

$2 \times 3p$  (isopropylidène) (attributions confirmées par double résonance). SM.: 246 ( $M^+$ ), 231 ( $M^+ - CH_3$ ), 199 ( $M^+ - SCH_3$ ).

De la même façon, l'aldéhyde **11** [9] permet de préparer le mélange d'isomères *cis* et *trans* **12**, mélange qui n'a pas été résolu mais dont la nature est prouvée par spectroscopie.

Nous remercions le *Fonds National Suisse de la Recherche Scientifique* d'un subside (No. 2123-69). Nous exprimons notre reconnaissance au Dr *B. Willhalm* (*Firmenich & Cie*, Genève) et à *M. J. C. Landry* (Ecole de chimie, Genève) pour l'enregistrement des spectres de masse, au Pr. *W. Simon* (EPF, Zürich) pour les RMN. à 100 MHz, et au Pr. *E. A. C. Lucken* (Genève) pour la mise à notre disposition du programme NMRIT.

#### BIBLIOGRAPHIE

- [1] *J. M. J. Tronchet*, *Mme S. Jaccard-Thorndahl & Br. Baehler*, *Helv.* **52**, 817 (1969).
- [2] *J. M. J. Tronchet*, *J. M. Bourgeois*, *R. Graf & Mme J. Tronchet*, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. [C]* **269**, 420 (1969).
- [3] *J. Defaye & T. Reyners*, *Bull. Soc. Chim. biol.* **50**, 1625 (1968).
- [4] *J. D. Swalen & C. A. Reilly*, *J. chem. Physics* **37**, 21 (1962).
- [5] *S. J. Angyal*, *V. A. Pickles & R. Ahluwalia*, *Carbohydrate Research* **3**, 300 (1967).
- [6] *J. M. J. Tronchet & Melle F. Perret*, résultats non publiés.
- [7] *R. J. Abraham & H. J. Bernstein*, *Canad. J. Chemistry* **39**, 216 (1961); *T. Schaefer*, *ibid.* **40**, 1678 (1962).
- [8] *K. Freudenberg*, *W. Durr & H. von Hochstetter*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **61**, 1735 (1928).
- [9] *M. L. Wolfrom & S. Hanessian*, *J. org. Chemistry* **27**, 1800 (1962).

## 20. Photofragmentierung von Cyclohexa-1,3-dien-5,6-dicarbonsäureanhydriden [1].

von **R. Kitzing** und **H. Prinzbach**

Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne

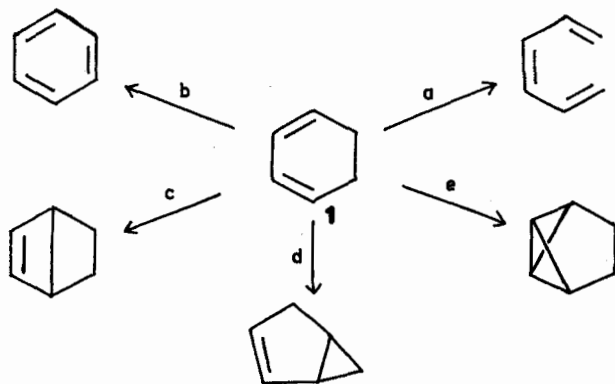
(25. X. 69)

*Summary.* The photochemical elimination of the anhydride function («C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>») from the dihydrobenzenoid anhydrides **6a–6c** is described. Some applications and limitations of this double bond producing reaction are given. A formal correlation between ease of «C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>» elimination upon irradiation and upon electron impact respectively is indicated.

Das Verhalten des Cyclohexa-1,3-dien-Systems nach direkter Lichtanregung ist gekennzeichnet durch die Konkurrenz mehrerer Stabilisierungsprozesse (a–e) [2].

