

Aminobenzole, XVII¹⁾**Brom-Additionsprodukte von *N,N*-Dialkylanilinen – Darstellung und Reaktionen**

Franz Effenberger*, Adalbert Steinbach^{2a)}, Gerhard Eppe^{2b)}
und Johann Hanauer^{2c)}

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 15. Februar 1983

In inerten Lösungsmitteln bilden 4-Brom-*N,N*-dialkylaniline **1** mit Brom schwerlösliche, isolierbare 1:1-Additionsverbindungen **2** bzw. **3**. Durch vergleichende IR- und UV-spektroskopische Untersuchungen werden die Addukte **2** strukturell als CT-Komplexe (π -Komplexe), die Addukte **3** als *N*-Bromanilinium-bromide gesichert. Die Addukte **2** reagieren in polaren Lösungsmitteln (Dimethylformamid, Essigsäure, Methanol) zu Substitutions- **6** und Entalkylierungsprodukten **7**, in Aceton entsteht aus **2a** als Hauptprodukt *N,N,N',N'*-Tetramethylbenzidin (**9**). Radikalkationen **10** werden für Folgereaktionen als entscheidende Zwischenstufen postuliert. Die Abspaltungstendenz der Alkylgruppen nimmt in der Reihenfolge Isopropyl > Ethyl > Methyl ab. Die *N*-Bromverbindungen **3** ergeben unter gleichen Bedingungen überwiegend Ausgangsaniline **1** und nur einen geringen Anteil an Substitutionsprodukten **6**; Entalkylierung und Benzidinbildung werden nicht beobachtet.

Aminobenzenes, XVII¹⁾**Addition Products of *N,N*-Dialkylanilines and Bromine – Synthesis and Reactions**

4-Bromo-*N,N*-dialkylanilines **1** react with bromine in inert solvents to give the 1:1 addition compounds **2** or **3**. IR and UV investigations established the structure of the isolated products to be CT complexes (π complexes) for **2** and *N*-bromoanilinium bromides for **3**. The adducts **2** react to yield substitution products **6** and dealkylation products **7** in polar solvents (dimethylformamide, acetic acid, methanol), whereas the main product from **2a** by reaction in acetone is *N,N,N',N'*-tetramethylbenzidine (**9**). Radical cations **10** are postulated to be the determining intermediates for these reactions. The tendency of the alkyl groups to be cleaved off decreases in the order isopropyl > ethyl > methyl. Under analogous conditions the *N*-bromo compounds **3** give predominantly the anilines **1** and only small amounts of substitution products **6**, dealkylation and reaction to benzidines were not observed.

Bei Reaktionen elektronreicher Aromaten mit Elektrophilen kommt es häufig zu einer Konkurrenz zwischen elektrophiler Substitution und Oxidation, was in der Regel zu einer Verminderung der Ausbeuten von erwünschter Substitutionsverbindung zu Gunsten meist undefinierter Oxidationsprodukte führt³⁾. *N,N*-Dialkylaniline, als außerordentlich reaktive Benzolderivate, reagieren mit Elektrophilen problemlos in *para*-Position, der ebenfalls begünstigte Angriff in *ortho*-Stellung zur Dialkylaminogruppe kann jedoch sterisch erschwert sein, so daß mit entsprechenden elektrophilen Reaktionspartnern konkurrierende Oxidationsreaktionen auftreten können.

Die Mono-, Di- und Tribromierung von Anilin, *N*-Methylanilin und *N,N*-Dimethylanilin wurde schon von *Fries*^{4a)} ausführlich untersucht. Die in Eisessig durchgeführten Bromierungen erbrachten den überraschenden Befund, daß bei der Umsetzung von *N,N*-Dimethylanilin mit 3 mol Brom keine Spur des erwarteten 2,4,6-Tribrom-*N,N*-dimethylanilins entstand, sondern überwiegend 2,4,6-Tribrom-*N*-methylanilin gebildet wurde. Eine Deutung der unter so milden Bedingungen ablaufenden Methylgruppenabspaltung wurde nicht gegeben. Ein oxidativer Mechanismus erscheint jedoch wahrscheinlich.

Da wir uns im Rahmen von Untersuchungen zur elektrophilen Aromatensubstitution auch mit der Konkurrenz zwischen elektrophiler Substitution und Oxidation sowie deren Beeinflussung beschäftigen, erschien uns zum Studium dieser Konkurrenzreaktionen die Bromierung von *N,N*-Dialkylanilinen aufgrund der angeführten experimentellen Befunde interessant.

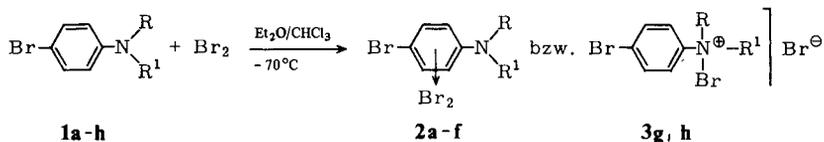
Brom-Additionsprodukte von 4-Brom-*N,N*-dialkylanilinen

Die *para*-Bromierung von *N,N*-Dialkylanilinen läuft unter allen bisher angewandten Reaktionsbedingungen außerordentlich rasch ab, ohne daß es zu Oxidationsreaktionen kommt. Es ist daher zweckmäßig, für die Untersuchung der Konkurrenz zwischen elektrophiler Substitution und Oxidation von bereits in *para*-Stellung substituierten *N,N*-Dialkylanilinen auszugehen. Brom als ein weder induktiv noch mesomer dominierender Substituent erschien uns dafür am besten geeignet, zumal es sich leicht und ohne Isomerenbildung einführen läßt. Bei der Umsetzung von 4-Brom-*N,N*-dialkylanilinen **1** mit äquimolaren Mengen Brom ist das Reaktionsgeschehen und die Produktbildung in starkem Maße vom verwendeten Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur abhängig. Bei der Bromierung von *N,N*-Dimethylanilin in Eisessig bei Raumtemperatur entsteht z. B. erst beim Erwärmen aus einem wohl primär gebildeten Perbromid 2,4-Dibrom-*N,N*-dimethylanilin^{4a)}. In einem weniger polaren, nicht-protischen Medium, wie z. B. Chloroform oder Tetrachlormethan, beobachtet man bei der Umsetzung von 4-Brom-*N,N*-dialkylanilinen mit Br₂ länger anhaltende Rotfärbung der Reaktionslösung. Bei tiefer Temperatur konnten wir jetzt Addukte aus äquimolaren Mengen der eingesetzten Reaktionspartner als zum großen Teil leicht zersetzliche Substanzen isolieren, denen je nach den Substituenten R und R¹ die Struktur eines π -Komplexes **2** oder die eines *N*-Bromammoniumsalzes **3** zukommt.

