

Zur Reaktion des Pentafluor-2-aza-1-propens mit perfluorierten Carbenen

Dieter Sohn und Wolfgang Sundermeyer *

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

Eingegangen am 10. Februar 1982

Perfluorierte Carbene wie $:CF_2$ und $:C(CF_3)_2$ reagieren mit Perfluor-2-aza-1-propen (**1**) nicht zu den erwarteten Aziridinen **2** und **8**. Unter Annahme eines Bis(trifluormethyl)amid-Anions (**4**) läßt sich sowohl die Bildung des bekannten Dimeren von **1**, $(CF_3)_2N-CF=N-CF_3$ (**3**), als auch die von $(CF_3)_2N-CF_2H$ (**5**) und $(CF_3)_2N-CF_2Br$ (**6**) erklären. Auch aus 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanimin (**10**) entsteht mit $:C(CF_3)_2$ nicht das Aziridin **11**, sondern $(CF_3)_2C=N-CH(CF_3)_2$ (**12**) nach Insertion in die NH-Bindung. – Die Konstitution des bei der Synthese von Perchlor-2-aza-1-propen als Nebenprodukt entstandenen $C_4Cl_8N_2$ wurde bestimmt: $Cl_2C=N-CCl_2-CCl_2-N=CCl_2$.

Reaction of Pentafluoro-2-aza-1-propene with Perfluorinated Carbenes

Perfluorinated carbenes like $:CF_2$ and $:C(CF_3)_2$ do not react with perfluoro-2-aza-1-propene (**1**) to yield the expected aziridines **2** and **8**, respectively. Assuming the intermediacy of bis(trifluoromethyl)amide anion (**4**) the formation of the well known dimer of **1**, $(CF_3)_2N-CF=N-CF_3$ (**3**), can be explained as well as the formation of $(CF_3)_2N-CF_2H$ (**5**) and $(CF_3)_2N-CF_2Br$ (**6**). From 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanimine (**10**) and $:C(CF_3)_2$ we did not obtain the aziridine **11** but $(CF_3)_2C=N-CH(CF_3)_2$ (**12**), which is formed by insertion into the NH-bond. – The structure of $C_4Cl_8N_2$, which is formed as a by-product of the synthesis of perchloro-2-aza-1-propene, has been determined: $Cl_2C=N-CCl_2-CCl_2-N=CCl_2$.

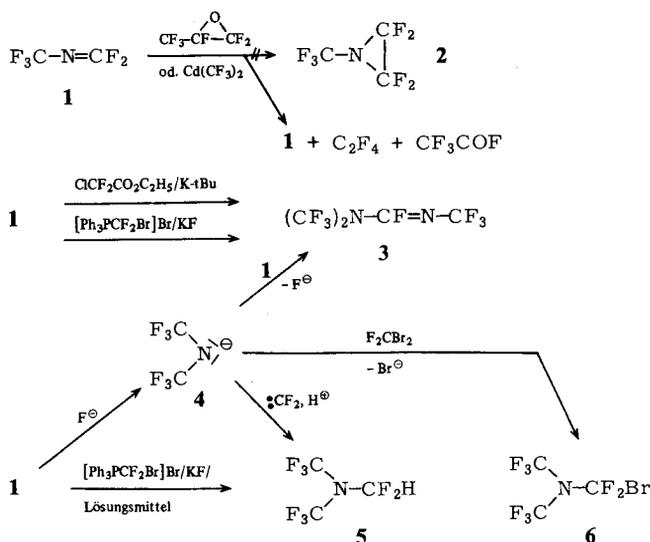
Bei unseren Untersuchungen über die Darstellung kleiner perhalogenierter bzw. oxidiertes Heterocyclen als Ausgangssubstanzen für die Erzeugung und Stabilisierung kleiner anorganischer Moleküle^{1,2} hatten wir bereits Difluorcarben mit Thiocarbonyldifluorid zum Tetrafluoräthan³ umgesetzt und andererseits Perhalothiirane durch SO_2 -Abspaltung aus Perhalo-1,3-dithietan-1,1-dioxiden erhalten⁴. Interessant erschien uns nun die Reaktion von perfluorierten Carbenen, wie $:CF_2$ und $:C(CF_3)_2$ mit perfluorierten Verbindungen, welche eine $C=N$ -Doppelbindung aufweisen, um die entsprechenden Aziridine zu erhalten. Als kleinstes stabiles perfluoriertes Molekül wählten wir das Pentafluor-2-aza-1-propen (**1**).

