

SYNTHESE VON BIS(NORCARA-2,4,2',4'-TETRAENYLIDEN) UEBER EINE CARBENDIMERISIERUNG

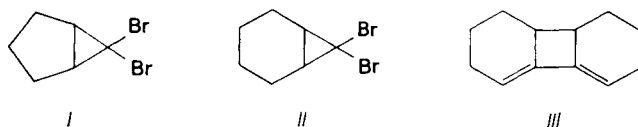
Georgios PILIDIS

*Institut für Organische Chemie der Universität Ioannina,
Ioannina, Griechenland*

Eirgegangen am 27. November 1985

Aus 7,7-Dibrom-3,4-isopropylidenbicyclo[4.1.0]heptan-3,4-diol (*VI*) und Methyllithium in Ether, sowohl bei -50°C als auch unter Rückflußbedingungen entsteht das Carben, das sofort dimerisiert. Aus diesem Dimeren läßt sich in wenigen Reaktionsschritten das Bis(norcara-2,4,2',4'-tetraenyliden) (*VII*) synthetisieren. Die $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spectren des Dimeren und der Titelverbindung *VII* werden diskutiert.

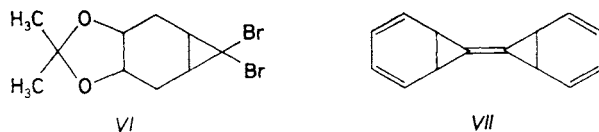
Bei der Reaktion von gem. -Dibromcyclopropanen mit organischen Lithiumreagenzien wird eine große Zahl cyclischer Allene erzeugt¹⁻⁵, die auf Grund ihrer sterischen Spannung erst bei größeren Ringen stabil sind⁶⁻¹⁰. So läßt sich 1,2-Cyclononadien problemlos isolieren^{4,11}, während bei kleinen cyclischen Allenen ihre Dimerisierungs- bzw. Oligomerisierungsprodukte entstehen¹². Die Reaktion verläuft über eine α -Bromlithiumzwischenstufe, die unter Eliminierung von Lithiumbromid das entsprechende Allen erzeugt, wahrscheinlich über eine Carbenzwischenstufe. Die Frage, ob als Folgereaktion eine Allendimerisierung oder eine Insertionsreaktion am Carben stattfindet, kann durch die Spannung im Cyclopropanring erklärt werden. So wird aus 6,6-Dibrombicyclo[3.1.0]hexan (*I*) mit Methyllithium in Ether unter Rückflußbedingungen in 55% iger Ausbeute das 1,2-Cyclohexadiendimere (*III*) erhalten, während



aus 7,7-Dibrombicyclo[4.1.0]heptan (*II*) in analoger Reaktion bei -80° bis 0°C das Carben *IV* entsteht, was durch Abfangreaktionen nachgewiesen werden konnte^{13,14}.



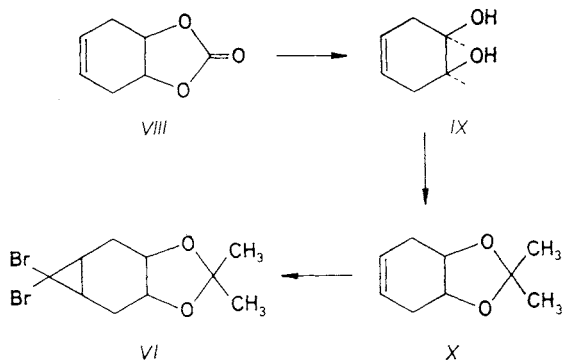
Im ersten Fall ist der Cyclopropanring im intermediär entstehenden Carben *V* durch den Fünfring gespannt, so daß unter Ringöffnung das 1,2-Cyclohexadien entsteht, während in *IV* die Spannung kleiner ist, die Dreiringöffnung wird verlangsamt und das Carben kann abgefangen werden. Diese Annahme wird durch die Tatsachen unterstützt, daß *I* leicht zu 2,3-Dibromcyclohexen umgelagert wird, während *II* unter vergleichbaren Bedingungen stabil ist^{12,15}, und die silberionkatalysierte Umlagerung von *I* schneller als die von *II* erfolgt¹⁵.