Während *N*-Bromammoniumverbindungen recht gut bekannt sind⁵⁾, gibt es nur wenige Hinweise auf isolierbare Addukte des Typs **2**.

Hantzsch und *Graf*⁶⁾ haben bei der Umsetzung äquimolarer Mengen 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**1a**) und Brom in Chloroform bei -20°C eine rote, kristalline Verbindung isoliert, die sie zunächst als 4-Brom-dimethylanilin-dibromid $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{Br}_2$ bezeichneten. Die Verbindung zersetzte sich mit Alkohol und konz. Schwefelsäure rasch, mit wäßrigem Ammoniak dagegen langsam; beim Einleiten von Ammoniak in eine Chloroformlösung erfolgte momentane Zersetzung unter Bildung von Ammoniumbromid und 4-Brom-dimethylanilin. Durch Arbeiten von *Fries*^{4a)} über die Einwirkung von Brom auf aromatische Amine zu Substitutionsprodukten und Perbromiden ließ sich jedoch *Hantzsch* davon überzeugen^{4b)}, daß die Einwirkung von Brom auf 4-Brom-dimethylanilin-hydrobromid in der von *Fries* angegebenen Weise erfolgt und zu Perbromiden wie $4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HBr} \cdot \text{Br}_2$ bzw. $[4\text{-BrC}_6\text{H}_4\text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{HBr}]_2 \cdot \text{Br}_2$ führt. *Bell* und *Ramsden*⁷⁾ haben bei kinetischen Untersuchungen der Bromierung einiger aromatischer Amine gefunden, daß bei der Bromierung von 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin in 0.5 M H₂SO₄ die normalerweise bei 395 nm auftretende Absorption für Brom allmählich durch eine Absorption bei 465 nm

ersetzt wird, die aber mit dem Fortgang der Bromierung langsam wieder verschwindet. Die beträchtliche Verzögerung der Reaktionsgeschwindigkeit der Bromierung führen die Autoren auf eine intermediäre Komplexbildung der beiden Reaktionspartner zurück.



Tab. 1. Brom-Additionsprodukte **2** bzw. **3** aus 4-Brom-*N,N*-dialkylanilinen **1** und äquimolaren Mengen Brom (Reaktionstemperatur -70°C)

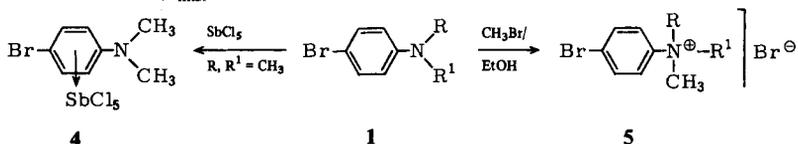
4-Brom- <i>N,N</i> -dialkylanilin			Reaktionsprodukte					
1	R	R ¹	Lösungsmittel	Reakt.-Zeit [min]	Ausb. [%]	Schmp. [°C]	Form	UV (MeOH) λ _{max} (nm)
a	CH ₃	CH ₃	Ether/ CHCl ₃	20	2a 92	ab 52 (Zers.)	rote Kristalle	472
b	CH ₃	C ₂ H ₅	Ether/ CHCl ₃	60	2b 66	Zers. ^{a)}	roter Niederschlag	472
c	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	CHCl ₃	20	2c 50	ab 80 (Zers.)	rote Kristalle	476
d	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	CHCl ₃	80	2d 33	Zers. ^{a)}	rote Kristalle	474
e	CH ₃	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	CHCl ₃	35	2e 51	Zers. ^{a)}	roter, schmieriger Niederschlag	b)
f	-[CH ₂] ₄ -		Ether/ CHCl ₃	35	2f 74	ab 75 (Zers.)	rotbrauner Niederschlag	479
g	-[CH ₂] ₅ -		CHCl ₃	35	3g 67	182–185 (Zers.)	oranger Niederschlag	- c)
h	-[CH ₂] ₂ O[CH ₂] ₂ -		CHCl ₃	35 ^{d)}	3h 65	178–180 (Zers.)	cremefarbenes Pulver	- c)

a) I. Hochvak. bei Raumtemp. – b) Kein UV-Spektrum gemessen. – c) Färbung der festen Salze **3g, h** beruht auf in Spuren vorhandenen Addukten **2**, die im UV-Spektrum nicht festzustellen sind (keine Absorption im Bereich > 420 nm), da bei Aufnahmekonzentration von 10^{-4} mol/l die Konzentration an **2** zu klein ist und in Methanol relativ rasche Abreaktion von **2** erfolgt. – d) Reaktionstemp. -60°C .

Bei den von uns jetzt isolierten Verbindungen handelt es sich eindeutig um 1:1-Addukte aus den Anilinderivaten **1** und Brom, was in einigen Fällen durch korrekte Elementaranalysen belegt werden kann. Eine Strukturzuordnung zu den π -Komplexen **2** bzw. *N*-Bromverbindungen **3** ist mittels ihrer UV- (Tab. 1) und IR-Spektren (Tab. 2) sowie über Folgereaktionen möglich.

In den UV-Spektren wird die visuelle Wahrnehmung, daß einige der isolierten Addukte rot, andere dagegen leicht gelb sind, bestätigt. Die Addukte **2** weisen im Bereich 472–479 nm Absorptionsbanden auf (Tab. 1), die nach der längerwelligen Seite steil, nach der kürzerwelligen mit zwei ausgeprägten Schultern flach abfallen, was für CT-Absorptionsbanden typisch ist⁸⁾.

Als Modell für die Addukte **2** haben wir aus **1a** mit Antimonpentachlorid den CT-Komplex **4** hergestellt, der nicht weiterreagiert und der ein mit **2** vergleichbares UV-Spektrum aufweist ($\lambda_{\max} = 467 \text{ nm}$ in Acetonitril).



Die Addukte **3** absorbieren im langwelligen Bereich erwartungsgemäß nicht, sondern zeigen nur die für Benzolderivate zu erwartenden UV-Spektren. 4-Brom-*N,N,N*-trimethylanilinium-bromid (**5a**) – als Modellverbindung für die *N*-Brom-Verbindungen **3** – zeigt in Methanol die längstwellige Absorption bei 223 nm.