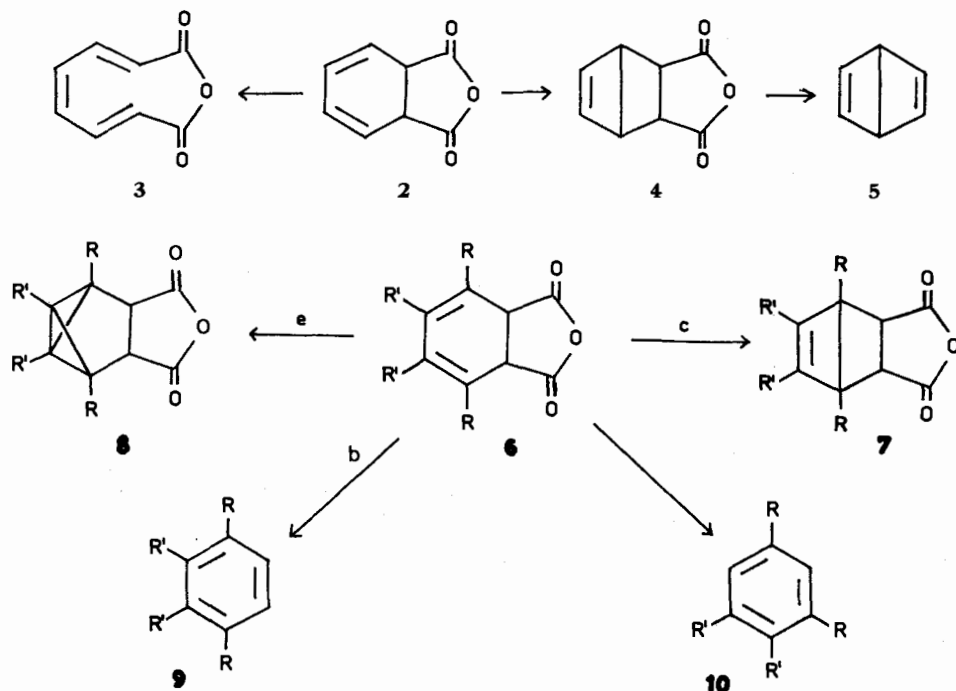
Mit Ausnahme der Bindungskreuzung e – in *s-trans*-fixierten 1,3-Butadienverbindungen die Regel [3] – wurden sämtliche Möglichkeiten des Schemas schon mehrfach realisiert. Faktoren spektroskopischer oder geometrischer Art, welche die Stabilisierung der angeregten Molekel mehr oder weniger bevorzugt in die eine oder andere Richtung dirigieren, sind ausgiebig diskutiert worden [2] [4].

Jedoch ist es trotz dem in den letzten Jahren vertieften Verständnis der dabei wirksamen Elementarprozesse gerade bei komplizierten Derivaten des Grundsystems **1** noch reichlich riskant, den Einfluss der speziellen Substitution des Cyclohexadien-systems auf das Reaktionsergebnis vorherzusagen.



In dieser Arbeit berichten wir über unsere Studien mit den Phenyl- und Methylsubstituierten 1,2-Dihydrophthalsäureanhydriden **6a–6c** (vorläufige Mitteilungen darüber s. [5]<sup>1</sup>). Vor einiger Zeit hatte *van Tamelen* [8] gefunden, dass der als Klammer wirkende Anhydridring im Grundsystem **2** die Ringöffnung zu **3** zugunsten der Valenzisomerisierung zum tricyclischen Anhydrid **4** erschwert.

Die präparative Bedeutung dieser Photoisomerisierung ist durch den oxydativen Abbau von **4** zum unsubstituierten «Dewar-Benzol» (**5**) dokumentiert.



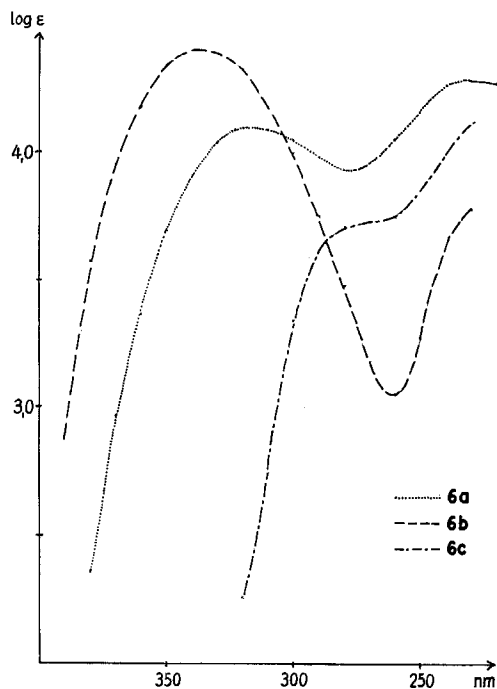
a) R = R' = Phenyl

b) R = Phenyl, R' = H

c) R = Methyl, R' = Phenyl

<sup>1</sup>) Über vergleichbare Resultate bei der Photolyse von Anhydriden haben gleichzeitig mit uns *Warrener & Bremner* [6] sowie *Fuchs* [7] berichtet.