Im folgenden wird das Verhalten des 7,7-Dibrombicyclo-[4.1.0]hepta-3,4-acetonids (*VI*) in Methyllithium-Ether bei -50°C und unter Rückflußbedingungen untersucht und aus dem resultierenden Carbendimeren von *VI* die Synthese der Titelverbindung *VII* beschrieben.

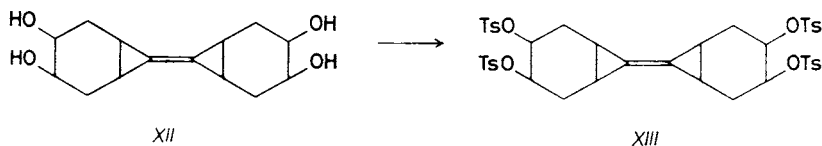
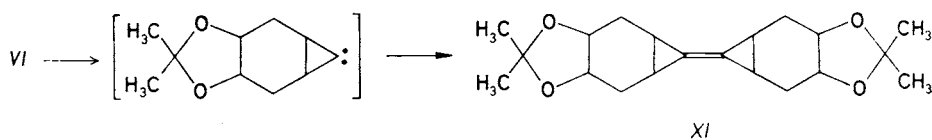
Synthesen

Die Dibromverbindung *VI* läßt sich über die Reaktionsfolge *VIII* \rightarrow *IX* \rightarrow *X* \rightarrow *VI* erhalten. Ausgangsverbindung für die Darstellung von *VI* war das Diels-Alder Addukt *VIII* von 1,3-Butadien und Vinylencarbonat¹⁶. Die geringe Ausbeute von 40% ist auf polymere Rückstände und nicht reagiertes Vinylencarbonat zurückzuführen. Im nächsten Schritt wird der Carbonatring verseift, wobei *cis*-4,5-Dihydroxy-1-cyclohexen (*IX*) Lit.^{16,17} erhalten wird. Das Diol *IX* wird zum entsprechenden Isopropylidenacetal *X* überführt. Als Wasserschlepper dient tiefsiedender Petrolether, da sonst das Aceton als leichtsiedende Flüssigkeit aus der Reaktionsmischung entfernt wird. Durch Cyclopropanierung der Doppelbindung in *X* erhält man unter Phase-Transfer Bedingungen die Dibromverbindung *VI*.



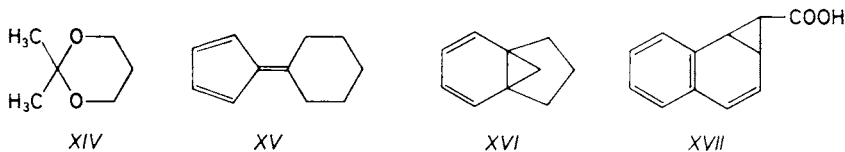
Die Addition von Methyllithium zu einer verdünnten Lösung von *VI* in wasserfreiem Ether bei -30°C in Stickstoffatmosphäre gibt ein Öl, das mit wenig Ether in der Kälte zu einem weißen Feststoff in 58% iger Ausbeute kristallisiert. Eine Wiederholung des Versuchs bei 15 Stunden Rückflußkochen liefert dasselbe Produkt in annähernd gleicher Ausbeute. Sämtliche spektroskopische und analytische Daten stimmen für die Struktur *XI*, des Carbendimeren von *VI*, überein.