Die Synthese^{5,6} über Trifluoriodmethan zum Trifluornitrosomethan, dessen Reaktion mit Tetrafluorethylen zu Perfluor-2-methyl-1,2-oxazetidin und dessen schließliche Pyrolyse zu **1** konnten wir zwar nachvollziehen; sie erschien uns aber ebenso zu stufenreich und ausbeutearm wie der Weg von Trichlormethansulfonylchlorid über Trichlormethansulfinsäure, Trichlornitrosomethan und Perchlor-2-aza-1-propen⁷.

Als günstigste Synthese für **1** befanden wir die Hochtemperaturchlorierung von unter UV-Bestrahlung vorchloriertem Dimethylcarbamoylchlorid in einem Aktivkohle-Wirbelbett bei 200–350°C^{8,9}. Das so erhaltene Perchlor-2-aza-1-propen wurde mit NaF in Sulfolan zu **1** umgesetzt¹⁰.

Als Nebenprodukt bei der Hochtemperaturchlorierung entstand mit 10% Ausbeute eine in Lit.⁸) nicht erwähnte feste Substanz der Zusammensetzung C₄Cl₈N₂ (Schmp. 163–164°C). Auch das Massenspektrum und das IR-Spektrum stimmten mit einer bereits beschriebenen Verbindung (Cl₃C)ClC=N=N=CCl(CCl)₃ überein, die bei der Chlorierung von (CH₃)₂N–SO₂F erhalten wurde¹¹. Da diese Substanz offenbar auch aus sehr unterschiedlichen C,N-haltigen Verbindungen bei der Hochtemperaturchlorierung zu entstehen scheint^{12,13}, erzeugten wir sehr mühevoll Einkristalle des C₄Cl₈N₂ durch Vakuum-Sublimation und bestimmten die Kristallstruktur¹⁴ wie folgt: Cl₂C=N–CCl₂–CCl₂–N=CCl₂ (vgl. auch Lit.¹²).

Als besonders günstiger Difluorcarben-Bildner erschien uns das Hexafluorpropenoxid^{15,16}, bei dessen Reaktion mit **1** bei 200°C wir jedoch nur unumgesetztes Ausgangsprodukt und Tetrafluorethylen neben Trifluoracetylfluorid erhalten konnten. Das gleiche Ergebnis zeigte die Reaktion von Bis(trifluormethyl)cadmium in Gegenwart von Acetylbromid bei –78°C¹⁷. Es konnte in keinem Fall 2,2,3,3-Tetrafluor-1-(trifluormethyl)aziridin (**2**) erhalten werden, was auf die Reaktionsträgheit des Difluorcarbens¹⁸ und den anderen Reaktionsmechanismus gegenüber der Reaktion von **1** mit Diazomethan¹⁹ zurückzuführen sein dürfte.



