

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *K. H. Schulte-Elte, B. Willhalm & G. Ohloff*, *Angew. Chem.* *81*, 1045 (1969); b) *W. Skorianetz, K. H. Schulte-Elte & G. Ohloff*, *Helv.* *54*, 1913 (1971).
- [2] *G. Uhde & G. Ohloff*, *Helv.* *53*, 531 (1970).
- [3] *G. O. Schenck, W. Müller & H. Pfennig*, *Naturwiss.* *41*, 374 (1954); *C. Dufraisse, G. Rio & W. A. Burris*, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* *244*, 2674 (1957); *G. Rio & M. Charifi*, *ibid.* *268*, 1960 (1969); *J. J. Basselier & J. P. Le Roux*, *ibid.* *268*, 970 (1969); *J. Aubry*, *Dissertation*, Paris, 1957; *G. Rio & M. Charifi*, *Bull. Soc. chim. France* *1970*, 3585, 3593, 3598.
- [4] *G. O. Schenck & E. D. Dunlap*, *Angew. Chem.* *68*, 248 (1956).
- [5] *G. W. Griffin & N. R. Bertoniere* in «Carbenes», Vol. 1, S. 318, herausgegeben von M. Jones jr. & R. A. Moss, John Wiley & Sons, New York 1973, und dort angegebene Literatur.
- [6] a) *J. A. Saboz, T. Iizuka, H. Wehrli, K. Schaffner & O. Jeger*, *Helv.* *51*, 1362 (1968); b) *D. Bauer, T. Iizuka, K. Schaffner & O. Jeger*, *Helv.* *55*, 852 (1972).
- [7] *B. R. v. Wartburg, H. R. Wolf & O. Jeger*, *Helv.* *56*, 1948 (1973).
- [8] *P. Karrer & H. Stürzinger*, *Helv.* *29*, 1829 (1946).
- [9] *G. O. Schenck*, *Dechema Monographien* *24*, 105 (1955).
- [10] *P. de Tribolet & H. Schinz*, *Helv.* *37*, 1798 (1954).
- [11] *J. L. Marshall, K. C. Erickson & T. K. Folsom*, *Tetrahedron Letters* *1970*, 4011.
- [12] *J. Wolinsky, M. R. Slabaugh & T. Gibson*, *J. org. Chemistry* *29*, 3740 (1964).
- [13] *M. Yamasaki*, *Chem. Commun.* *1972*, 606.

## 229. 3-Chlor-4,5-dihydrofuran - ein nützlicher Synthesebaustein<sup>1)</sup>

von **Manfred Schlosser, Bruno Schaub, Bojana Spahic**

Institut de Chimie Organique de l'Université, CH-1005 Lausanne

und **Giancarlo Sleiter**

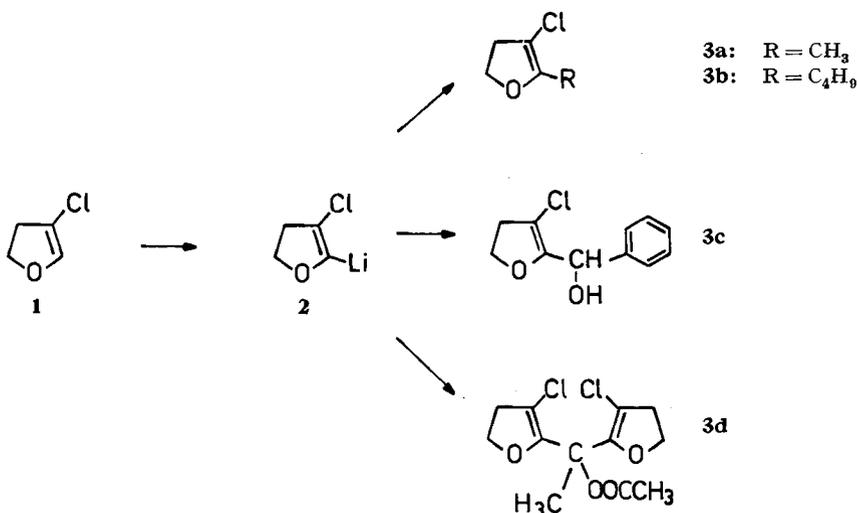
Istituto di Chimica Organica dell'Università, I-00100 Roma

(9. VII. 73)

*Summary.* 3-Chloro-4,5-dihydrofuran can be easily substituted in the 2-position by metalation with butyllithium followed by treatment with an electrophilic reagent. The resulting derivatives may be dehalogenated to give compounds where the original ring structure is either retained or opened. In the latter case alk-3-yne-1-ols, and 1-hydroxy-4-alkanones are formed.