Aus dem Dimeren *XI* läßt sich die Titelverbindung *VII* über die Reaktionsfolge *XII* \rightarrow *XIII* \rightarrow *VII* synthetisieren. Aus *XI* wird mit 60% iger Essigsäure bei Raumtemperatur *XII** quantitativ isoliert¹⁷, das sich mit *p*-Toluolsulfonsäurechlorid-Pyridin bei Raumtemperatur in das entsprechende Tetratosylat *XIII* überführen läßt. Der Kohlenwasserstoff *VII* wird aus *XIII* durch Eliminierung von *p*-Toluolsulfonsäure mit Kalium-*t*-butylat in Dimethylsulfoxid¹⁸ in 52% iger Ausbeute isolieren.



¹³C- und ¹H-NMR-Spektren von *XI* und *VII*

Für die Zuordnung der ¹³C-Resonanzen in *XI* und *VII* werden Vergleiche aus den Literaturdaten¹⁹⁻²² der Verbindungen *XIV*, *XV*, *XVI*, und *XVII*, die Strukturelemente von *XI* und *VII* enthalten, herangezogen.



* Die Zuordnung der Konfiguration der Hydroxylgruppen in *IX* und *XII* wurde mittels $\text{Eu}(\text{fod})_3$ (1,1,1,2,2,3,3-Heptafluor-7,7-dimethyl-4,6-octadionato)europium (*III*) und ¹H NMR getroffen.

Das rauschentkoppelte Spektrum von *XI* zeigt eine Resonanz bei 119,53 ppm (C-8, C-8'), das von *VII* drei Resonanzen bei 122,60 (C-7, C-7'), 127,70 (C-2, C-5, C-2', C-5') und 124,84 (C-3, C-4, C-3', C-4') ppm im olefinischen Bereich, welche unter off-resonance Entkopplungsbedingungen ein Singulett (C-7, C-7') und zwei Doubletts (C-2, C-5, C-3, C-4, C-2', C-5', C-3', C-4') liefern. Die Resonanzen für die C-8, C-8' in *VI* und C-7, C-7' Atome in *VII* liegen um ca 18–20 ppm bei höherem Feld, als die für das entsprechende Kohlenstoffatom im Fulven *XV*, was als Beitrag des Cyclopropanrings in *XI* und *VII* zur chemischen Verschiebung gewertet werden kann, während der ^{13}C -Wert der Methylenkohlenstoffe in *XI* mit 26,58 ppm (im off-resonance Spektrum als Triplett) weicht um wenige ppm von der ^{13}C -Resonanz, die man für solche Kohlenstoffatome erwarten würde, aus. Die chemische Verschiebung der Kohlenstoffatome C-7, C-9 bzw. C-7', C-9' in *XI* und C-1, C-6, C-1', C-6' in *VII* im Cyclopropanring, die im off-resonance als Doublett erscheinen, liegt mit 9,65 ppm bei *XI* und 11,20 ppm bei *VII* verglichen mit der Absorption des entsprechenden Kohlenstoffatoms in *XVII* bei höherem Feld, was durch den Einfluß der Doppelbindung am Cyclopropanring erklärt werden kann. In rauschentkoppelten Spektrum von *XI* erhält man im sp^3 -Bereich zwei Signale bei 26,58 und 23,84 ppm im Intensitätsverhältnis 3 : 1. Die Absorption der Methylenkohlenstoffe fällt mit der des einen Methylkohlenstoffs bei tieferem Feld zusammen; unter off-resonance Bedingungen erhält man für das intensivere Signal ein Quartett und ein Triplett, für das weniger intensive dagegen nur ein Quartett.