Tab. 2. Charakteristische IR-spektroskopische Daten von **1**, **2**, **3** und **5**, $\nu[\text{cm}^{-1}]$ (in KBr)

Verbindung		$-\text{N}^+\langle\text{CH}_2^-\rangle$			$>\text{C}=\text{C}^<$ (Aromaten)				
R	R ¹	1	2 ^{a)}	3	5	1	2	3	5
a	CH ₃ CH ₃	2990(w) 2890(w)	2950 2870 2815		3010(s) 2970(s)	1593(s)	1617(s) 1565(s)		1585(w)
						1563(w)	1597(w) 1537(w)		1483(ss) 1467(s)
						1503(ss)	1490(ss) 1473(ss)		
c	C ₂ H ₅ C ₂ H ₅	2970(ss) 2930(s) 2890(s) 2870(s)	2980 2930 2890		3020(ss) 2980(ss)	1590(ss)	1615(s) 1550(s)		1490(ss)
						1560(w)	1610(w) 1540(w)		
						1495(s)	1490(s)		1490(ss)
f	-[CH ₂] ₄ -		2970 2960		3030(w) 3005(s) 2970(m) 2920(m)	1590(ss)	1615(ss) 1550(ss)		1490(ss) 1470(ss)
		2975(m) 2950(m) 2870(m) 2840(m)				1495(ss) 1485(ss)	1495(s)		
g	-[CH ₂] ₅ -		3050(m)	3030(s)	3060(s) 3005(m) 2950(s) 2860(m) 2820(m)	1585(s) 1560(w) 1490(ss) 1465(m)		1490(ss) 1470(s)	1485(ss)
		2940(s) 2930(m) 2855(m) 2820(m)	2940(s) 2860(m) 2820(m)						
h	-[CH ₂] ₂ O[CH ₂] ₂ -		3060(s)	3030(m)	3060(s) 3000(w) 2930(m) 2870(m) 2830(m)	1585(s) 1565(w) 1490(s)		1485(ss)	1490(ss) 1470(ss)
		2960(m) 2890(w) 2860(m) 2830(m)	3000(w) 2930(m) 2870(m) 2830(m)						

^{a)} Die Grundlinie fällt infolge der tiefen Farbe von **2** extrem stark ab, zudem sind die Banden so stark verbreitert, daß eine Intensitätsangabe nicht sinnvoll erscheint.

Eine Zuordnung der erhaltenen Addukte **2** bzw. **3** wurde auch aus dem IR-spektroskopischen Vergleich mit dem CT-Komplex **4** sowie mit den entsprechenden 4-Brom-*N,N*-dialkyl-*N*-methylanilinium-bromiden **5** durchgeführt, die wir – soweit sie nicht bekannt waren – hergestellt haben (Tab. 5). In Tab. 2 sind die charakteristischen IR-Frequenzen der Ausgangsamine **1**, der Addukte **2** bzw. **3** und der stabilen quartären Salze **5** zusammengefaßt.

Bei einer vergleichenden Betrachtung der IR-Spektren können folgende Gesetzmäßigkeiten festgestellt werden:

a) Die positive Ladung am Stickstoff in den Salzen **3** bzw. **5** bewirkt eine Erhöhung der C–H-Valenzschwingungsfrequenzen der an den Stickstoff gebundenen Methyl- bzw. Methylengruppen im Vergleich zu den Ausgangsverbindungen **1**.

b) Bei den π -Komplexen **2** sind – bedingt durch ihre Symmetrierniedrigung – die längstwelligen Aromatenbanden der Ausgangsaniline **1** bei 1600 cm^{-1} aufgespalten^{9a)}, bei den Salzen **5** werden die längstwelligen Aromatenbanden von **1** zwischen 1585 und 1593 cm^{-1} sehr schwach oder verschwinden vollständig.

c) Außer den in Tab. 2 angegebenen Banden erscheint eine nicht zugeordnete Bande in **3** bzw. **5** von großer Intensität und Lagestabilität bei 1010 cm^{-1} .

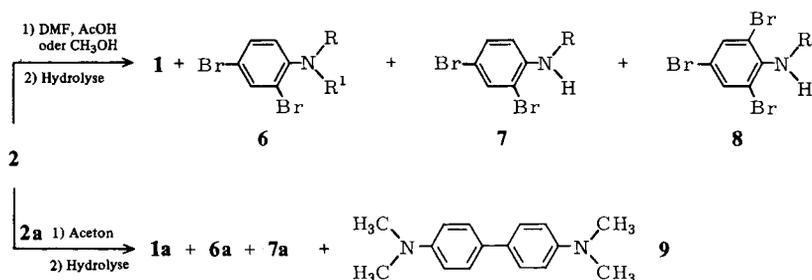
Der CT-Komplex **4** zeigt die zu den π -Komplexen **2** analogen Schwingungen bei 3000 cm^{-1} (= CH, Aromat) und 2720 cm^{-1} (= N(CH₃)₂) sowie die aufgespaltene längstwellige Aromatenbande bei 1620 und 1565 cm^{-1} . Durch Messungen im fernen Infrarotbereich konnte bei den Addukten **2** eine scharfe, substanztypische Bande bei 255 cm^{-1} festgestellt werden, die wir der durch die Wechselwirkung mit den Aromaten gelockerten Br–Br-Bindung zuordnen^{*)}. Die Valenzschwingung des freien Broms liegt bei $\approx 300\text{ cm}^{-1}$ (Raman-Spektrum)^{9b)}.

Folgereaktionen der 4-Brom-*N,N*-dialkylanilin-Brom-Addukte **2** bzw. **3**

Da die Addukte **2** bzw. **3** in Chloroform bei tiefen Temperaturen relativ stabil sind und ausgefällt werden können, die Aniline **1** in Eisessig bei Raumtemperatur jedoch in recht guten Ausbeuten in *ortho*-Position bromiert werden, haben wir das Verhalten einiger isolierbarer Addukte **2** bzw. **3** in verschiedenen Lösungsmitteln (Eisessig, Dimethylformamid, Methanol und Aceton) bei Raumtemperatur untersucht und die Produktbildung gaschromatographisch oder durch präparative Schichtchromatographie verfolgt.

Bei den Umsetzungen der π -Komplexe **2** in Eisessig, Dimethylformamid oder Methanol entstehen Produktgemische aus 4-Brom-*N,N*-dialkylanilinen **1**, 2,4-Dibrom-*N,N*-dialkylanilinen **6**, 2,4-Dibrom-*N*-alkylanilinen **7** und 2,4,6-Tribrom-*N*-alkylanilinen **8** wechselnder Zusammensetzung, neben nicht identifizierbaren Oxidationsprodukten (Tab. 3). Beim Behandeln des Komplexes **2a** mit Aceton wird neben den Halogenanilinen **1a**, **6a** und **7a** als Hauptprodukt das *N,N,N',N'*-Tetramethylbenzidin (**9**) erhalten, das unter „nicht reduzierenden“ Bedingungen – wenn überhaupt – nur in Spuren entsteht.

*) Für diese Untersuchungen danken wir Herrn Dipl.-Chem. *Karlheinz Drauz* und für die Messungen im fernen Infrarotbereich den Herren Dr. *Jürgen Kühl* und *Wolfgang König* am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart.