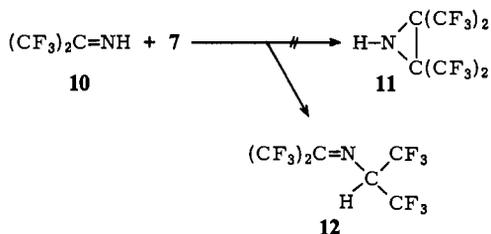
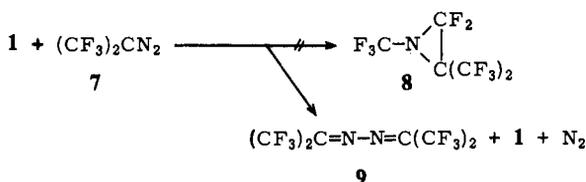
Ganz anders reagierte **1** mit Chlordifluoressigsäure-ethylester in Gegenwart von Kalium-*tert*-butylat²⁰. Zwar bildete sich bei Raumtemperatur wiederum Tetrafluorethylen aus dem Difluorcarben, doch konnte gleichzeitig die Dimerisierung von **1** zum 1-[Bis(trifluormethyl)amino]-1,3,3,3-tetrafluor-2-aza-1-propen (**3**) beobachtet werden, welche bereits in Gegenwart von Ethylenoxid beschrieben wurde^{21,22}. Mit quantitativer

Ausbeute erhielten wir **3** bei der Umsetzung von **1** mit (Bromdifluormethyl)triphenylphosphonium-bromid als Carbenbildner²³⁾ in Gegenwart von Kaliumfluorid.

Diese Reaktion verläuft jedoch in Triglyme als Lösungsmittel bei Raumtemperatur völlig anders. Zwar wurde wiederum nicht das Aziridin **2** gebildet, doch konnten mit 29 bzw. 28% Ausbeute zwei niedrig siedende Flüssigkeiten mittels präparativer Gaschromatographie isoliert und durch die Spektren und Elementaranalyse identifiziert werden. Es handelt sich um 1,1-Difluor-*N,N*-bis(trifluormethyl)methanamin (**5**), das kürzlich auch bei der Elektrofluorierung von Trimethylamin erhalten wurde²⁴⁾, und um 1-Brom-1,1-difluor-*N,N*-bis(trifluormethyl)methanamin (**6**).

Hatten wir für das Entstehen von **5** und **6** zunächst angenommen, daß sich das Aziridin **2** bildet und unter Ringöffnung in Gegenwart von Fluorid-Ionen und anschließender Anlagerung von z. B. einem Proton reagiert, so deuten nunmehr alle Versuche, insbesondere die quantitative Bildung von **3** bei Abwesenheit eines Lösungsmittels darauf hin, daß sich sowohl **5** als auch **6** aus der Zwischenstufe eines Bis(trifluormethyl)-amid-Anions (**4**) erklären lassen²⁵⁾. Dessen Weiterreaktion mit **1** unter Abspaltung des Fluorid-Ions liefert **3**. Unter Anlagerung von Difluorcarben und eines Protons an **4** bildet sich **5**, und bei der Reaktion von aus dem Phosphoniumsalz rückgebildetem F_2CBr_2 mit **4** entsteht unter Bildung eines Bromid-Ions **6**.

Ein weiterer Zugang zum Difluorcarben wäre über das 3,3-Difluor-3*H*-diazirin, F_2CN_2 , und dessen Photolyse²⁶⁾ denkbar. Da diese Verbindung jedoch wegen ihrer und der Vorprodukte $F_2C(NF_2)_2$ ²⁷⁾ bzw. F_2N-CN ²⁸⁾ Neigung zur Explosion jeweils nur in kleinsten Mengen eingesetzt werden kann, untersuchten wir die Reaktion von **1** mit Bis(trifluormethyl)diazomethan (**7**). Dieses konnten wir auf einem neuen Wege durch Kombination bekannter Teilschritte und Wahl geeigneter Reagenzien mit gesteigerter Ausbeute darstellen. Ausgehend von Hexafluoraceton wurde 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanimin (**10**) hergestellt²⁹⁾, das nicht gemäß Lit.^{29,30)} mit wasserfreiem Hydrazin und Bleitetraacetat in zwei Stufen zu **7** umgesetzt wurde, sondern mit Lithiumaluminiumhydrid in Triglyme zum 2-H-Hexafluorpropylamin²⁹⁾ (Ausb. 68%). Aus diesem



konnte von uns, abweichend von Lit.³¹⁾, mit Natriumnitrit in verdünnter Schwefelsäure **7** mit 72% Ausbeute (Lit.³¹⁾: 48%) erhalten werden.

