 $\text{H}_2\text{C-O}$), 2.87, 2.80 (2s, je 3H, 2 $\text{H}_3\text{C-N}$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_4$ (344.5) Ber. C 62.76 H 10.53 N 8.13 Gef. C 62.66 H 10.52 N 8.32

(*R,R*)-(+)-2,3-Dibenzoyloxybernsteinsäure-diethylester (**3e**): Zur Lösung von 20.6 g (100 mmol) Weinsäure-diethylester in 70 ml Acetonitril gab man zunächst 50 g (200 mmol) TiOC_2H_5 und dann 50 g (290 mmol) Benzylbromid, wobei keine Wärmetönung auftrat. Nach 50stdg. Rühren bei 50–60°C und 14 h bei RT war der TI-Alkoholat- in einen TIBr-Niederschlag übergegangen. Nach Filtration wurde das Lösungsmittel im RV entfernt und der Rückstand destilliert. Ausb. 33 g (85%), Sdp. 40–48°C/1.2 Torr, $\alpha_{\text{D}}^{20} = +79.5^\circ$ (pur, 1 dm). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.15$ (s, breit, 5H, H arom.), 4.3–4.9 (AB, $J = 12$ Hz, 4H, 2 benzyl. CH_2), 4.35 (s, 2H, CH-O), 3.9–4.3 (m, 4H, 2 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}$), 1.2 (t, 6H, 2 CH_3).

Zur Charakterisierung wurde der Ester mit überschüssigem Methylamin in absol. Methanol in das (*R,R*)-(+)-2,3-Dibenzoyloxy-*N,N'*-dimethylbernsteinsäure-diamid übergeführt. Schmp. 181–183°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +3.75^\circ$ ($c = 1.2$, CH_3OH). – IR (CHCl_3): 3435, 3000, 1680, 1530, 1075 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.6\text{--}7.0$ (m, 10H, H arom.), 7.0–6.6 (breites m, 2H, NH), 4.5 (s und AB-System, $J = 12$ Hz, 6H, CH-O , benzyl. CH_2), 2.85 und 2.78 (leicht verbr. s, 6H, NCH_3).

$\text{C}_{20}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (356.4) Ber. C 67.39 H 6.79 N 7.86 Gef. C 66.99 H 6.61 N 7.78

(*R,R*)-(+)-2,3-Dibenzoyloxy-*N,N'*-diethylbernsteinsäure-diamid, analog hergestellt, Schmp. 167–169°C, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +46.3^\circ$ ($c = 1.0$, CH_3OH). – IR (CHCl_3): 3435, 3000, 1680, 1530, 1080 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.32$ (s, 10H, H arom.), 6.85 (breit, tripletartig, 2H, NH), 4.75–4.3 (m, 6H, CHO und benzyl. CH_2), 3.23 [Quintett (2 um 0.06 ppm gegeneinander verschobene Quartetts, $J = 6$ Hz), 4H, N-CH_2], 1.06 (t, $J = 6$ Hz, 6H, CH_3).

$\text{C}_{22}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_4$ (384.5) Ber. C 68.72 H 7.34 N 7.29 Gef. C 68.28 H 7.52 N 7.42

2-Methoxypropionsäure-ethylester (3f): Aus 1.2 g (10 mmol) Milchsäure-ethylester wurden durch Alkylierung mit 2.5 g (10 mmol) TlOC_2H_5 und 10 ml Methyljodid in 40 ml Acetonitril (14 h/20°C) 0.9 g (68%) **3f** erhalten. – Sdp. 154°C/760 Torr; Lit.¹⁰⁾ Sdp. 57–59°C/28–30 Torr.