Im Zusammenhang mit photochemischen Untersuchungen, die dem Einfluss unterschiedlicher Substitution auf den Verlauf lichtangeregter Reaktionen gelten [9], haben wir die Anhydride **6a**, **b**, **c** synthetisiert und belichtet. Ursprünglich versprachen wir uns von dieser Art der Substitution Chancen, die seinerzeit noch nicht beobachtete Bindungskreuzung e erstmals in einem 1,3-Cyclohexadien auszulösen. Die zum Übergang **4** → **5** analoge Oxydation sollte einen neuen Zugang zu mannigfaltigen Benzvalen-Derivaten [10] eröffnen.



Elektronenspektren der Anhydride **6a**, **6b** und **6c** (Äther)

Das Elektronenspektrum des Diphenylderivates **6b** weist zwei intensive, in Äther (dem Bestrahlungsmedium) klar ausgeprägte Absorptionsmaxima auf, in gutem Einklang mit dem Kurvenverlauf des 1,4-Diphenyl-cyclohexa-1,3-diens<sup>2)</sup>. Nicht unerwartet ist die längstwellige Absorption im Tetraphenylderivat **6a** mit den stark gegeneinander verdrehten Phenylresten blauverschoben; in **6c** schliesslich, mit den zum Butadienchromophor gekreuzt-konjugierten Phenylringen ist der entsprechende Übergang deutlich kurzwelliger (Figur).

Trotz den intensiven Maxima oberhalb 300 nm wird bei der Belichtung von **6a** und **6b** mit Pyrexfilter nur eine sehr langsame Umwandlung UV.-spektrometrisch registriert; zum vollständigen Umsatz von je 200 mg (350 ml Äther, Lampe *Hanau* TQ 81, – 10°) werden ca. 30 bzw. 15 Stunden benötigt; das Reaktionsprodukt ist nicht einheitlich, offensichtlich kommen bei dieser langsamen Umsetzung mehrere Konkurrenzreaktionen ins Spiel. Bei Einsatz eines Vycorfilters unter ansonst gleichen Bedin-

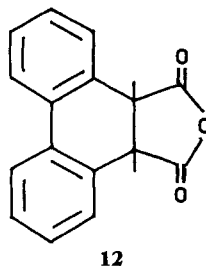
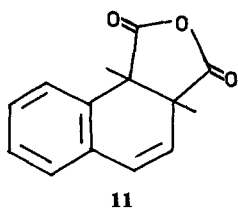
<sup>2)</sup>  $\lambda_{max}$  (Äther) 344 nm (20 200), 238 nm (14 300) [11].

gungen werden **6a**, **b** und **c** jedoch rasch verändert (**a**: 15, **b**: 4, **c**: 2 Stunden). Im Stickstoffstrom lässt sich mit  $\text{Ba}(\text{OH})_2$   $\text{CO}_2$ -Entwicklung nachweisen. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand jeweils an Kieselgel chromatographiert: Die Kohlenwasserstoffe **9a**, **b**, **c** lassen sich mit Petroläther/Benzol bzw. Benzol rasch eluieren und von den Verunreinigungen sauber abtrennen. Die hohen Ausbeuten (**9a**: 94%, **9b**: 70%, **9c**: 82%) weisen schon darauf hin, dass Nebenreaktionen, wie z. B. Aromatisierung durch  $\text{H}_2$ -Eliminierung oder Valenzisomerisierung, keine grosse Rolle spielen können.

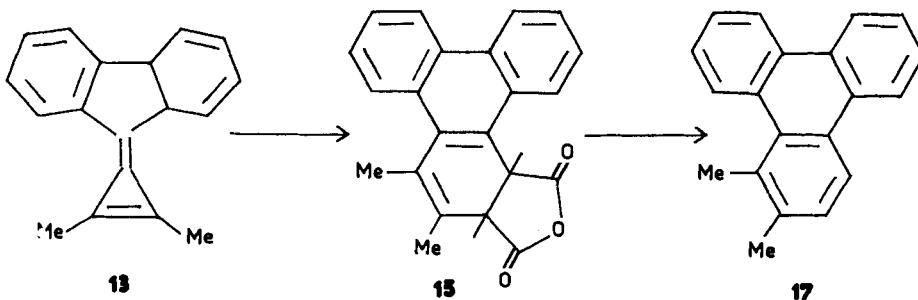
Eine sorgfältige NMR.-Analyse der Rohprodukte hat auch keine nachweisbaren (> 1–3%) Mengen an valenzisomeren Produkten wie **7**, **8** oder substituiertes Phtalensäureanhydrid erkennen lassen.