Das derart dargestellte **7** reagierte jedoch mit **1** nicht zum erwarteten Aziridin **8**. Vielmehr erhielten wir bei 60°C überraschenderweise das Hexafluoraceton-azin (**9**)²⁹⁾, offensichtlich aus einer Addition des Bis(trifluormethyl)carbens an **7**. **1** wurde quantitativ zurückerhalten, scheint aber für diese Reaktion essentiell zu sein, da unter sonst gleichen Bedingungen aus **7** allein nur Tetrakis(trifluormethyl)ethylen erhalten wurde.

Schließlich erwarteten wir bei der Reaktion von 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanimin (**10**) mit **7** analog der Umsetzung mit Diazomethan^{32,33)} das Triazolin bzw. das 2,2,3,3-Tetrakis(trifluormethyl)aziridin (**11**). Wir erhielten eine bei 55.2°C siedende Flüssigkeit, die gemäß Elementaranalyse und Massen- bzw. ¹H-NMR-Spektrum **11** zu sein schien. Nach Auswertung der IR-, Raman-, ¹⁹F- und ¹³C-NMR-Spektren (vgl. Exp. Teil) ergab sich, daß das Bis(trifluormethyl)carben nicht mit der C=N-Doppelbindung reagiert hatte, sondern unter Insertion in die NH-Bindung das bislang unbekannte 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-N-(hexafluorisopropyliden)-2-propanamin (**12**) entstanden war.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Alcoa Foundation danken wir für die Bereitstellung von Sachmitteln, der BASF Aktiengesellschaft, der Bayer AG und der Hoechst AG für die Zuwendung von Chemikalien. – Besonderen Dank schulden wir Herrn Dr. E. Klauke für die Überlassung von Perfluorazapropen und Herrn Dr. H. Millauer für Perfluorpropylenoxid für Vorversuche sowie Herrn Dr. Y. Ohsaka, Daikin Kogyo Co. Ltd., Osaka (Japan), für Hexafluoraceton. – Herrn Dr. R. Geist ist zu danken für die Aufnahme und Interpretation der Massenspektren. Herr Prof. Dr. H.-H. Eysel ermöglichte dankenswerterweise das Raman-Spektrum und Herr Dr. G. Schilling das ¹³C-NMR-Spektrum.

Experimenteller Teil

¹H- und ¹⁹F-NMR-Spektren: C-60 HL, Jeol; TMS bzw. CFCl₃ externer Standard. – ¹³C-NMR-Spektrum: HFX 90, Bruker; CD₃CN interner Standard. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. Abkürzungen: vs = sehr stark, s = stark, m = mittel, w = schwach, vw = sehr schwach, sh = Schulter. – Massenspektren: CH 7 Varian MAT. – Gaschromatographie: Analytisch F 20 H, Perkin-Elmer; 4 m $\frac{1}{8}$ '' gepackte Säule 30% Kel-F-Öl Nr. 3 auf Chrom. PAW 80/100, 20 ml/min Helium Trägergas bei 30°C Säulentemperatur; präparativ APG 402, Dr. Hupe Apparatbau; 6 m 7 mm Glassäulen mit Kel-F-Öl Nr. 3 auf Chrom. PAW 80/100. – Elementaranalyse: Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen.

Perfluor-2-aza-1-propen (**1**) wurde analog Lit.¹⁰⁾ durch Halogenmetathese aus Perchlor-2-aza-1-propen mit Natriumfluorid in Sulfolan erhalten. Ausb. 67%.