Tab. 3. Folgeprodukte der 4-Brom-*N,N*-dialkylanilin-Brom-Addukte **2** in verschiedenen Medien bei Raumtemperatur

2	R	R ¹	Medium	Produktgemische (proz. Zusammensetzung)					Umsatz (%)
				1 (%)	6 (%)	7 (%)	8 (%)	9 (%)	
2a	CH ₃	CH ₃	AcOH	1a : 3	6a : 87	7a : 5	8a : 5 ^{a)}		80
2c	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	AcOH/H ₂ O (20/5)		6c : 55	7c : 10	8c : 35 ^{a)}		96
2a			DMF	1a : 30	6a : 65	7a : 5 ^{a)}			80
2a			DMF	1a : 35	6a : 60	7a : 5 ^{a)}			86
2a			DMF	1a : 38	6a : 54	7a : 8 ^{a)}			86
2b	CH ₃	C ₂ H ₅	DMF	1b : 79	6b : 16	7a : 5 ^{a)}			74
2c			DMF	1c : 72	6c : 17	7c : 11 ^{a)}			63
2d	CH ₃	CH(CH ₃) ₂	DMF	1d : 35	6d : 15	7a : 26 ^{b)}			76
2e	CH ₃	<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	DMF	1e : 44	6e : 15	7a : 15 ^{b)}			74
2a			MeOH	1a : 36	6a : 58	7a : 6 ^{a)}			nicht bestimmt
2a			Aceton	1a : 24	6a : 22	7a : 0.4		9 : 47 ^{b)}	94

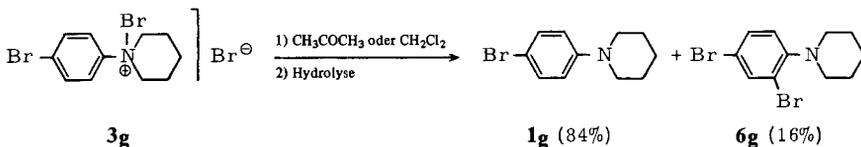
a) Produktgemisch = gaschromatographisch bestimmte FID-%. – b) Produktgemisch = gaschromatographisch durch Eichung mit internem Standard bestimmt. – **6a**: R = R¹ = CH₃, **6b**: R = CH₃, R¹ = C₂H₅, **6c**: R = R¹ = C₂H₅, **6d**: R = CH₃, R¹ = CH(CH₃)₂, **6e**: R = CH₃, R¹ = *c*-C₆H₁₁, **7a**, **8a**: R = CH₃, **7c**, **8c**: R = C₂H₅.

Ob die Kernbromierung zu **6** intramolekular aus den π -Komplexen **2** oder über das Gleichgewicht $2 \rightleftharpoons 1 + \text{Br}_2$ abläuft, konnte nicht eindeutig entschieden werden. Setzt man z. B. das 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin-Brom-Addukt **2a** in Gegenwart molarer Mengen an 4-Brom-*N,N*-diethylanilin (**1c**) in Dimethylformamid bei Raumtemperatur um, so entsteht bevorzugt 2,4-Dibrom-*N,N*-dimethylanilin (**6a**) (20%) und nur wenig 2,4-Dibrom-*N,N*-diethylanilin (**6c**) (2%), was überwiegend für einen intramolekularen Verlauf der Reaktion sprechen würde. Es ist jedoch daraus nicht notwendigerweise zu schließen, daß die π -Komplexe **2** Zwischenstufen der elektrophilen Kernsubstitution sind¹⁰⁾.

Untersuchungen zur Entalkylierung haben wir im wesentlichen auf einen Vergleich der relativen Abspaltungstendenz primärer und sekundärer Alkylgruppen beschränkt, da der Einfluß dieser Gruppen auf die Stabilität evtl. auftretender Zwischenstufen abschätzbar ist und damit Aussagen über den Mechanismus der Entalkylierung möglich sein sollten. Die in Tab. 3 aufgeführten Ergebnisse zeigen, daß bei verschiedenen

N-Alkylsubstituenten jeweils die größere Alkylgruppe bevorzugt abgespalten wird und die Methylgruppe stets im Molekül verbleibt.

Von den Ammoniumsalzen **3** untersuchten wir das *N*-Brom-*N*-(4-bromphenyl)piperidinium-bromid (**3g**), das in Aceton und Dichlormethan jeweils ein Gemisch gleicher prozentualer Zusammensetzung an *N*-(2,4-Dibromphenyl)piperidin (**6g**) (16%) und *N*-(4-Bromphenyl)piperidin (**1g**) (84%) ergab. Die Bildung eines Entalkylierungsproduktes oder eines Benzidinderivates wurde in diesem Fall nicht beobachtet.



Diskussion der experimentellen Befunde

Aminobenzole können als ambivalente Nucleophile sowohl am freien Elektronenpaar des Stickstoffs als auch am aromatischen π -System mit Elektronenakzeptoren in Wechselwirkung treten. Die mesomere Wechselwirkung von *N,N*-Dialkylaminogruppen mit dem Phenylring hängt in starkem Maße von den Alkylsubstituenten am Stickstoff ab, wobei die folgende Abstufung mit abnehmendem Donorpotential der Dialkylaminogruppen gefunden wurde: Pyrrolidino > Dimethylamino > Piperidino > Morpholino^{11a}). Bei der Umsetzung der mit starken Donorgruppen substituierten Benzolderivate **1a** – **f** mit Brom ist demnach erwartungsgemäß die Bildung der π -Komplexe **2** gegenüber einer Reaktion am Aminostickstoff zu den *N*-Bromammonium-Salzen **3** begünstigt, wobei die wechselseitige Abhängigkeit von Donorwirkung (C-Nucleophilie) und Basizität (N-Nucleophilie) der jeweiligen Dialkylaminogruppen zu beachten ist.