(S)-(-)-2-Methoxybernsteinsäure-diethylester (3g): 1.9 g (10 mmol) (S)-(-)-Äpfelsäure-diethylester (**1c**) wurden mit 2.5 g (10 mmol) TlOC_2H_5 und 2.1 g (15 mmol) Methyljodid in 50 ml Acetonitril (14 h/20°C) zu 1.5 g (74%) **3g** alkyliert. – Sdp. 95°C/16 Torr. – $[\alpha]_D = -49.0^\circ$ (in Substanz); Lit.¹⁰⁾ Sdp. 136°C/128 Torr; $[\alpha]_D = -50.11^\circ$ (in Substanz).

(R,R)-(+)-2,3-Dimethoxy-N,N,N',N'-tetramethylbernsteinsäure-diamid (4a): Aus N,N,N',N'-Tetramethylweinsäure-diamid (**1d**)⁷⁾ und zwei Äquiv. Thalliummethanolat erhielt man in Acetonitril quantitativ einen schwerlöslichen, leicht gelben Niederschlag, der abfiltriert, mit Acetonitril gewaschen und i. Vak. getrocknet wurde.

$\text{C}_8\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{Tl}_2$ (611.0) Ber. C 15.73 H 2.30 N 4.60 Gef. C 15.26 H 2.10 N 4.09

Alkylierung dieses Dithallium-dialkoholates ohne Isolierung nach der oben angegebenen allgemeinen Veretherungsvorschrift führte zu den Alkoxybernsteinsäureamiden **4**.

So erhielt man aus 2.0 g (10 mmol) Amid **1d**, 5 g (20 mmol) TlOC_2H_5 und 3.5 g (25 mmol) Methyljodid in 50 ml Acetonitril nach 3 h bei 45°C 1.8 g (78%) **4a**. Schmp. 63°C; Lit.⁷⁾ Schmp. 63.2–63.5°C.

(R,R)-2,3-Diethoxy-N,N,N',N'-tetramethylbernsteinsäure-diamid (4b): 11 g (50 mmol) **1d** wurden mit 25 g (100 mmol) TlOC_2H_5 und 17 g (110 mmol) Ethyljodid in 100 ml Acetonitril (3 h/60°C) zu **4b** alkyliert, das aus Methanol umkristallisiert wurde: 18.2 g (66%). – Schmp. 74–76°C. – ¹H-NMR: $\delta = 4.4$ (s, 2H, 2 HC–O), 3.45 (q, $J = 7$ Hz, 4H, 2 H₂C–O), 3.08, 2.8 (2s, E/Z, je 6H, 2 H₃C–N), 1.10 (t, $J = 7$ Hz, 6H, 2 H₃C–C).

$\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{O}_4$ (260.3) Ber. C 55.00 H 9.21 N 10.85 Gef. C 55.36 H 9.29 N 10.76

(R,R)-(+)-2,3-Dihexadecyloxy-N,N,N',N'-tetramethylbernsteinsäure-diamid (4c): 20.4 g (100 mmol) **1d** wurden mit 50 g (200 mmol) TlOC_2H_5 und 80 g (220 mmol) Hexadecyljodid in 400 ml Acetonitril (12 h/20°C, dann 4 h/40°C) zu 64 g (95%) rohem **4c** umgesetzt, das aus Pentan umkristallisiert wurde. – Schmp. 65–67°C. – $[\alpha]_D = +47.0^\circ$ ($c = 3.42$, C₆H₆), $[\alpha]_D = +40.4^\circ$ ($c = 2.15$, CHCl₃). – IR (Film): 2920, 2850, 1635, 1500, 1465, 1395, 1255, 1120, 1095, 1080 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 4.37$ (s, 2H, HC–O), 3.33 (t, $J = 6$ Hz, 4H, H₂C–O), 3.0, 2.72 (2s, E/Z, je 6H, 4 H₃C–N), 1.60–0.63 (m, 62H, 28 H₂C, 2 H₃C–C).