1,1-Difluor-N,N-bis(trifluormethyl)methanamin (**5**) und 1-Brom-1,1-difluor-N,N-bis(trifluormethyl)methanamin (**6**): (Bromdifluormethyl)triphenylphosphonium-bromid aus einem 0.025 M Ansatz nach Lit.²³⁾ wird zusammen mit dem Lösungsmittel in einen 50-ml-Stahlautoklaven gefüllt und 5.8 g (100 mmol) trockenes Kaliumfluorid zugegeben. Dazu kondensiert man bei -196°C 3.4 g (25 mmol) **1**, läßt auftauen und schüttelt 14 h bei Raumtemp. Den Autoklaveninhalt kondensiert man in eine -196°C-Falle. Man erhält 3.6 g Kondensat. Das Gaschromatogramm zeigt zwei Hauptpeaks. Retentionszeiten für **5** = 5.6 min und für **6** = 15 min, daneben als Verunreinigung **3** mit einer Retentionszeit von 8.2 min. Die Reinsubstanzen erhält man durch präparative Gaschromatographie. Ausb. an **5** 1.5 g (29%), Sdp. 7.8°C. Ausb. an **6** 2.01 g (28%), Sdp. 35.6°C.

5: IR (Gas): 1458 w, 1419 vw, 1370 vs, 1319 vs, 1272 vw, 1221 vs, 1168 vw, 1100 m, 999 s, 820 s, 762 w, 680 w, 605 vw, 548 cm^{-1} vw. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 6.45$ (t, $J_{\text{H-F}} = 56.25$ Hz). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 58.4$ (t, $J_{\text{F-F}} = 8.1$ Hz), 100.8 (d sept, $J_{\text{F-F}} = 8.1$ Hz, $J_{\text{H-F}} = 56.4$ Hz). – MS (70 eV): $m/e = 203$ (22.4%, M^+), 184 (5.3), 134 (5.5), 133 (4.2), 114 (61.8), 96 (18.4), 69 (89.5), 51 (100), 31 (7.9).

$\text{C}_3\text{HF}_8\text{N}$ (203.0) Ber. C 17.75 H 0.50 F 74.86 N 6.90
Gef. C 18.02 H 0.65 F 75.1 N 6.98

6: IR (Gas): 1459 vw, 1353 vs, 1325 vs, 1272 m, 1223 vs, 1185 w, 1159 w, 1100 w, 1070 m, 1000 s, 868 s, 838 w, 770 w, 737 w, 680 vw, 605 cm^{-1} vw. – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 56.4$ (t, $J_{\text{F-F}} = 14$ Hz), 29.2 (sept, $J_{\text{F-F}} = 14$ Hz). – MS (70 eV): Intensitäten wurden monoisotopisch umgerechnet: $m/e = 262$ (< 1%, $\text{M}^+ - \text{F}$), 202 (36.4), 174 (5.5), 129 (77.3), 114 (27.3), 69 (100), 50 (8), 31 (4.5).

$\text{C}_3\text{BrF}_8\text{N}$ (281.9) Ber. C 12.78 Br 28.34 F 53.91 N 4.97
Gef. C 12.79 Br 28.98 F 53.2 N 5.04

Bis(trifluormethyl)diazomethan (7): Zur Darstellung von 2-H-Hexafluorisopropylamin nach Lit.²⁹⁾ verwendet man statt Diglyme wegen des höheren Siedepunktes vorteilhafter Triglyme als Lösungsmittel. Dadurch läßt sich das 2-H-Hexafluorisopropylamin i. Hochvak. vom Lösungsmittel abziehen und die Ausbeute steigt von 57 auf 68%.

16.7 g (0.1 mol) 2-H-Hexafluorisopropylamin werden in einem Gemisch aus 350 ml Wasser und 50 ml konz. Schwefelsäure vorgelegt. Unter Eiskühlung tropft man langsam 7.0 g (0.1 mol) Natriumnitrit, gelöst in 50 ml Wasser, zu. Man rührt noch 1 h bei Raumtemp. und zieht das Produkt durch den Rückflußkühler (-20°C) bei Wasserstrahlvakuum in eine -78°C -Falle. Ausb. 12.9 g (72%), Sdp. 12 – 13°C .