In der angeführten Untersuchung^{11a}) wurde auch eine Korrelation zwischen Donorstärke von Dialkylaminogruppen in Aminobenzolen und deren Oxidationspotential beschrieben – vergleichbar der Korrelation zwischen CT-Übergangsenergie und Ionisierungspotential^{11b}). Mit zunehmender Donorstärke der Dialkylaminogruppe sollte deshalb eine Oxidation leichter erfolgen. Aufgrund dieses Befundes deuten wir die Bildung der Entalkylierungsprodukte **7** sowohl des Benzidins **9** über einen Elektronentransfer (Oxidation) zu Radikalkationen **10**, die als entscheidende Reaktionszwischenstufen drei verschiedene Folgereaktionen eingehen können:

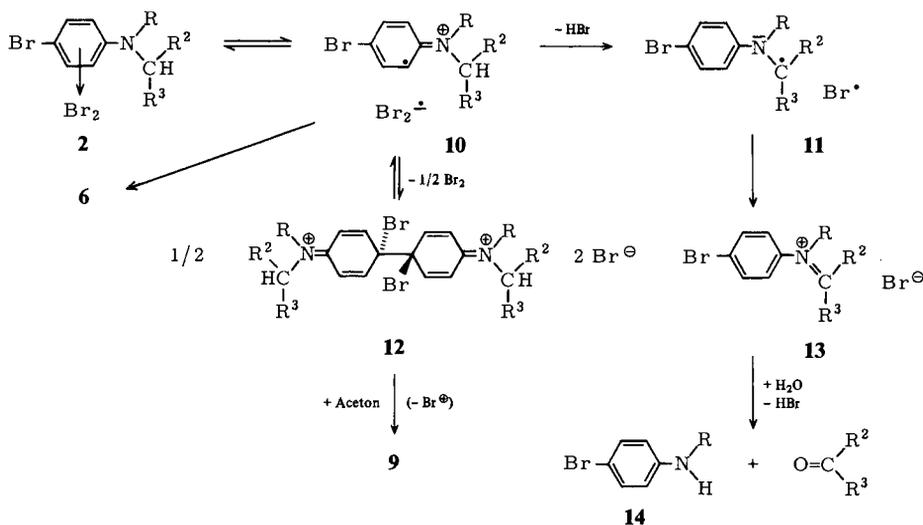
a) Addition des gebildeten Brom-Radikalanions unter Bildung von 2,4-Dibrom-dialkylanilinen **6** und Bromwasserstoff.

b) Protonenabspaltung aus einer *N*-Alkylgruppe zur radikalischen Zwischenstufe **11**, die mit noch vorhandenem Brom sofort zu **13** oxidiert wird.

c) Dimerisierung zu **12**.

Ob die Substitutionsprodukte **6** über die formulierte radikalische Zwischenstufe **10** oder aber über eine normale elektrophile Substitutionsreaktion entstehen, ist aus den experimentellen Ergebnissen nicht zu entscheiden. Die Bildung des Benzidins **9** in isolierbaren Mengen wurde nur bei der Umsetzung des Adduktes **2a** in Aceton untersucht. In Analogie zum Verhalten von 1,3,5-Triaminobenzolen – für die wir ein Gleichge-

wicht zwischen Radikalkationen und deren Dimeren nachgewiesen haben¹²⁾ – nehmen wir auch bei der Dimerisierung von **10** zu **12** ein Gleichgewicht an, das Benzidin **9** entsteht aus **12** nur in Gegenwart eines Agens, das Br^\oplus abzuspalten vermag, wie z. B. Aceton.



In einer kürzlich erschienenen Arbeit¹³⁾ wird die anodische Überführung von 4-Halo-*N,N*-dimethylanilinen in Tetramethylbenzidin ebenfalls über die Dimerisierung der Radikalkationen gedeutet, wobei aus kinetischen Untersuchungsergebnissen die Haloabspaltung als geschwindigkeitsbestimmend angesehen wird.

Die Alkylgruppenabspaltung aus tertiären Aminen spielt bei biologischen Prozessen und in der präparativen Chemie eine wichtige Rolle. Kenntnisse über den mechanistischen Verlauf der Entalkylierung sind vor allem dann wichtig, wenn unterschiedliche Alkylgruppen vorhanden sind und die bevorzugte Abspaltung bestimmter Alkylreste beobachtet wird.

Prinzipiell kann zwischen einer „oxidativen Entalkylierung“, bei der der abgespaltene Alkylrest als Aldehyd oder Keton austritt, und einer „nucleophilen Entalkylierung“, bei der sich die Oxidationsstufe des Alkylsubstituenten nicht ändert, unterschieden werden. Für die beim Erhitzen von Brom-*N,N*-dialkylanilinen mit Mineralsäuren beobachtete Entalkylierung wurde eindeutig ein $\text{S}_{\text{N}}2$ -Mechanismus mit der zu erwartenden Abspaltungstendenz Methyl > Ethyl > Isopropyl nachgewiesen¹⁴⁾. Bei der Umsetzung der Addukte **2** in Dimethylformamid wurden dagegen die Alkylgruppen in der umgekehrten Reihenfolge Isopropyl > Ethyl > Methyl abgespalten (s. Tab. 3); dies führen wir auf die in gleicher Reihenfolge abnehmende Stabilisierung der durch Deprotonierung der Radikalkationen **10** entstehenden Reaktionszwischenstufen **11** zurück. Im Gegensatz zu unseren Ergebnissen wird bei der oxidativen Alkylgruppenabspaltung aus tertiären Aminen mit Metallsalzen – die ebenfalls über Radikalkationen als Zwischenstufen verlaufen soll – eine bevorzugte Abspaltung der Methylgruppen beobachtet¹⁵⁾.

Möglicherweise liegt der Grund für das verschiedene Verhalten der Radikalkationen bei Folgereaktionen in den unterschiedlichen Aciditäten der Reaktionsmedien. Eine oxidative Entalkylierung bei der Bromierung tertiärer Amine über die *N*-Bromammonium-Salze **3**, deren Deprotonierung und anschließende Bromierung der gebildeten Ylide, wie sie von *Böhme* und *Krause* vorgeschlagen wurde^{5a}), halten wir für wenig wahrscheinlich, da wir am Beispiel des *N*-Brom-*N*-(4-bromphenyl)piperidiniumbromids (**3g**) zeigen konnten, daß es weder in Aceton noch in Dichlormethan entalkyliert wird. Dagegen können wir nicht ausschließen, daß die aus **10** durch Deprotonierung gebildeten Radikale **11** mit den Bromradikalanionen oder mit dem in der Lösung vorhandenen Brom zu α -Bromalkylaminen reagieren, die bei der Hydrolyse ebenfalls die Amine **14** und Carbonylverbindungen ergeben würden^{5a}).

Die 2,4-Dibrom-*N*-alkylaniline **7** können sowohl über eine Entalkylierung der 2,4-Dibrom-*N,N*-dialkylaniline **6** entstehen als auch über eine Bromierung der nach „oxidativer Entalkylierung“ gebildeten 4-Brom-*N*-alkylaniline **14**.

Der Nachweis der bei der Entalkylierung entstehenden Carbonylverbindungen ist unter den angewandten Reaktions- bzw. Aufarbeitungsbedingungen nicht einfach. Der Versuch, Formaldehyd in den Folgeprodukten von **2a** durch Erhitzen mit Chromotropsäure/Schwefelsäure nachzuweisen¹⁶), scheiterte daran, daß unter diesen Bedingungen auch aus 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**1a**) Formaldehyd abgespalten wird – offensichtlich infolge Oxidation durch die Schwefelsäure. Die Bildung von Formaldehyd bei der Zersetzung von **2a** konnten wir schließlich in absol. Diethylether als Lösungsmittel nach mehrwöchiger Reaktionszeit in einem verschlossenen Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur nachweisen; nach Abtrennen der Alkylaniline als Hydrochloride erhielten wir eine positive Formaldehydreaktion nach Lit.¹⁶).