Diese auch in präparativer Hinsicht attraktive Methode zur Einführung einer C=C-Doppelbindung durch Fragmentierung von Anhydriden haben wir an einigen weiteren Beispielen überprüft, wobei die Substrate natürlich nur formal als Cyclohexa-1,3-dien-Derivate angesprochen werden können.

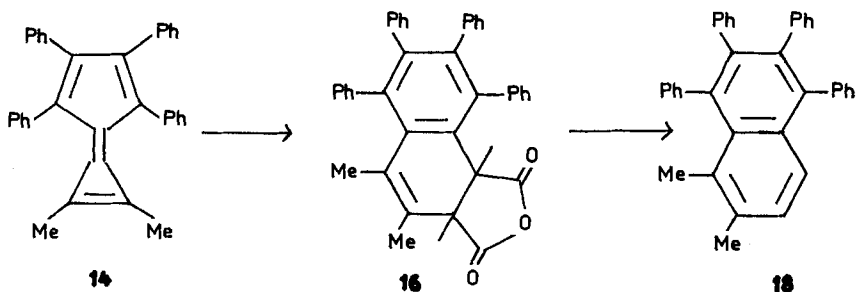
Das 1,2-Dihydronaphtalin-1,2-dicarbonensäureanhydrid (**11**) und das 9,10-Dihydrophenanthren-9,10-dicarbonensäureanhydrid **12** wiesen Elektronenspektren auf, die für 1,2-Dihydronaphtalin [12] bzw. 9,10-Dihydrophenanthren [13] typisch sind. Unter den für die Fragmentierung (Eliminierung von CO und  $\text{CO}_2$ ) günstigen Bedingungen (Vycorfilter) ergaben **11** 97,6% Naphtalin und **12** 69% Phenanthren.



Mit vergleichbar eindeutigem Ergebnis zerfällt das aus dem Dibenzo-dimethylcalicen **13** und Maleinsäureanhydrid gewonnene Anhydrid **15** zu dem bekannten 1,2-Dimethyltriphenylen (**17**)<sup>3)</sup>. Demgegenüber lässt sich bei der analogen Belichtung des aus dem Tetraphenyl-dimethylcalicen **14** gewonnenen Cycloadditionsproduktes **16**

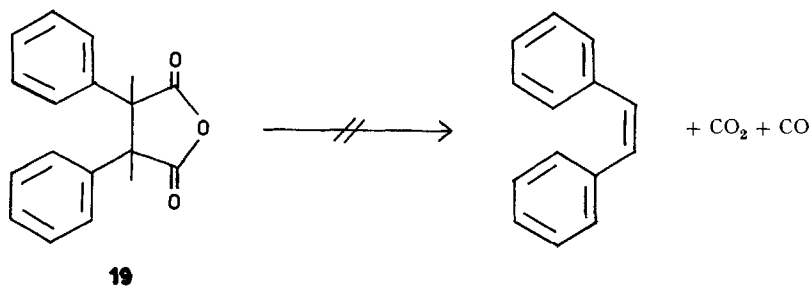


<sup>3)</sup> Herrn Prof. Dr. L. Fieser haben wir für eine Probe **17** zu danken.

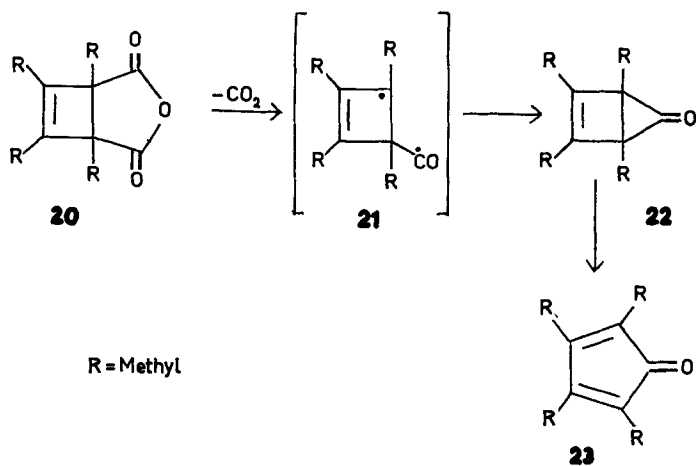


keine  $\text{CO}_2$ -Entwicklung beobachten; das Tetraphenyl-dimethyl-naphthalin **18** ist kein Photolyseprodukt [14].

Die sich am letzten Beispiel abzeichnende Limitierung des Verfahrens, selbst bei der Ausbildung von C=C-Doppelbindungen, die Bestandteil eines – zumindest formal – benzoid-aromatischen Systems sind, wird nachhaltig unterstrichen durch Befunde mit dem Anhydrid **19**.