1,1,1,3,3,3-Hexafluor-N-(hexafluorisopropyliden)-2-propanamin (12): 8.25 g (50 mmol) 1,1,1,3,3,3-Hexafluor-2-propanimin (10) werden zusammen mit 8.9 g (50 mmol) 7 in einem 50-ml-Stahlautoklaven 5 d auf 60°C geheizt. Danach kondensiert man aus und destilliert über eine Mikrodrehbandkolonne. Ausb. 12.3 g (78%), Sdp. $55.2 \pm 0.2^\circ\text{C}$ (korr.). – IR (Gas): 2985 vw, 1720 vw, 1362 m, 1335 s, 1315 sh, 1300 m, 1265 vs, 1245 sh, 1230 m, 1210 sh, 1202 vs, 1119 m, 1070 w, 990 m, 930 sh, 910 vw, 875 vw, 785 vw, 745 vw, 721 w, 700 w, 675 w, 538 vw, 505 cm^{-1} vw. – Raman-Spektrum: 2985 w, 1720 m, 1362 vw, 1300 vw, 1245 vw, 1210 vw, 1155 vw, 1119 vw, 1070 vw, 990 vw, 910 vw, 875 s, 785 s, 745 vs, 675 vw, 575 vw, 538 w, 505 vw, 460 cm^{-1} vw. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.25$ (sept, $J_{\text{H-F}} = 5.2$ Hz). – $^{13}\text{C-NMR}$: $\delta = 122.2$ (q, $J_{\text{C-F}} = 282$ Hz), 118.4 (q, $J_{\text{C-F}} = 282$ Hz), 116.6 (q, $J_{\text{C-F}} = 282$ Hz), 154.4 (sept, $J_{\text{C-C-F}} = 33$ Hz), 65.1 (sept, $J_{\text{C-C-F}} = 33$ Hz). – $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 73.2$ (dq, $J_{\text{H-F}} = 5.2$ Hz, $J_{\text{F-F}}$ allyl = 2 Hz), 73.7 (q, $J_{\text{F-F}} = 7.5$ Hz), 65.5 (m). – MS (70 eV): $m/e = 315$ (1.3%, M^+), 296 (13.3), 264 (0.9), 246 (88.3), 226 (1), 196 (11.2), 158 (6.6), 113 (2.4), 100 (3.1), 69 (100), 51 (3.4), 50 (2.9), 31 (4.1).

$\text{C}_6\text{HF}_{12}\text{N}$ (315.1) Ber. C 22.87 H 0.32 F 72.36 N 4.45
Gef. C 23.04 H 0.48 F 72.0 N 4.65

¹⁾ R. Seelinger und W. Sundermeyer, *Angew. Chem.* **92**, 223 (1980); *Angew. Chem.*, Int. Ed. Engl. **19**, 203 (1980).

²⁾ W. Sundermeyer, R. Seelinger, U. Rheude, R. Schork und M. Eschwey, Vortrag 3rd Int. Symp. on Inorganic Ring Systems, Graz 1981.

³⁾ W. R. Brasen, H. N. Cripps, C. G. Bottomley, M. W. Farlow und C. G. Krespan, *J. Org. Chem.* **30**, 4188 (1965).

⁴⁾ Dissertation R. Schork, Univ. Heidelberg 1982.

⁵⁾ D. A. Barr und R. N. Haszeldine, *Nature (London)* **175**, 991 (1955).

⁶⁾ D. A. Barr und R. N. Haszeldine, *J. Chem. Soc.* **1955**, 1881.

⁷⁾ W. Prandtl und K. Sennewald, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **62**, 1754 (1929).