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Gaschromatographie: Gaschromatograph Beckman GC 2 bzw. Varian 2000 mit Flammenionisationsdetektor (Detektortemperatur: 320 °C, Injektortemperatur: 270 °C, Trägergas Helium, Glaskolonne 3 m lang, \varnothing 2 mm, Füllung 4% Apiezon L der Fa. Merck auf Chromosorb G, Kolonnentemperatur 230 °C, Integrator Varian 477) sowie Gerät 5700 A der Fa. Hewlett-Packard mit Flammenionisationsdetektor (FID), Integrator Spectra-Physics Minigrator. Trägergas 30 ml N₂/min, Glaskapillare 2.30 m lang, \varnothing 2 mm. Stationäre Phase OV 101/10% auf Gaschrom Q. Temperaturprogramm 16 °C/min, 100–300 °C. – IR-Spektren: Registrierphotometer Modell 221 der Fa. Perkin-Elmer. – UV-Spektren: Modell 14 MP 50 der Fa. Cary.

*Bromierung von 4-Brom-*N,N*-dialkylanilinen 1 mit Brom*

Allgemeines: Zu der auf –70 °C gekühlten Lösung von **1** in absol. Ether oder absol. Chloroform läßt man unter Rühren bei –60 bis –70 °C das in absol. Chloroform gelöste Brom zutropfen. Hierbei scheiden sich entweder sofort oder nach Zutropfen von absol. Ether gefärbte Kristalle ab, die über eine Vakuumfritte abgesaugt, mit absol. Ether gewaschen und i. Hochvak. über Paraffin getrocknet werden. Die Produkte sind feuchtigkeitsempfindlich.

*4-Brom-*N,N*-dimethylanilin-Antimonpentachlorid-Komplex 4:* Zu der Lösung von 1.0 g (5.0 mmol) 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**1a**) in 20 ml absol. Chloroform läßt man unter Rühren eine

Tab. 4. Brom-Additionsprodukte **2** bzw. **3** aus 4-Brom-*N,N*-dialkylanilinen **1** und äquimolaren Mengen Brom (Reaktionszeit und -temp., % Ausb. und UV-spektroskopische Daten s. Tab. 1)

4-Brom- <i>N,N</i> -dialkyl-anilin g (mmol)	in ml	Brom g (mmol)	in ml	Ausb. (g)	Reaktionsprodukte 2 bzw. 3 Summen- formel (Molmasse)	Analyse ^{a)}			
						C	H	Br	N
1a 6.0 (0.03)	Ether (100)	4.8 (0.03)	CHCl ₃ (25)	2a (10.0)	C ₈ H ₁₀ Br ₃ N (359.9)	Ber. 26.70 Gef. 26.98	2.80 2.85	66.62 66.36	3.98 3.72
1b 6.4 (0.03)	Ether (60)	4.8 (0.03)	CHCl ₃ (25)	2b (7.4) ^{b)}	C ₉ H ₁₂ Br ₃ N (363.9)	Ber. 28.92 Gef. 29.02	3.23 3.20	64.12 63.85	3.75 3.74
1c 4.6 (0.02)	CHCl ₃ (20)	3.2 (0.02)	CHCl ₃ (20)	2c (3.9) ^{c)}	C ₁₀ H ₁₄ Br ₃ N (388.0)	Ber. 30.95 Gef. 31.18	3.64 3.62	61.80 61.90	3.61 3.42
1d 2.3 (0.01)	CHCl ₃ (20)	1.6 (0.01)	CHCl ₃ (10)	2d (1.3) ^{d)}	C ₁₀ H ₁₄ Br ₃ N (388.0)	Ber. 30.95 Gef. 30.68	3.64 3.65	61.80 61.62	3.61 3.60
1e 2.7 (0.01)	CHCl ₃ (20)	1.6 (0.01)	CHCl ₃ (10)	2e (2.2) ^{e)}					
1f 2.26 (0.01)	CH ₂ Cl ₂ (45)	1.6 (0.01)	CH ₂ Cl ₂ (6)	2f (2.85)	C ₁₀ H ₁₂ Br ₃ N (385.9)	Ber. 31.11 Gef. 32.79	3.13 3.18	62.12 59.14	3.63 3.55
1g 6.0 (0.025)	Ether (150) + CH ₂ Cl ₂ (75)	4.0 (0.025)	CH ₂ Cl ₂ (10)	3g (6.7)	C ₁₁ H ₁₄ Br ₃ N (400.0)	Ber. 33.03 Gef. 33.17	3.53 3.50	59.94 57.25	3.50 3.40
1h 1.2 (0.05)	CHCl ₃ (20)	0.8 (0.05)	CHCl ₃ (5)	3h (1.3) ^{f)}	C ₁₀ H ₁₂ Br ₃ NO (401.9)	Ber. 29.88 Gef. 25.90	3.01 3.12	59.05 63.33	3.48 3.04

^{a)} Abweichende Analysenergebnisse, da Produkt zersetzlich. – ^{b)} Nach Suspensieren in Methanol. – ^{c)} Nach Zugeben von 30 ml absol. Ether. – ^{d)} Nach zusätzlich 1 h Rühren bei –70°C und anschließendem Zutropfen von 25 ml absol. Ether. – ^{e)} Nach zusätzlich 15 min Rühren bei –70°C, Zutropfen von 50 ml absol. Ether und zweimaligem Auswaschen des Niederschlages mit 20 ml absol. Ether; von dem roten, schmierigen Niederschlag wurde keine Elementaranalyse und kein UV-Spektrum durchgeführt, er zersetzte sich beim Trocknen i. Hochvak. unter Gasentwicklung zu einem gelben Produkt. – ^{f)} Die Reaktion wurde bei –60°C durchgeführt.

Lösung von 1.5 g (5.0 mmol) Antimonpentachlorid in 50 ml absol. Chloroform zutropfen, filtriert nach ca. 30 min Nachrühren den rotbraunen Niederschlag über eine G-4-Fritte ab, wäscht ihn mit viel Chloroform und trocknet ihn. Ausb. 2.4 g (96%) hellrotes Pulver, Schmp. ab 103°C (Zers.).

C₈H₁₀BrN·SbCl₅ (499.1) Ber. C 19.25 H 2.02 N 2.81 Gef. C 19.15 H 2.06 N 3.01

4 löst sich schlecht in Acetonitril unter Bildung einer roten Lösung, in Dimethylsulfoxid und Dimethylformamid gut unter Bildung einer grünen Lösung, die sich beim Erwärmen ebenfalls rot verfärbt und beim Erkalten keine Farbveränderung mehr zeigt.