Unter den Bedingungen des Zerfalls von **12** zu Phenanthren ist im strukturell verwandten **19** die Fragmentierung in  $\text{CO}_2$ , CO und Stilben offensichtlich kein begünstigter Prozess.

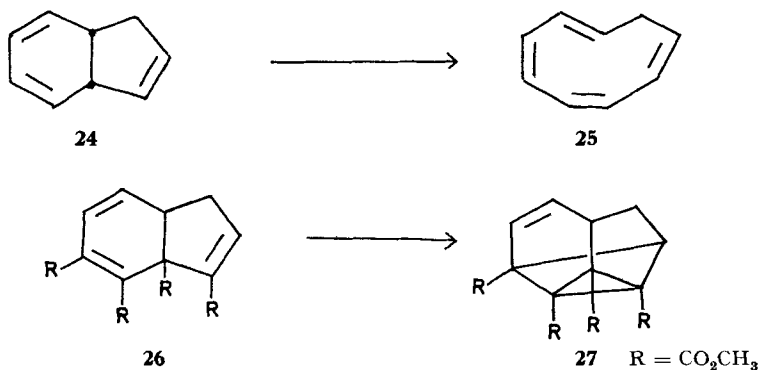


Im Falle des Cyclobutenanhydrides **20** wird  $\text{CO}_2$ -Entwicklung bei der Belichtung zwar beobachtet; der hohe Anteil ketonischer Produkte gibt jedoch zu erkennen, dass die nachfolgende CO-Eliminierung auf der Stufe **21** nicht sehr rasch sein kann. Nach späterem, eingehenderem Studium der Reaktion von *Maier & Mende* [15] kommt dem bicyclischen Keton **22** bzw. dessen Isomerisierungsprodukt **23** zentrale Bedeutung bei der Produktbildung zu.

Offensichtlich bestehen Parallelen zwischen der vielfach und detailliert untersuchten Photodecarbonylierung von Ketonen [16] und der Anhydridfragmentierung. Zwar ist noch völlig offen, welche Art angeregter Zustände und welche Multiplizität für die Fragmentierung in den obigen Substraten verantwortlich sind; wie aber aus den wenigen Beispielen schon klar hervorgeht, dürfte die Stabilität der Radikalzwischenstufen eine entscheidende Rolle spielen. Die Domäne dieser Reaktion liegt zweifellos im typisch benzoid-aromatischen Bereich. Den Einfluss sterischer Gegebenheiten erhellt der Vergleich der Beispiele **15** und **16**. Im Abbau von **15** wird eine analytische Anwendungsmöglichkeit evident; die zuvor nur aus spektroskopischen Daten abgeleitete Struktur **15** liess sich auf diese Weise elegant und überzeugend beweisen.

Abschliessend sei noch darauf verwiesen, dass die ursprüngliche Absicht, durch unterschiedliche Substitution im Dihydrophtalsäureanhydrid-System die Photoreaktion in Richtung auf valenzisomere Strukturen zu dirigieren, an den strukturell ähnlichen Dihydro-inden-Systemen eindrucksvoll realisiert werden konnte:

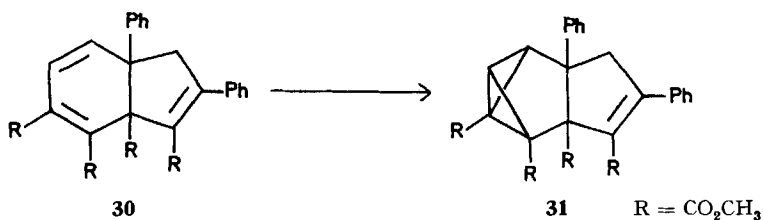
Während der Grundkohlenwasserstoff **24** bei direkter Anregung Ringöffnung zum thermisch instabilen monocyclischen Tetraen **25** erfährt [17], stabilisiert sich der Tetraester **26** unter intercyclischer  $[2\pi + 2\pi]$ -Cycloaddition zu **27** [18],



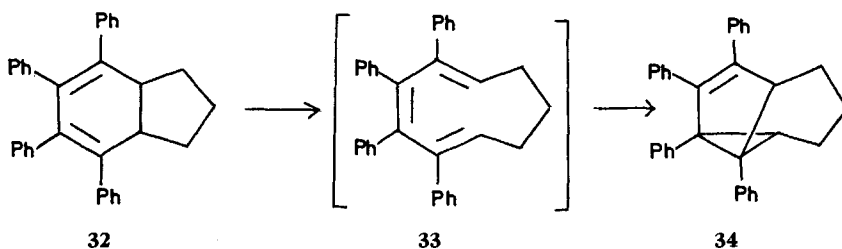
die Diphenylverbindung **28** zum Dihydro-«Dewar»-Benzolderivat **29** [19],



und der Diphenyl-tetracarbonsäureester **30** unter Bindungskreuzung zu **31** [20].