⁸⁾ Bayer AG (Erf. K. Findeisen, H. Holtschmidt, R. Braden und H. Schwarz), D.O.S. 1926 659 (24. 5. 1969) [*Chem. Abstr.* **74**, 41887r (1971)].

- ⁹⁾ Dissertation *D. Sohn*, Univ. Heidelberg 1981.
- ¹⁰⁾ *Bayer AG* (Erf. *E. Klauke, H. Holschmidt* und *K. Findeisen*), D.O.S. 2101107 (12. 1. 1971) [Chem. Abstr. 77, 125952h (1972)].
- ¹¹⁾ *H. W. Roesky*, Inorg. Nucl. Chem. Lett. **6**, 795 (1970).
- ¹²⁾ *H. Holschmidt*, Angew. Chem. **74**, 848 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 632 (1962).
- ¹³⁾ *G. Beck, H. Heitzer* und *H. Holschmidt*, Angew. Chem. **86**, 134 (1974); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **13**, 210 (1974).
- ¹⁴⁾ *L. R. Nassimbeni, M. L. Niven, D. Sohn* und *W. Sundermeyer*, S. Afr. J. Chem., im Druck.
- ¹⁵⁾ *E. I. du Pont de Nemours Co.* (Erf. *A. S. Milian* und *P. R. Resnick*), D.O.S. 1918068 (9. 4. 68) [Chem. Abstr. 72, 43405q (1970)].
- ¹⁶⁾ *P. B. Sargeant*, J. Org. Chem. **35**, 678 (1970).
- ¹⁷⁾ *L. J. Krause* und *J. A. Morrison*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 671.
- ¹⁸⁾ *J. P. Simons* und *A. J. Yarwood*, Nature (London) **1961**, 943.
- ¹⁹⁾ *A. L. Logothetis*, J. Org. Chem. **29**, 3049 (1964).
- ²⁰⁾ *C. W. Rees* und *C. E. Smithen*, J. Chem. Soc. **1964**, 938.
- ²¹⁾ *M. Hauptschein, M. Braid* und *F. E. Lawlor*, J. Org. Chem. **23**, 323 (1958).
- ²²⁾ *R. D. Dresdner* und *J. A. Young*, J. Org. Chem. **24**, 566 (1959).
- ²³⁾ *D. J. Burton* und *D. G. Naae*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 8467 (1973).
- ²⁴⁾ *H. Bürger, H. Niepel, G. Pawelke, H. J. Frohn* und *P. Sartori*, J. Fluorine Chem. **15**, 231 (1980).
- ²⁵⁾ *A. F. Gontar, E. G. Bykhovskaya* und *J. L. Knunyants*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **10**, 2279 (1975) [Chem. Abstr. **84**, 121781y (1976)].
- ²⁶⁾ *R. A. Mitsch*, J. Heterocycl. Chem. **1**, 233 (1964); J. Am. Chem. Soc. **87**, 758 (1965).
- ²⁷⁾ *R. A. Mitsch*, J. Heterocycl. Chem. **3**, 245 (1966).
- ²⁸⁾ *M. D. Meyers* und *S. Frank*, Inorg. Chem. **5**, 1455 (1966).
- ²⁹⁾ *W. J. Middleton* und *C. G. Krespan*, J. Org. Chem. **30**, 1398 (1965).
- ³⁰⁾ Org. Synth. **50**, 6 und 81, John Wiley & Sons, Inc., New York 1970.
- ³¹⁾ *E. P. Mochalina* und *B. L. Dyatkin*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **5**, 926 (1965) [Chem. Abstr. **63**, 5515b (1965)].
- ³²⁾ *J. L. Knunyants* und *Yu. V. Zeifman*, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. **3**, 711 (1967) [Chem. Abstr. **67**, 100073c (1967)].
- ³³⁾ *C. N. Makarov, Yu. V. Zeifman* und *B. L. Dyatkin*, Tetrahedron Lett. **1969**, 4021.

[40/82]