Im 90-MHz- ^1H -NMR-spektrum von *XI* erscheinen die 1-H, 5-H bzw. 1'-H, 5'-H als Triplett bei 4,21 ppm, die Methylprotonen in 3,3'-Position als scharfe Singulett bei 1,47 bzw. 1,29 ppm. Das Multiplett bei 1,62 ppm ist den Methylenprotonen in 6,10-bzw.6',10'-Position zuzuordnen. Die Protonen in 7-, 9- bzw. 7'-, 9'-Stellung erscheinen als breites Multiplett bei 2,19 ppm. Im ^1H -NMR-Spektrum von *VII* erscheint in der olefinischen Region der Dienteil als Multiplett bei 6,42 ppm, und die 1-H, 6-H bzw. 1'-H, 6'-H bei 2,90 ppm ebenfalls als Multiplett, das durch long-range Kopplung des zu erwartenden doppelten Doubletts mit den 2-H, 2'-H und 5-H, 5'-H zustandekommt.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die ^1H -NMR-Spektren wurden mit den Geräten T 60 A der Firma Varian und WH-90 der Firma Bruker, die ^{13}C -NMR-Spektren mit dem Gerät HX 90 E der Firma Bruker (Tetramethylsilan als innerer Standart) aufgenommen. Zur Aufnahme der Massen-, IR- und UV-Spektren dienen die Geräte CH-5 der Firma Varian und IR-33, UV-24 der Firma Beckmann.

Cyclohex-1-en-4,5-diol-4,5-carbonat (*VIII*) Lit.¹⁶: In einem 50 cm langen und 2 cm breiten Bombenrohr werden unter Stickstoffatmosphäre 4,40 g (0,08 mol; 7,1 ml) 1,3-Butadien kondensiert. Anschließend versetzt man mit frisch destilliertem Vinylencarbonat, gibt noch 10 ml Benzol und 0,2 g Hydrochinon als Polymerisationsstabilisator zu, und erhitzt im Ölbad bis 170°C. Nach 15 Stunden wird die Flüssigkeit fraktioniert. Dabei wird der größte Teil des eingesetzten Vinylencarbonats zurückgewonnen. Bei 112–116°C/0,7 Pa gehen 4,50 g (39,5%) *VIII*

über. Größere Ansätze sind zu vermeiden, da sich die Ausbeute auf Grund Polymerisation stark vermindert wird. $^1\text{H-NMR}$ Spektrum (C^2HCl_3): $\delta = 1,83\text{--}2,83$ (m; 3-H, 6-H), 5,05 (m; 4-H, 5-H), 5,90 (t; 1-H, 2-H). IR-Spektrum (fl. kap.): 3 060, 2 970, 1 835, 1 795, 1 375, 1 180, 1 055, 770, 705 cm^{-1} .

cis-Cyclohexen-4,5-diol (IX) Lit.¹⁶: 25,20 g (0,18 mol) VIII werden in 200 ml einer wäßrigen 10% iger Kaliumhydroxidlösung gelöst. Nach einer Stunde wird das Reaktionsgemisch 48 Stunden lang mit Ether perforiert. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird das Rohprodukt aus Benzol-Ligroin (1 : 1) umkristallisiert. Ausb. 16,2 g (79%). Schmp. 79°C (Lit.¹⁶ Schmp. 78–80°C). $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4): $\delta = 5,46$ (m; 1-H, 2-H), 3,83 (t; 4-H, 5-H), 3,41 (s; —OH), 2,23 (m; 3-H, 6-H). IR-Spektrum (KBr): 3 320, 3 030, 2 910 cm^{-1} .

3,3-Dimethyl-2,4-dioxa-bicyclo[4.3.0]nona-7-en (X): 11,40 g (0,10 mol) IX werden mit 23,70 g (0,40 mol, 30 ml) wasserfreiem Aceton und 0,30 g *p*-Toluolsulfonsäure in 100 ml tiefsiedendem Petrolether am Wasserabschieder unter Rückfluß gekocht bis kein Reaktionswasser gebildet wird. Die abgekühlte Lösung wird mit 2,0 g wasserfreiem Natriumacetat versetzt und eine Stunde lang gerührt. Nach dem Eindampfen des Lösungsmittels im Vakuum wird über eine kurze Kolonne fraktioniert. Bei 60–63°C/1,3 kPa gehen 12,50 g (81%) über. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CCl_4): 5,68 (t; 7-H, 8-H), 4,20 (m; 1-H, 5-H), 2,16 (m; 6-H, 9-H), 1,30 (s; —CH₃), 1,20 (s; —CH₃). IR-Spektrum (fl. kap.): 3 020, 2 980, 2 940, 2 900, 1 380, 1 242, 1 210, 1 160, 1 045, 880 cm^{-1} . Für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ (154,1) berechnet: 70,13% C, 9,09% H; gefunden: 69,93% C, 8,98% H.