$\text{C}_{40}\text{H}_{80}\text{N}_2\text{O}_4$ (653.0) Ber. C 73.56 H 12.35 N 4.29 Gef. C 73.38 H 12.56 N 4.25

(R,R)-(+)-N,N,N',N'-Tetramethyl-2,3-dioctadecyloxybernsteinsäure-diamid (4d): In Abwandlung der allgemeinen Arbeitsvorschrift wurden 40.8 g (200 mmol) **1d** zusammen mit 132 g (400 mmol) Stearyl bromid in 1.2 l DMF unter Erwärmen gelöst. Darauf wurden 100 g (400 mmol) TlOC_2H_5 unter Stickstoff bei ca. 70°C zugetropft. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde noch 48 h bei dieser Temp. weitergerührt, das ausgefallene TlBr heiß abfiltriert und mit heißem DMF (400 ml) gewaschen. Beim Abkühlen des Filtrats fiel reines **4d** in Form farbloser Nadeln aus, die abgesaugt, mit Ether gewaschen und i. Vak. getrocknet wurden: 119 g (84%). Physikalische und spektroskopische Daten s. Lit.⁷⁾.

(R,R)-(+)-2,3-Dibenzoyloxy-N,N,N',N'-tetramethylbernsteinsäure-diamid (4e): 4.08 g (20 mmol) **1d** wurden mit 10 g (40 mmol) TlOC_2H_5 und 4.8 ml (40 mmol) Benzylbromid in 80 ml Acetonitril (5 h/55°C) zu **4e** umgesetzt, das aus Cyclohexan umkristallisiert wurde: 5.2 g (89%). – Schmp. 77–78°C. – $[\alpha]_D = +89.2^\circ$ ($c = 2$, Benzol). Spektroskopische Daten s. Lit.⁷⁾.

(R,R)-2,3-Diallyloxy-N,N,N',N'-tetramethylbernsteinsäure-diamid (4f): Aus 12.24 g (60 mmol) **1d** wurden mit 30 g (120 mmol) TlOC_2H_5 und 14.5 g (120 mmol) Allylbromid in 100 ml Acetoni-

tril (12 h/20°C, dann 3 h/60°C) 14.3 g (85%) **4f** erhalten. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.3–5.6 (m, 2H, 2 HC=C), 5.5–5.0 (m, 4H, 2 H₂C=C), 4.6 (s, 2H, 2 HC–O), 4.17–4.0 (m, 4H, 2 H₂C–O), 3.22, 2.95 (2s, E/Z, je 6H, 2 H₃C–N).

C₁₄H₂₄N₂O₄ (284.1) Ber. C 59.15 H 8.51 N 9.86 Gef. C 59.30 H 8.44 N 9.93

(*R,R*)-(+)-2,3-Bis[(ethoxycarbonyl)methoxy]-*N,N,N',N'*-tetramethylbernsteinsäure-diamid (**4g**): 51.5 g (250 mmol) **1d** wurden mit 92 g (550 mmol) Bromessigsäure-ethylester und 125 g (500 mmol) TiOC₂H₅ in 600 ml Acetonitril (14 h/20°C) zu 84.8 g (90%) **4g** verethert, das als farbloses, hochviskoses Öl anfiel. – [α]_D = +68.5° (c = 2.0, Benzol). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.94 (s, 2H, 2 HC–O), 4.40–4.04 (m, 8H, 4 H₂C–O), 3.20, 2.94, (2s, E/Z, je 6H, 2 H₃C–N), 1.30 (t, 6H, 2 H₃C–C–O).

Zur Charakterisierung wurde **4g** mit überschüssigem Dimethylamin in das (*R,R*)-(+)-2,3-Bis-[(dimethylcarbamoyl)methoxy]-*N,N,N',N'*-tetramethylbernsteinsäure-diamid übergeführt: Schmp. 114°C. – [α]_D = +25.0° (c = 0.78, Methanol).