4-Brom-*N,N*-dialkyl-*N*-methylanilinium-bromide **5**

Allgemeines: Zu der Lösung des 4-Brom-*N,N*-dialkylanilins **1** in 20 ml Ethanol läßt man bei Raumtemp. eine Lösung des Methylbromids (3–5facher Überschuß in 5–10 ml Ethanol) zutropfen, verschließt die Apparatur (mit einem Gummiballon), erhitzt das Reaktionsgemisch nach 12 h

Stehenlassen 1 h zum Sieden, zieht den Alkohol im Rotationsverdampfer ab, behandelt den Rückstand mit absol. Ether zur Entfernung von nicht umgesetztem **1** und kristallisiert dann aus Ethanol um.

Tab. 5. 4-Brom-*N,N*-dialkyl-*N*-methylanilinium-bromide **5**

4-Brom- <i>N,N</i> - dialkyl- anilin g (mmol)	4-Brom- ... -bromid	Ausb. g (%)	Schmp. °C (Lit.)	Summen- formel (Molmasse)	Ber. Gef.	Analyse			
						C	H	Br	N
1a 6.1 (30.5)	5a - <i>N,N,N</i> -trimethyl- anilinium-	2.4 (27)	197 (200– 210) ¹⁷⁾	C ₉ H ₁₃ Br ₂ N (295.0)	Ber. 36.57 Gef. 36.64	4.43 4.44	53.41 54.18	4.61 4.75	
1c 6.84 (31.4)	5c - <i>N,N</i> -diethyl- <i>N</i> - methylanilinium-	2.4 (25)	161– 162 (Zers.)	C ₁₁ H ₁₇ Br ₂ N (323.0)	Ber. 41.01 Gef. 40.89	5.38 5.31	46.86 49.46	4.25 4.34	
1f 2.26 (10.0)	5f^{a)} -phenyl- <i>N</i> -methyl- pyrrolidinium-	1.4 (44)	158– 162 (Zers.)	C ₁₁ H ₁₅ Br ₂ N (321.0)	Ber. 40.89 Gef. 41.15	4.78 4.71	49.99 49.78	4.51 4.36	
1g 2.4 (9.99)	5g -phenyl- <i>N</i> -methyl- piperidinium-	2.5 (75)	174– 175 (Zers.)	C ₁₂ H ₁₇ Br ₂ N (335.1)	Ber. 43.15 Gef. 43.01	5.23 5.12	45.22 47.70	4.37 4.18	

^{a)} 4stdg. Umsetzung in Substanz unter Methylbromid-Druck bei 60–70°C, Lösen des Reaktionsgemisches mit wenig Ethanol, Ausfällen mit Ether und Umkristallisieren aus Ethanol/Ether.

Folgereaktionen der 4-Brom-*N,N*-dialkylanilin-Addukte **2** in verschiedenen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur

a) In *Eisessig*: **2** wird in Eisessig unter gelindem Erwärmen gelöst. Nach Stehenlassen über Nacht bei Raumtemp. wird mit Wasser stark verdünnt, mit Natronlauge alkalisch gemacht und mit Chloroform ausgeschüttelt. Nach Waschen mit Wasser und Trocknen über Natriumsulfat wird die Chloroformlösung im Rotationsverdampfer eingeeengt, der flüssige Rückstand in ca. 2 ml Chloroform wieder aufgenommen und gaschromatographisch untersucht. Die prozentuale Zusammensetzung der Flüssigkeiten ist in Tab. 3 aufgeführt.

b) In *Dimethylformamid*: **2** wird bei Raumtemp. mit wenig Dimethylformamid (pro mmol mit 1.5 ml) versetzt. Aus der zunächst grünen Suspension entsteht nach wenigen min eine orange Lösung, die nach Stehenlassen über Nacht mit 7 ml 4 N KOH pro 1.5 ml Lösung versetzt und 20 min auf dem siedenden Wasserbad erhitzt wird. Das erkaltete Reaktionsgemisch wird mehrmals ausgeethert, die vereinigten etherischen Phasen werden über Kaliumcarbonat getrocknet, abfiltriert und eingeeengt. Die prozentuale Zusammensetzung des Rückstandes wird gaschromatographisch bestimmt (s. Tab. 3).

c) In *Methanol*: 360.0 mg (1.0 mmol) **2a** läßt man in 50 ml Methanol 2 d stehen. Aus der klaren Lösung wird nach dem Abtrennen des Lösungsmittels der Rückstand in Chloroform aufgenommen, in die Lösung Ammoniak eingeleitet und nach Abfiltrieren des Niederschlags die Lösung gaschromatographisch untersucht. Die prozentuale Zusammensetzung der Produkte ist in Tab. 3 aufgeführt.

d) In *Aceton*: 1.0 g (2.78 mmol) **2a** werden in 50 ml Aceton bei Raumtemp. unter Rühren gelöst. Nach 3 h wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt, der farblose Rückstand mit Wasser versetzt, die Lösung alkalisch gemacht und 3mal mit Chloroform ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet,

abfiltriert und eingengt. Von dem Rückstand (580 mg) wurden 260 mg auf einer Dickschichtplatte (Kieselgel PF₂₅₄, Fa. Merck, 1,5 mm Schichtdicke, 20 × 20 cm) aufgetragen und mit Benzol als Fließmittel entwickelt. Die Zone bei $R_F = 0.4 - 1$ (Bromaniline) wurde abgeschabt und mit Chloroform eluiert. Nach Abrotieren des Lösungsmittels wurde die prozentuale Zusammensetzung des Rückstands an Bromanilinen (159.5 mg) gaschromatographisch mit internem Standard bestimmt (s. Tab. 3) und die Ausb. an *N,N,N',N'*-Tetramethylbenzidin (9) aus dem auf der Dickschichtplatte zurückgebliebenen Anteil berechnet.

Tab. 6. Folgeprodukte der 4-Brom-*N,N*-dialkylanilin-Brom-Addukte **2** in verschiedenen Medien bei Raumtemperatur

2	g (mmol)	Medium (ml)	Produktgemisch ^{a)}	
			g	Umsatz (%)
2a	1.3 (3.6)	AcOH (20)	0.8	80
2c	0.5 (1.3)	AcOH (20) + H ₂ O (5)	0.4	96
2a	0.36 (1.0)	DMF (1.5)	0.205	80
2a	0.36 (1.0)	DMF (1.5)	0.217	86
2a	1.0 (2.78)	DMF (4.5)	0.592	86
2b	0.9 (2.4)	DMF (1.5)	0.4	74
2c	0.432 (1.1)	DMF (1.5)	0.17	63
2d	3.48 (9.3)	DMF (14)	1.81	76
2e	3.25 (7.6)	DMF (11.4)	1.56	74
2a	0.36 (1.0)	MeOH (50)	nicht bestimmt	
2a	1.0 (2.78)	Aceton (50)	0.58	94

a) Prozentuale Zusammensetzung s. Tab. 3.