8,8-Dibrom-3,3-dimethyl-2,4-dioxatricyclo[5.3.0.0^{7,9}]decan (VI): Zu einer Lösung von 8,0 g (0,2 mol) Natriumhydroxid in 8 ml Wasser werden 0,38 g (0,002 mol; 0,5 ml) Tributylamin zugegeben. Eine Mischung aus 17,0 g (0,067 mol; 6 ml) Bromoform, 5,20 g (6 ml) Benzol um 4,6 g (0,03 mol) X wird bei Raumtemperatur unter kräftigen Rühren zur obigen Lösung zugetropft. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich. Nach 15 Stunden Rühren wird auf 100 g Eis gegossen und fünfmal mit 50 ml Ether extrahiert. Die Etherextrakte werden mit 2M-HCl angesäuert, mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird über eine Kolonne fraktioniert. Bei 115–120°C/0,13 Pa gehen 5,90 g (60%) VI über, das in der Vorlage kristallisiert. Aus Petrolether unkristallisiert erhält man 5,50 g (56%) reines XI, Schmp. 102–104°C. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (C^2HCl_3): 4,36 (m; 1-H, 5-H), 1,98 (m; 6-H, 10-H), 1,43 (s; —CH₃), 1,33 (s; —CH₃), 1,01 (m; 7-H, 9-H). IR-Spektrum (KBr): 2 980, 2 925, 2 890, 1 438, 1 370, 1 250, 1 200, 1 155, 1 000, 850, 780, 735 cm^{-1} . Massen-Spektrum (70 eV): m/z 326 (0,11), 311 (1,00), 270 (0,69), 253 (0,26), 214 (0,41), 189 (0,41), 171 (0,26). Für $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{Br}_2\text{O}_2$ (325,9) berechnet: 36,81% C, 4,30% H; gefunden: 36,80% C, 4,21% H.

Bis(3,3-dimethyl-2,4-dioxatricyclo[5.3.0.0^{7,9}]decanyliden) (XI): 0,70 g (0,10 mol) Lithium werden unter Stickstoffatmosphäre zu 30 ml Ether gegeben. Zu dieser Lösung tropft man bei Raumtemperatur 7,50 g (0,053 mol) Methyljodid in 20 ml Ether. Nach einigen Minuten springt die Reaktion an. Nach dreistündigem Kochen unter Rückfluß, wird vom eventuell nicht reagiertem Lithium unter Feuchtigkeitsausschluß im Vakuum abfiltriert und die Lösung unter Stickstoff aufbewahrt. In einem Dreihalskolben werden unter Stickstoffatmosphäre 3,30 g (0,001 mol) VI in 15 ml Ether vorgelegt. Zu dieser Lösung tropft man bei –30°C unter Rühren 50 ml der frisch hergestellten Methyllithium suspension langsam zu. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wird nichtreagiertes Methyllithium vorsichtig mit Wasser hydrolysiert. Die wäßrige Phase extrahiert man dreimal mit 50 ml Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum verbleiben 2,20 g (65%) eines Öls, das mit Ether in der Kälte auskristallisiert. Der Feststoff wird mit wenig kaltem Ether gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Ausb. 1,95 g (58%). Schmp. 163–165°C. $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum, 90 MHz (C^2HCl_3): 4,21 (t; 1-H, 5-H, 1'-H, 5'-H), 2,19 (m; 7-H, 9-H, 7'-H,