C₁₆H₃₀N₄O₆ (374.4) Ber. C 51.32 H 8.08 N 14.96 Gef. C 51.21 H 8.24 N 14.80

(*R,R*)-*N,N,N',N'*-Tetramethyl-2,3-methylenedioxybernsteinsäure-diamid (**4h**): Aus 12.24 g (60 mmol) **1d** wurden durch Umsetzung mit 30 g (120 mmol) TiOC₂H₅ und 16.1 g (60 mmol) Diiodmethan (12 h/20°C, dann 3 h/60°C) 4.5 g (34%) **4h** erhalten. – Sdp. 154–156°C/0.01 Torr (erstarrte nach einigen Wochen). – IR (KBr): 2940, 1645, 1500, 1405, 1330, 1260, 1155, 1080, 995, 940, 880, 670 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 5.15 (s, 2H, H₂C–O), 5.05 (s, 2H, 2 HC–O), 3.14, 2.93 (2s, E/Z, je 6H, 4 H₃C–N).

C₉H₁₆N₂O₄ (216.2) Ber. C 49.99 H 7.45 N 12.95 Gef. C 49.39 H 7.54 N 12.86

(*R,R*)-2,3-Dimethoxy-*N,N'*-dimethylbernsteinsäure-diamid (**5**): Aus 1.76 g (10 mmol) *N,N'*-Dimethylweinsäure-diamid erhielt man durch Umsetzung mit 5.0 g (20 mmol) TiOC₂H₅ und 5.0 ml Methyljodid in 50 ml Acetonitril (15 h/30°C) 1.6 g (75%) **5**. – Schmp. 204°C; Lit.¹⁰ 205–206°C.

2-Benzylxyethanol (**6**): Aus 0.62 g (10 mmol) Ethylenglycol wurden durch Umsetzung mit 5 g (20 mmol) TiOC₂H₅ und 3.4 g (20 mmol) Benzylbromid in 50 ml Acetonitril (24 h/20°C) 1.1 g (73%) **6** erhalten. – Sdp. 60–63°C/0.1 Torr; Lit.¹¹ 138°C/15 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.23 (s, 5H, H arom.), 4.17 (s, 2H, H₂C–C arom.), 3.7 (s, 1H, HO), 3.5 (m, 4H, 2 H₂C–O).

1,2-Dibenzylxyethan (**7**): 1.24 g (20 mmol) Ethylenglycol wurden mit 10 g (40 mmol) TiOC₂H₅ und 6.9 g (40 mmol) Benzylbromid in 100 ml Acetonitril (5 h/60°C dann 14 h/20°C) zu 2.5 g (51%) **7** umgesetzt. – Sdp. 105°C/0.01 Torr; Lit.¹² Sdp. 210°C/20 Torr. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.20 (s, 10H, H–C arom.), 4.43 (s, 4H, 2 H₂C–C arom.), 3.53 (s, 4H, 2 H₂C–O).

1-Benzylxy-2-methoxyethan (**8**): 0.76 g (10 mmol) 2-Methoxyethanol wurden mit 2.5 g (10 mmol) TiOC₂H₅ und 1.7 g (10 mmol) Benzylbromid in 50 ml Acetonitril (24 h/20°C) zu 1.34 g (81%) **8** alkyliert. – Sdp. 54–56°C/0.35 Torr (vgl. Lit.¹³). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 7.23 (s, 5H, H arom.), 4.36 (s, 2H, H₂C–C arom.), 3.40 (s, 4H, 2 H₂C–O), 3.17 (s, 3H, H₃C–O).

3,6,9-Trioxaundecan (**9**): 3.2 g (30 mmol) Diethylenglycol wurden mit 15 g (60 mmol) TiOC₂H₅ und 14.1 g (90 mmol) Ethyljodid in 60 ml Acetonitril (48 h/20°C, dann 6 h/80°C) zu 2.6 g (55%) **9** verethert. – Sdp. 40–42°C/0.005 Torr; Lit.¹⁴ Sdp. 187°C/744 Torr.