Hingegen wird für das Tetraphenylsystem **32** das Trien **33** als primäres Photo-lyseprodukt postuliert [21]; für dessen leichten Übergang in **34** gibt es Analogiebei-  
spiele [22].



*Fragmentierung der Anhydride 6, 11, 12, 15 und 16 bei Elektronenbeschuss* (s. Ta-  
belle). Alle Anhydride, für welche die Photofragmentierung unter «C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>»-Eliminie-  
rung der bevorzugte Stabilisierungsmodus ist, zerfallen nach Elektronenbeschuss in  
entsprechender Weise: der [M<sup>+</sup>-72]-Pik ist durchweg Basis-Pik. Unterschiede schei-  
nen zwischen den einzelnen Substraten nur hinsichtlich der relativen Geschwindigkeit  
der CO<sub>2</sub>- und CO-Eliminierung zu bestehen. Während die Molekel-Kationen benzoid-  
aromatischer Anhydride nach Literaturberichten [23] der letzten Jahre offenbar im-  
mer zuerst CO<sub>2</sub> und erst nachfolgend CO unter Bildung von Dehydrobenzolderivaten  
ausstossen, weisen die [M<sup>+</sup>-CO]-Pike in den Spektren der Anhydride **6c** und **16** darauf  
hin, dass die Fragmentierung auch mit einer primären Abspaltung von CO einsetzen  
kann. Der Dehydrierung zu M<sup>+</sup>-2 bzw. der Eliminierung von Maleinsäureanhydrid zu

*Fragmentierung einiger Anhydride unter Elektronenbeschuss*

Anhydrid	M <sup>+</sup>	M <sup>+</sup> -28	M <sup>+</sup> -44	M <sup>+</sup> -72	M <sup>+</sup> -98
<b>6a</b>	454 (66%)			100	
<b>6b</b>	302 (88%)			100	
<b>6c</b>	330 (96%)	16		100	
<b>11</b>	200 (51%)		10	100	
<b>12</b>	250 (32%)			100	
<b>15</b>	328 (74%)			100	
<b>16</b>	532 (73%)	14		22	100

M<sup>+</sup>-98 kommt wenig oder keine Bedeutung zu. Die letztere Möglichkeit, den Ausstoss  
von Maleinsäureanhydrid, nimmt jedoch das Anhydrid **16** bevorzugt wahr und ver-

meidet damit auch unter den Bedingungen der Massenspektrometrie den Übergang in das sterisch gehinderte Naphtalinsystem **18**.

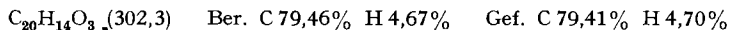
Diese rein empirisch konstatierte Beziehung zwischen Photolyse und Zerfall nach Elektronenbeschuss [24] von Anhydriden ist selbstverständlich nicht prinzipieller Natur, sondern nach bisherigen Ergebnissen nur gültig in den engen Grenzen der zu echten benzoiden Kohlenwasserstoffen führenden Fragmentierungen. Ob selbst in diesen Beispielen Extrapolationen möglich und gerechtfertigt sind, in dem Sinne, dass z. B. die Sequenz von CO- und CO<sub>2</sub>-Austritt in der lichtangeregten Molekel und im Molekel-Kation sich entsprechen, ist zweifellos fraglich. Andererseits ermöglicht die massenspektrometrische Analyse in diesen Grenzen recht brauchbare Aussagen hinsichtlich der Chancen des in der «C<sub>2</sub>O<sub>3</sub>»-Abspaltung resultierenden Photolyseprozesses.

Die Autoren danken dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* für grosszügige Unterstützung.

**Experimentelles.** – Die Belichtungsversuche wurden unter folgenden Bedingungen ausgeführt: Hg-Hochdruckbrenner TQ 81 (*Hanau*), Vycorfilter, Reinststickstoff. Im Stickstoffstrom konnte CO<sub>2</sub> durch Fällung als BaCO<sub>3</sub> nachgewiesen werden. Temperatur – 10°. Die Reaktionen wurden UV.-spektrometrisch verfolgt.