9'-H), 1,62 (m; 6-H, 10-H, 6'-H, 10'-H), 1,47 (s; —CH₃), 1,29 (s; —CH₃). ¹³C-NMR-Spektrum (C²HCl₃): 119,53 (C-8, C-8'), 106,87 (C-3, C-3'), 72,55 (C-1, C-5, C-1', C-5'), 26,58 (C-6, C-10, C-6', C-10', —CH₃), 23,84 (—CH₃), 9,65 (C-7, C-9, C-7', C-9'). Massen-Spektrum (70 eV): *m/z* 332 (0,02), 317 (0,14), 274 (0,09), 216 (0,37), 198 (0,20), 188 (0,45), 187 (1,00), 170 (0,27), 169 (0,37). IR-Spektrum (KBr): 2 985, 2 915, 2 878, 1 435, 1 370, 1 200, 1 162, 1 052, 872 cm⁻¹. Für C₂₀H₂₈O₄ (332,2) berechnet: 72,24% C, 8,43% H; gefunden: 71,74% C, 8,44% H. Eine Wiederholung des Versuchs unter Rückflußbedingungen (15 Stunden) liefert die gleiche Verbindung, in gleicher Ausbeute.

Bis(3,4-dihydroxybicyclo[4.1.0]heptanylidene) (XII): Eine Lösung von 332,2 mg (1,00 mmol) XI in 200 ml 60% iger Essigsäure wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels an der Ölpumpe erhält man einen weißen Feststoff, der aus Methanol umkristallisiert wird. Ausb. 200 mg (79%). Schmp. 198–200°C. ¹H-NMR-Spektrum (C²HCl₃): 4,55 (s; —OH), 4,31 (t; 3-H, 4-H, 3'-H, 4'-H), 2,23 (m; 1-H, 6-H, 1'-H, 6'-H), 1,74 (m; 2-H, 5-H, 2'-H, 5'-H). IR-Spektrum (KBr): 3 420, 2 980, 2 920 cm⁻¹. Für C₁₄H₂₀O₄ (252,3) berechnet: 66,65% C, 7,99% H; gefunden: 66,25% C, 8,02% H.

Bis(3,4-ditosyloxybicyclo[4.1.0]heptanylidene) (XIII): Zu einer Lösung von 505 mg (2,0 mmol) XII in 20 ml Chloroform gibt man zuerst 0,9 ml (11 mmol) wasserfreies Pyridin und dann 1,40 g (7,3 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurechlorid unter Feuchtigkeitsausschluß zu. Die Lösung erwärmt sich für kurze Zeit. Anschließend wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Danach gibt man eine Mischung aus 110 g Eis und 5 ml konz. Salzsäure zu, trennt die organische Phase ab, wäscht dreimal mit 50 ml Wasser und trocknet über Magnesiumsulfat. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels im Vakuum wird der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Ausb. 1,10 g (63%). Schmp. 236–238°C. ¹H-NMR-Spektrum (C²HCl₃): 7,65 (m; —C₆H₄—), 4,42 (t; 3-H, 4-H, 3'-H, 4'-H), 2,55 (s; —CH₃), 2,34 (m; 1-H, 6-H, 1'-H, 6'-H), 1,83 (m; 2-H, 5-H, 2'-H, 5'-H). IR-Spektrum (KBr): 2 930, 2 840, 1 570, 1 490, 1 410, 1 380, 1 175 cm⁻¹. Für C₄₂H₄₄O₁₂S₄ (869,1) berechnet: 58,05% C, 5,10% H; gefunden: 57,69% C, 5,04% H.