2,5,8,11-Tetraoxadodecan (**10**): 3.0 g (20 mmol) Triethylenglycol wurden mit 10 g (40 mmol) TiOC₂H₅ und 5.6 g (40 mmol) Methyljodid in 50 ml Acetonitril (14 h/20°C) zu 2.6 g (73%) **10** verethert. – Sdp. 68–74°C/0.9 Torr; Lit.¹⁰ Sdp. 103–104°C/10 Torr.

3,6,9,12-Tetraoxa-1-tridecanol (**11**): Aus 5.8 g (30 mmol) Tetraethylenglycol wurden durch Umsetzung mit 15 g (60 mmol) TiOC₂H₅ und 12.8 g (90 mmol) Methyljodid in 30 ml Acetonitril

(24 h/20°C) 3.3 g (49%) **11** erhalten. – Sdp. 105–110°C/0.03 Torr; Lit.¹⁰⁾ Sdp. 245°C/760 Torr.

3,6,9,12-Tetraoxa-1-tetradecanol (12): 5.8 g (30 mmol) Tetraethylenglycol wurden mit 15 g (60 mmol) TiOC_2H_5 und 14.1 g (90 mmol) Methyljodid in 30 ml Acetonitril (24 h/20°C) zu 2.6 g (38%) **12** alkyliert. – Sdp. 118–120°C/0.01 Torr; Lit.¹⁰⁾ Sdp. 284°C.

4-Methoxy-1-butanol (13): 1.8 g (20 mmol) 1,4-Butandiol lieferten mit 10 g (40 mmol) TiOC_2H_5 und 5.6 g (40 mmol) Methyljodid in 50 ml Acetonitril (14 h/20°C) 1.6 g **13** (77%, trotz Einsatz von 2 Äquiv. Iodmethan!). – Sdp. 174–176°C/760 Torr; Lit.¹⁰⁾ Sdp. 171°C/745 Torr. – ¹H-NMR (CCl_4): δ = 4.0 (s, breit, 1H, HO), 3.75–3.40 (m, 4H, 2 $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.30 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}-\text{O}$), 1.7–1.5 (m, 4H, $\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{C}$).

cis-4-Methoxy-2-buten-1-ol (14): 2.64 g (30 mmol) *cis*-2-Buten-1,4-diol wurden mit 15 g (60 mmol) TiOC_2H_5 und 12.8 g (90 mmol) Methyljodid in 50 ml Acetonitril (3 h/80°C) zu 1.3 g (43%) **14** umgesetzt. – Sdp. 80–83°C/5 Torr; Lit.¹⁰⁾ Sdp. 87–88°C/20 Torr.

4-Benzylxy-2-butanol (15): 1.8 g (20 mmol) 1,3-Butandiol wurden mit 10 g (40 mmol) TiOC_2H_5 und 6.8 g (40 mmol) Benzylbromid in 50 ml Acetonitril (14 h/20°C) zu 2.5 g (70%) **15** umgesetzt. – Sdp. 75–80°C/0.15 Torr; Lit.¹⁵⁾ Sdp. 151–152°C/18 Torr. – ¹H-NMR (CCl_4): δ = 7.2 (s, 5H, HC arom.), 4.4 (s, 2H, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}$ arom.), 4.1–3.1 (m, 4H, $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$, HC-O, HO), 1.6 (q, J = 6 Hz, 2H, $\text{C}-\text{H}_2\text{C}-\text{C}$), 1.1 (d, J = 6 Hz, 3H, H_3C).

3-Benzylxy-2-butanol (16): 1.8 g (20 mmol) 2,3-Butandiol wurden mit 10 g (40 mmol) TiOC_2H_5 und 6.8 g (40 mmol) Benzylbromid in 150 ml Acetonitril (14 h/20°C) zu 1.5 g (42%) **16** alkyliert. Daneben wurden noch 1.6 g (29%) Dialkylierungsprodukt isoliert (2 Äquiv. Alkylierungsmittel waren eingesetzt worden!). Der Monoether hatte folgende Eigenschaften: Sdp. 65–68°C/0.1 Torr; Lit.¹⁶⁾ Sdp. 106–107°C/1 Torr. – ¹H-NMR (CCl_4): δ = 7.26 (s, 5H, HC arom.), 4.5 (s, 2H, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}$ arom.), 3.4 (m, 2H, 2 HC-O), 2.8 (s, 1H, HO), 1.1 (d, J = 6 Hz, 6H, 2 H_3C).