*Photolyse von 6a* [25]. 200 mg (0,44 mMol) **6a** gelöst in 330 ml abs. Äther wurden 9 Std. belichtet. Isobestischer Punkt bei 289 nm. Chromatographie des Rohproduktes an Kieselgel (*Merck*) mit CCl<sub>4</sub>/Benzol (1:1) lieferte 160 mg (94% d. Th.) 1,2,3,4-Tetraphenylbenzol. Smp. 190–192°.

*3,6-Diphenyl-1,2-dihydrophthalsäureanhydrid (6b)*. 6,0 g (0,02 Mol) 3,6-Diphenyl-1,2-dihydrophthalsäure (*trans*) wurden in 50 ml Acetanhydrid 1 Std. auf 100° erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels hinterblieben gelbliche Kristalle, die aus Toluol umkristallisiert wurden; 4,4 g (77%), Smp. 158°. NMR.-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>):  $\tau = 2,7$  (*m*, 10),  $\tau = 3,4$  (*s*, 2),  $\tau = 5,45$  (*s*, 2). UV.-Spektrum (Äther):  $\lambda_{max} = 336$  nm ( $\epsilon = 24800$ ), 233 (6040).



*Belichtung von 6b*. 302 mg (1,0 mMol) **6b** wurden in 300 ml abs. Äther 6 Std. belichtet. Im UV.-Spektrum tritt ein neues Maximum bei 275 nm auf. Nach Chromatographie an Kieselgel mit Petroläther/Benzol (1:1) wurden farblose Kristalle erhalten: 161 mg (70%) Terphenyl, Smp. 207° (aus Petroläther).

*Belichtung von 6c* [26]. 500 mg (1,94 mMol) **6c** wurden in 375 ml abs. Äther 2 Std. dem UV.-Licht ausgesetzt. Isobestischer Punkt bei 239 nm. Chromatographische Aufarbeitung (Kieselgel/Benzol) lieferte 320 mg (82%) 1,4-Dimethyl-2,3-diphenyl-benzol; Smp. 109°.

*Belichtung von 11* [27]. 250 mg (1,25 mMol) **11** wurden 2,5 Std. in 350 ml abs. Äther belichtet. Das Maximum bei 263 nm nahm rasch ab, dafür traten bei 285, 283, 275, 266 und 256,5 nm neue Maxima auf (isobestischer Punkt bei 278 nm). Das Bestrahlungsrohprodukt zeigte im NMR.-Spektrum nur die Signale von Naphtalin. Wegen der Flüchtigkeit dieses Produktes wurde die Ausbeute (97,6%) auf Grund des UV.-Spektrums bestimmt.

*Belichtung von 12* [28]. 500 mg (2,0 mMol) **12** wurden in 350 ml abs. Äther 12 Std. belichtet. Neue Maxima bei 294, 281, 275,5, 250,8 und 244,6 nm (Schulter). Die chromatographische Aufarbeitung (Kieselgel/Benzol) lieferte 246 mg (69%) Phenanthren; Smp. 99°.

*Belichtung von 15*. 120 mg (0,37 mMol) **15** wurden in 350 ml abs. Äther 4 Std. dem UV.-Licht ausgesetzt. Durch Chromatographie (Kieselgel/Benzol) wurden 40 mg (42%) 1,2-Dimethyltri-phenylen (durch Vergleich mit einer authentischen Probe [29] identifiziert) isoliert. NMR.-Spektrum (CCl<sub>4</sub>):  $\tau = 1,3$ – $1,9$  (*m*, 5),  $\tau = 2,2$ – $3,0$  (*m*, 5),  $\tau = 7,2$  (*s*, 3),  $\tau = 7,55$  (*s*, 3).

*Belichtung von 16*. 150 mg (0,28 mMol) **16** wurden in 300 ml abs. Äther bestrahlt. Es konnte weder CO<sub>2</sub>-Entwicklung noch Bildung eines Kohlenwasserstoffes nachgewiesen werden (Dünnschichtchromatographie).



## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] Photochemische Umwandlungen, XXXII. Mitteilung. – XXXI. Mitteilung: *H. Prinzbach, M. Klaus & W. Mayer*, *Angew. Chem.*, **81**, 902 (1969).
- [2] *R. Steinmetz*, «Photochemische Carbocyclo-Additionsreaktionen» in *Fortschritte der Chem. Forschg.* **7**, 499 (1967); *R. N. Warrener & J. B. Bremner*, *Pure appl. Chemistry* **16**, 117 (1966).
- [3] *W. G. Dauben*, «Photochemistry of Conjugated Dienes» in «Reactivity of the Photoexcited Organic Molecule», Interscience Publishers, New York 1967.
- [4] *H. Prinzbach, H. Hagemann, J. H. Hartenstein & R. Kitzing*, *Chem. Ber.* **98**, 2201 (1965); *E. F. Ullman, W. M. A. Henderson, Jr. & K. R. Huffman*, *Tetrahedron Letters* **1967**, 935.
- [5] *H. Prinzbach, R. Kitzing, E. Druckrey & H. Achenbach*, *Tetrahedron Letters* **1966**, 4265; *R. Kitzing & H. Prinzbach*, *Chimia* **20**, 444 (1966).
- [6] *R. N. Warrener & J. B. Bremner*, *Tetrahedron Letters* **1966**, 5691.
- [7] *B. Fuchs*, *J. chem. Soc.* **1968**, 68.
- [8] *E. E. van Tamelen & S. P. Pappas*, *J. Amer. chem. Soc.* **85**, 3297 (1963).
- [9] *H. Prinzbach*, *Pure appl. Chemistry* **16**, 17 (1968); *H. Prinzbach & W. Auge*, *Angew. Chem.* **81**, 222 (1969); *H. Prinzbach & M. Klaus*, *ibid.* **81**, 189 (1969).
- [10] *H. G. Viehe*, *Angew. Chem.* **77**, 768 (1965).
- [11] *R. Kitzing*, Dissertation, Universität Freiburg im Breisgau 1966.
- [12] *R. A. Morton & A. J. A. de Gouveia*, *J. chem. Soc.* **1934**, 916.
- [13] *R. N. Jones*, *J. Amer. chem. Soc.* **63**, 1658 (1941).
- [14] *H. Prinzbach & U. Fischer*, *Helv.* **50**, 1692 (1967).
- [15] *G. Maier & U. Mende*, *Angew. Chem.* **80**, 532 (1968); **81**, 114 (1969).
- [16] *G. Quinkert, W.-W. Wiersdorff, M. Finke & K. Opitz*, *Tetrahedron Letters* **1966**, 2193; *J. E. Starr & R. H. Eastman*, *J. org. Chemistry* **31**, 1393 (1966).
- [17] *E. Vogel, W. Grimme & E. Dinné*, *Tetrahedron Letters* **1965**, 391.
- [18] *W. Eberbach & H. Prinzbach*, *Helv.* **50**, 2490 (1967).
- [19] *D. Hunkler*, Dissertation, Universität Freiburg im Breisgau 1969; *J. Schwartz*, *Chem. Commun.* **25**, 833 (1969).
- [20] *W. Eberbach & H. Prinzbach*, *Chimia* **22**, 502 (1968).
- [21] *R. C. Cookson & D. W. Jones*, *J. chem. Soc.* **1965**, 1881.
- [22] *P. J. Kropp*, *J. Amer. chem. Soc.* **89**, 1126 (1967); *P. Beak & J. L. Miesel*, *ibid.* **89**, 2375 (1967); *W. G. Dauben & J. H. Smith*, *J. org. Chemistry* **32**, 3244 (1967).
- [23] *R. F. Brown, W. D. Crow & R. K. Solly*, *Chemistry & Ind.* **1966**, 343; *N. P. Buu-Hoi, P. Jacquignon & M. Mangane*, *Chem. Commun.* **21**, 624 (1965); *S. Meyerson & E. K. Fields*, *ibid.* **22**, 275 (1966); *M. P. Cava, M. J. Mitchell, D. C. Dejongh & R. Y. van Fossen*, *Tetrahedron Letters* **1966**, 2947.
- [24] *M. M. Bursey, L. R. Dusold & A. Pawda*, *Tetrahedron Letters* **1967**, 2649; *N. J. Turro, D. C. Neckers, P. A. Leermakers, D. Seldner & P. D'Angelo*, *J. Amer. chem. Soc.* **87**, 4097 (1965).
- [25] *W. Diltthey, W. Schommer & O. Trösken*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **66**, 1627 (1933); *W. Diltthey, I. Thewalt & O. Trösken*, *ibid.* **67**, 1959 (1934).
- [26] *C. F. H. Allen & J. van Allan*, *J. Amer. chem. Soc.* **64**, 1260 (1942).
- [27] *K. Alder & K. Triebeneck*, *Chem. Ber.* **87**, 237 (1954).
- [28] *A. Jeanes & R. Adams*, *J. Amer. chem. Soc.* **59**, 2615 (1937).
- [29] *L. F. Fieser & L. M. Joshel*, *J. Amer. chem. Soc.* **61**, 2958 (1939).
-