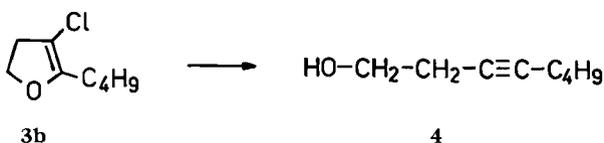
Ringspannung und elektronegative Substitution erleichtern beide die Bildung von Carbanionen sowie ihrer organometallischen Derivate. Deshalb lassen sich schon Cyclopenten [1] und erst recht Dihydrofuran [2] mit Butyl- oder Pentyllithium metallieren. Für die olefinische, von zwei Heteroatomen flankierte CH-Gruppe des 3-Chlor-4,5-dihydrofurans (**1**) durfte man eine weitere Aciditätssteigerung erwarten. In der Tat konnten wir aus **1** mit Butyllithium bereits bei  $-78^\circ$  quantitativ 3-Chlor-4,5-dihydro-2-furyl-lithium (**2**) herstellen. Diese Organometall-Verbindung ist auch noch in siedendem Äther beständig – eine Tatsache, die nicht zu verwundern braucht, da selbst 2-Brom-1-cyclopentenyl-lithium [3] unter gleichen Bedingungen nur langsam Lithiumhalogenid abspaltet.

<sup>1)</sup> Diese Arbeit ist im organisch-chemischen Institut der Universität Heidelberg (Deutschland) begonnen worden.

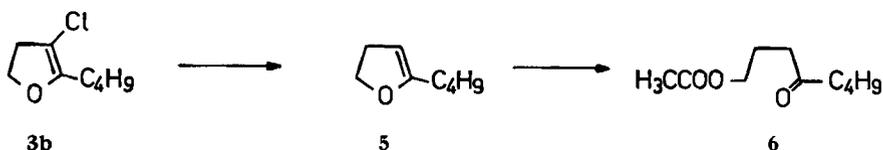


Alkylhalogenide oder andere elektrophile Reagenzien setzen sich mit **2** zu den vermuteten Produkten um, so etwa Methyljodid zu 3-Chlor-2-methyl-4,5-dihydrofuran (**3a**; 74%), Butyljodid zu 3-Chlor-2-butyl-4,5-dihydrofuran (**3b**; 62%), Benzaldehyd zu 3-Chlor-2-(α-hydroxybenzyl)-4,5-dihydrofuran (**3c**; 77%) und Acetylchlorid zu [α,α-Di-(3-chlor-4,5-dihydrofuran-2-yl)-äthyl]-acetat (**3d**; 78%).

Die 3-Chlor-4,5-dihydro-2-furanyl-Derivate **3** lassen sich ihrerseits vielfältig abwandeln. Bei Einwirkung von Kalium/Natrium-Legierung entstehen Alk-3-in-1-ole, etwa **4** (73%), die auf bekannte Weise [4] in *cis*- oder *trans*-1-Alk-3-en-1-ole übergeführt werden können.



Birch-Reduktion führt zu anderweitig schwer zugänglichen 2-substituierten 4,5-Dihydrofuranen<sup>2)</sup>, etwa 2-Butyl-4,5-dihydrofuran (**5**, 56%), das sich beim Erwärmen mit Essigsäure glatt zu 1-Acetoxy-octan-4-on (**6**, 60%) öffnet.



<sup>2)</sup> Nur für 2-Methyl-4,5-dihydrofuran war bislang eine befriedigende Darstellungsvorschrift bekannt [5].

Unser Augenmerk richtet sich jetzt auf Umsetzungen der 3-Chlor-2-alkyl-4,5-dihydrofurane mit organometallischen Reagenzien, die – orientierenden Vorversuchen zufolge – interessante Ergebnisse versprechen<sup>3)</sup>.

Die *Alexander-von-Humboldt-Stiftung* hat durch Gewährung eines Stipendiums die Grundlage unserer Zusammenarbeit geschaffen. Ihr sowie der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der chemischen Industrie* und dem *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung*, die zu grosszügiger finanzieller Unterstützung bereit waren, sei herzlich gedankt.