trans-2-Methoxy-1-cyclohexanol (17): 2.32 g (20 mmol) *trans*-1,2-Cyclohexandiol wurden mit 10 g (40 mmol) TiOC_2H_5 und 6.25 g (44 mmol) Methyljodid in 50 ml Acetonitril (14 h/20°C) zu 2.16 g (83%) **17** umgesetzt. – Sdp. 64–67°C/6 Torr; Lit.¹⁷⁾ Sdp. 74–76°C/15 Torr.

1,3-Dimethoxy-2-propanol (18): 2.8 g (30 mmol) Glycerin wurden mit 15 g (60 mmol) TiOC_2H_5 und 12.8 g (90 mmol) Methyljodid in 50 ml Acetonitril (80 h/20°C) zu 1.8 g (50%) **18** verethert. – Sdp. 93–100°C/55 Torr; Lit.¹⁰⁾ Sdp. 85–86°C/40 Torr.

1,3-Dibenzylxy-2-propanol (19): Aus 1.84 g (20 mmol) Glycerin wurden mit 10 g (40 mmol) TiOC_2H_5 und 6.8 g (40 mmol) Benzylbromid in 50 ml Acetonitril (56 h/20°C) 4.2 g (78%) **19** erhalten. – Sdp. 136°C/0.001 Torr; Lit.¹⁸⁾ Sdp. 200–205°C/5 Torr. – ¹H-NMR (CDCl_3): δ = 7.23 (s, 10H, HC arom.), 4.42 (s, 4H, 2 $\text{H}_2\text{C}-\text{C}$ arom.), 3.33–3.63 (m, 6H, HC-O, 2 $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$, HO).

1-Methoxy-3-trityloxy-2-propanol (20): 6.7 g (20 mmol) 1-Trityloxy-2,3-propandiol¹⁹⁾ wurden mit 10 g (40 mmol) TiOC_2H_5 und 8.5 g (60 mmol) Methyljodid in 30 ml Acetonitril (24 h/20°C) alkyliert. Chromatographie (70 g Kieselgel, Pentan, dann Ether) ergab 5.7 g (82%) **20**. – IR (Film): 3450, 3080, 3050, 3020, 2920, 2870, 1485, 1445, 1215, 1190, 1070, 1030, 895, 750, 700, 630 cm^{-1} . – ¹H-NMR (CCl_4): δ = 7.25 (m, 15H, HC arom.), 3.8–3.0 (m, 6H, HC-O, HO, 2 $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$), 3.25 (s, 3H, $\text{H}_3\text{C}-\text{O}$).

1-Benzylxy-3-trityloxy-2-propanol (21): 6.7 g (20 mmol) 1-Trityloxy-2,3-propandiol¹⁹⁾ wurden mit 10 g (40 mmol) TiOC_2H_5 und 10.2 g (60 mmol) Benzylbromid in 50 ml Acetonitril (24 h/20°C) zu 7.2 g (84%) **21** umgesetzt, das an 70 g Kieselgel (Elution zunächst mit Pentan,

dann mit Ether) chromatographiert wurde. – IR (Film): 3560, 3450, 3080, 3060, 3012, 2910, 2860, 1480, 1445, 1205, 1085, 1070, 1020, 895, 750, 695, 630 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.3$ (m, 20H, HC arom.), 4.6 (d, $J = 5$ Hz, 1H, HO), 4.45 (s, 2H, $\text{H}_2\text{C}-\text{C}$ arom.), 3.7–3.1 (m, 5H, 2 $\text{H}_2\text{C}-\text{O}$, HC–O).