Bis(bicyclo[4.1.0]hepta-2,2',4,4'-tetraen-7-ylidene) (VII): 10 g (1,26 mmol) XIII werden in 30 ml Dimethylsulfoxid gelöst und mit 0,70 g (6,25 mmol) Kalium-*t*-butylat versetzt, wobei die Reaktionsmischung sich leicht erwärmt. Es wird über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird mit 100 g Wasser versetzt und fünfmal mit je 50 ml Petrolether 40/60 extrahiert. Die Trennung der Phasen wird erleichtert, wenn man festes Natriumchlorid dazugibt. Die organischen Phasen werden mehrmals (5 × 100 ml) mit gesättigter Natriumchlorid Lösung gewaschen, anschließend mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Abziehen der Lösungsmittels im Vakuum erhält man ein Öl, das über eine kurze Kolonne (30 × 3 cm) mit *n*-Hexan chromatographiert wird. Als erste Fraktion erhält man 150 mg eines Öls, das mit Ether in der Kälte zu einem Feststoff kristallisiert. Ausb. 118 mg (51,8%). Schmp. 62–63°C. ¹H-NMR-Spektrum (C²HCl₃): 6,42 (m; 2-H, 3-H, 4-H, 5-H, 2'-H, 3'-H, 4'-H, 5'-H), 2,90 (m; 1-H, 6-H, 1'-H, 6'-H). ¹³C-NMR-Spektrum (C²HCl₃): 122,60 (C-7, C-7'), 127,70 (C-2, C-5, C-2', C-5'), 124,84 (C-3, C-4, C-3', C-4'), 11,20 (C-1, C-6, C-1', C-6'). IR-Spektrum (KBr): 3 020, 2 970, 2 890, 1 650, 1 615, 1 580 cm⁻¹. Für C₁₄H₁₂ (180,2) berechnet: 93,29% C, 6,71% H; gefunden: 93,13% C, 6,74% H.

LITERATUR

1. Doering W. E., Hoffmann A. K.: J. Amer. Chem. Soc. 76, 6162 (1954).
2. Skattebøl L.: Tetrahedron Lett. 1961, 167.
3. Moore W. R., Ward H. R.: J. Org. Chem. 27, 4179 (1962).
4. Skattebøl L., Solomon S.: J. Amer. Chem. Soc. 87, 4506 (1965).

5. Marquis E. T., Gardner P. D.: *Tetrahedron Lett.* 1966, 2793.
6. Wittig G., Fritze P.: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 5, 846 (1966).
7. Wittig G., Fritze P.: *Ann.* 711, 82 (1968).
8. Dillon R. W., Underwood G. R.: *J. Amer. Chem. Soc.* 96, 779 (1974).
9. Kude Y. O., Hiyama T., Nozaki H.: *Tetrahedron Lett.* 1977, 3829.
10. Ballatore A., Crozet H. P., Surzur J. M.: *ibid.* 1979, 3073.
11. Gajewski J. J., Shih C. N.: *J. Amer. Chem. Soc.* 94, 1675 (1972).
12. Moore W. R., Moser W. R.: *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 5469 (1970).
13. Moore W. R., Ward H. R.: *J. Org. Chem.* 25, 2073 (1960).
14. Moore W. R., Ward H. R., Merritt R. F.: *J. Amer. Chem. Soc.* 83, 2019 (1961).
15. Sonnenberg J., Winstein S.: *J. Org. Chem.* 27, 748 (1962).
16. Newman M. S., Addor R. W.: *J. Amer. Chem. Soc.* 77, 3789 (1955).
17. Lewbart M. L., Schneider J. J.: *J. Org. Chem.* 34, 3505 (1969).
18. Butter D. N., Snow R. A.: *Can. J. Chem.* 50, 795 (1972).
19. Kellie G. M., Riddell R. F.: *J. Chem. Soc. B*, 1970, 331.
20. Günther H., Keller T.: *Chem. Ber.* 103, 3231 (1970).
21. Kellie G. M., Riddell R. F.: *J. Chem. Soc. B*, 1971, 1030.
22. Hollenstein R., von Philipsborn W., Vögeli R., Neuenschwander M.: *Helv. Chim. Acta* 56, 847 (1973).