*Umsetzung von 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin-Brom-Addukt 2a mit 4-Brom-*N,N*-diethylanilin (1c):* Zu der Lösung von 229.0 mg (1.0 mmol) **1c** in 1.5 ml Dimethylformamid gab man bei Raumtemp. 360.0 mg (1.0 mmol) **2a**. Die orange Lösung wurde wie vorstehend unter b) beschrieben aufgearbeitet. Aus dem Rückstand (435 mg) wurden 395 mg auf einer Dickschichtplatte (s. vorstehend unter d)) aufgetragen und mit Benzol/Petrolether (1:1) entwickelt. Nach Abschaben der Zone mit $R_F = 0.29 - 1.0$ und Eluieren mit Chloroform erhielten wir 277 mg Halogenanilin (bezogen auf 435 mg = 70%), deren Zusammensetzung gaschromatographisch bestimmt wurde und folgende Werte ergab: 10% 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin (**1a**), 20% 2,4-Dibrom-*N,N*-dimethylanilin (**6a**), 3% 2,4-Dibrom-*N*-methylanilin (**7a**), 65% 4-Brom-*N,N*-diethylanilin (**1c**) und 2% 2,4-Dibrom-*N,N*-diethylanilin (**6c**).

*Folgereaktionen von *N*-Brom-*N*-(4-bromphenyl)piperidinium-bromid (3g) in Aceton oder Dichlormethan bei Raumtemperatur:* Nach Lösen von **3g** in Aceton oder Dichlormethan wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt, der Rückstand in Chloroform aufgenommen, in die Lösung Ammoniak eingeleitet und ausgefallenes Ammoniumbromid abfiltriert. Nach Trocknen des Filtrats über Kaliumcarbonat wird die prozentuale Zusammensetzung des Produktgemisches gaschromatographisch bestimmt.

Bestimmung von Formaldehyd: Die Lösung von 500 mg 4-Brom-*N,N*-dimethylanilin-Brom-Addukt **2a** in 30 ml Ether wurde mehrere Wochen in einem verschlossenen Kolben unter öfterem Umschütteln stehengelassen. Nach Abkühlen auf -20°C wurde Chlorwasserstoff eingeleitet, der Niederschlag an Alkylanilin-hydrochloriden abfiltriert und das etherische Filtrat mit 5 ml Wasser versetzt. Nach vorsichtigem Abdampfen des Ethers in einem Wasserbad wurde die wäßrige Lösung mit 3 ml einer Chromotropsäure-Lösung (1.4 g Natriumsalz der Chromotropsäure in 25 ml

Wasser) und 10 ml konz. Schwefelsäure versetzt und auf ca. 60 °C erwärmt. Nach kurzer Zeit erfolgte eine intensive violette Färbung der Lösung (= Nachweis für Formaldehyd nach Lit.¹⁶⁾).

- 1) XVI. Mitteil.: *F. Effenberger, W. Agster, P. Fischer, K. H. Jogun, J. J. Stezowski, E. Daltrozzo und G. Kollmannsberger von Nell*, *J. Org. Chem.*, im Druck.
- 2) ^{2a)} *A. Steinbach*, Dissertation, Univ. Stuttgart 1969. – ^{2b)} *G. Epple*, Diplomarbeit, Univ. Stuttgart 1970. – ^{2c)} *J. Hanauer*, Forschungspraktikum, Univ. Stuttgart 1972.
- 3) *F. Effenberger*, *Chem. Unserer Zeit* **13**, 87 (1979).
- 4) ^{4a)} *K. Fries*, *Liebigs Ann. Chem.* **346**, 128 (1906). – ^{4b)} Lit.^{4a)}, Fußnote S. 140.
- 5) ^{5a)} *H. Böhme und W. Krause*, *Chem. Ber.* **84**, 170 (1951). – ^{5b)} *S. Patai*, *The Chemistry of the Amino Group*, S. 304, Interscience Publishers, J. Wiley and Sons, London – New York – Sydney 1968.
- 6) *A. Hantzsch und W. Graf*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **38**, 2154 (1905).
- 7) *R. P. Bell und E. N. Ramsden*, *J. Chem. Soc.* **1958**, 161.
- 8) ^{8a)} *G. Briegleb*, *Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe*, Springer-Verlag, Heidelberg 1961. – ^{8b)} *N. Wiberg und J. W. Buchler*, *Chem. Ber.* **97**, 618 (1964).
- 9) ^{9a)} *L. Fredin und B. Nelander*, *Mol. Phys.* **27**, 885 (1974). – ^{9b)} *J. W. Anthonsen*, *Spectrochim. Acta, Part A* **29**, 175 (1975).
- 10) ^{10a)} *D. V. Banthorpe*, *Chem. Rev.* **70**, 295 ff. (1970). – ^{10b)} *P. B. D. De la Mare*, *Electrophilic Halogenation*, S. 139, Cambridge University Press 1976. – ^{10c)} *S. Fukuzumi und J. K. Kochi*, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 7240 (1981).
- 11) ^{11a)} *F. Effenberger, P. Fischer, W. W. Schoeller und W.-D. Stohrer*, *Tetrahedron* **34**, 2409 (1978). – ^{11b)} *S. Fukuzumi und J. K. Kochi*, *J. Org. Chem.* **46**, 4116 (1981).
- 12) *F. Effenberger, W.-D. Stohrer und A. Steinbach*, *Angew. Chem.* **81**, 261 (1969); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **8**, 280 (1969).
- 13) *E. Ahlberg, B. Helgée und V. D. Parker*, *Acta Chem. Scand., Ser. B* **34**, 187 (1980).
- 14) *F. Effenberger und P. Menzel*, *Chem. Ber.* **110**, 1342 (1977), dort weitere Literaturhinweise.
- 15) ^{15a)} *J. R. L. Smith und L. A. V. Mead*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1973**, 206. – ^{15b)} *B. Rindone und C. Scolastico*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3379. – ^{15c)} *G. Galliani, B. Rindone und C. Scolastico*, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1285.
- 16) ^{16a)} *D. A. MacFayden*, *J. Biol. Chem.* **158**, 107 (1945). – ^{16b)} *C. E. Bricker und H. R. Johnson*, *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.* **17**, 400 (1945).
- 17) *T. H. Reade*, *J. Chem. Soc.* **125**, 148 (1924).

[44/83]