- 1) ^{1a)} H. O. Kalinowski, D. Seebach und G. Crass, *Angew. Chem.* **87**, 812 (1975); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **14**, 762 (1975). – ^{1b)} Diese Arbeit ist Teil der Diplomarbeit von G. C., Univ. Gießen 1975. – ^{1c)} Zur Anwendung der hier beschriebenen Veretherungsmethode zur Synthese von chiralen Kronenethern siehe: J.-M. Girodeau, J.-M. Lehn und J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **87**, 813 (1975); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **14**, 764 (1975).
- 2) R.-C. Menzies, *J. Chem. Soc.* **1947**, 1378, und dort zit. Lit.
- 3) E. C. Taylor, G. H. Hawks, III und A. McKillop, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2421 (1968); E. C. Taylor, Y. Maki und A. McKillop, *J. Org. Chem.* **34**, 1170 (1969); A. McKillop, R. A. Raphael und E. C. Taylor, ebenda **37**, 4204 (1972); A. McKillop, D. Bromley und E. C. Taylor, ebenda **34**, 1172 (1969); E. C. Taylor und A. McKillop, *Aldrichimica Acta* **3**, 1 (1970); *Acc. Chem. Res.* **3**, 338 (1970); *Chem. Br.* **9**, 4 (1973); O. Seiko, *Kontakte, Merck* **2/73**, 33 (1973); S. Masamune, H. Yamamoto, S. Kamata und A. Fukuzawa, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 3513 (1975); S. Masamune, S. Kamata und W. Schilling, ebenda **97**, 3515 (1975).
- 4) H. Meerwein, Methoden zur Herstellung und Umwandlung von Ethern, in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. 6/3, S. 1 ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1965.
- 5) T. Purdie und I. C. Irvine, *J. Chem. Soc.* **75**, 483 (1899).
- 6) A. Merz und G. Märkl, *Angew. Chem.* **85**, 867 (1973); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **12**, 845 (1973); J. Dockx, *Synthesis* **1973**, 441; E. V. Dehmlov, *Angew. Chem.* **86**, 187 (1974); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **13**, 170 (1974); H. H. Freedman und R. A. Dubois, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 3251.
- 7) D. Seebach, H. O. Kalinowski, B. Bastani, G. Crass, H. Daum, H. Dörr, N. P. DuPreez, V. Ehrig, W. Langer, C. Nüssler, H.-A. Oei und M. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* **60**, 301 (1977).
- 8) I. Felner und K. Schenker, *Helv. Chim. Acta* **53**, 754 (1970).
- 9) A. McKillop, R. A. Raphael und E. C. Taylor, *J. Org. Chem.* **37**, 4204 (1972).
- 10) Beilstein, *Handbuch der organischen Chemie*.
- 11) G. M. Bennet, *J. Chem. Soc.* **1925**, 1277.
- 12) IG Farbenind. A.-G., Franz. Pat. 655 871 (1928) [*Chem. Abstr.* **23**, 3931 (1929)].
- 13) H. F. Smyth jr. und C. P. Carpenter, *J. Ind. Hyg. Toxicol.* **30**, 63 (1948) [*Chem. Abstr.* **42**, 1678b (1948)].
- 14) L. H. Cretcher und W. H. Pittenger, *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 163 (1925).
- 15) L. Palfray, S. Sabetay und A. Halasz, *C. R. Acad. Sci.* **208**, 289 (1939).
- 16) S. Mamedov, A. Bagramova und M. A. Avanesyan, *Zh. Obshch. Khim.* **33**, 3839 (1963) [*Chem. Abstr.* **60**, 9178h (1964)].
- 17) L. Palfray und S. Sabetay, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, Ser. [4], **43**, 895 (1928).
- 18) J. Berecoechea und J. Anatol, *Oleagineux* **1969**, 347.
- 19) H. Bredereck, A. Wagner und D. Geissel, *Chem. Ber.* **94**, 812 (1961).

[169/80]