### Experimenteller Teil

Organolithium-Verbindungen wurden stets unter 99,99% reinem N<sub>2</sub> hergestellt oder umgesetzt; die Lösungsmittel waren – mit Kalium/Natrium-Legierung, Benzophenon-Natrium-Ketyl, Lithiumaluminiumhydrid oder durch azeotrope Destillation – rigoros getrocknet worden. Die Schmelz- und Siedeintervalle sind durch Eichung korrigiert. Für die gas-chromatographische Analyse verwendeten wir gelegentlich Glaskapillarsäulen, ansonsten gepackte Kolonnen mit ungefähr 4 mm Innendurchmesser, alle mit Chromosorb WAW 60/80 als Trägermaterial für die stationäre Phase. Die NMR.-Daten wurden an Lösungen in Tetrachlorkohlenstoff mit Tetramethylsilan als internen Standard gemessen. Unsere Dihydrofurane und Chlordihydrofurane sind ausserordentlich empfindlich gegen oxydative und hydrolytische Einflüsse, sowie – in begrenzterem Umfang – gegen Wärme und Licht<sup>4)</sup>. Alle Proben wurden unter Argon eingeschmolzen und bei –78° oder –30° gelagert, ehe sie zur Verbrennungsanalyse gelangten<sup>5)</sup>.

1. *3-Chlor-4,5-dihydrofuran (1)*. In Anlehnung an [9] aus 2,3-Dichlortetrahydrofuran [10] hergestellt, jedoch unter Ersatz des Dimethylanilins durch das höher siedende Tributylamin als Chlorwasserstoff-Akzeptor. Bei der Reaktionstemperatur von 160–170° ging bereits ein Teil des entstandenen 3-Chlor-4,5-dihydrofurans über; der Rest wurde im Vakuum (80 Torr) abdestilliert. Einmaliges Fraktionieren lieferte gas-chromatographisch (2,5 m 20% Apiezon L, 100° → 160°; 2 m Glassäule, 15% Carbowax 20M, 100°) reines **1** (58% Ausbeute bzgl. SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, verwendet zur Darstellung von 2,3-Dichlortetrahydrofuran); Sdp. 53–54°/100 Torr. NMR.:  $\delta = 6,28$  (*t*,  $J = 2\frac{1}{4}$  Hz, 1 olefin. H); 4,36 (*t*,  $J = 9\frac{1}{2}$  Hz, 2 sauerstoffbenachbarte Methylen-H) und 2,77 ppm (*t* × *d*,  $J = 9\frac{1}{2}$  und  $2\frac{1}{4}$  Hz, 2 allylständige Methylen-H).

2. *2-Substituierte 3-Chlor-4,5-dihydro-2-furane*. a) *3-Chlor-2-methyl-4,5-dihydrofuran (3a)*. Zu einer Lösung von 0,5 mol (52 g) 3-Chlor-4,5-dihydrofuran in 300 ml Tetrahydrofuran wurde binnen 30 Min. eine äquivalente Menge 1,6M Butyllithium in Hexan getropft. Der sich zunächst abscheidende Niederschlag (3-Chlor-4,5-dihydro-2-furyl-lithium?) ging beim Aufwärmen in Lösung. Bei –20° wurde mit 0,55 mol (78 g) Methyljodid versetzt. Nach 2 Std. Stehen bei –20° reagierte eine hydrolysierte Probe praktisch neutral. Man goss die Mischung in 500 ml Wasser, hob die organische Phase ab und wusch die Wasserphase 3mal mit je 100 ml Äther. Die vereinigten organischen Schichten wurden 3mal mit je 80 ml Wasser ausgeschüttelt, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und eingeengt (*Widmer-Spirale!*). Bei 48–49°/45 Torr destillierten 74% 3-Chlor-2-methyl-4,5-dihydrofuran (**3a**) über. NMR.:  $\delta = 4,27$  (*t*,  $J = 9\frac{1}{2}$  Hz, 2 sauerstoffbenachbarte Methylen-H); 2,76 (*t* mit Feinstruktur,  $J = 9\frac{1}{2}$  Hz, 2 allylständige Methylen-H) und 1,75 ppm (*t*,  $J = 2\frac{1}{2}$  Hz, 3 Methyl-H).

C<sub>5</sub>H<sub>7</sub>ClO (118,6) Ber. C 50,64 H 5,95% Gef. C 50,74 H 6,01%

<sup>3)</sup> 3,4-Dihydro-2H-pyran [6] [7] und 2,3-Dihydrofuran [7] lagern in siedendem Petroläther *n*-Butyllithium zu *trans*-Non-4-en-1-ol bzw. *trans*-Oct-3-en-1-ol an. Auch aus offenen Vinyläthern lassen sich mitunter Alkoxy-Gruppen durch den Kohlenstoffteil von *Grignard*- oder Organolithium-Verbindungen verdrängen [8]. Hingegen reagiert 2-Methyl-4,5-dihydrofuran allenfalls spurenweise (<1%) auf gleiche Art [7].

<sup>4)</sup> Um die Schwierigkeiten zu verdeutlichen: Alle beschriebenen Substanzen zusammen konnten binnen zwei Wochen hergestellt, isoliert und durch einwandfreie NMR.- sowie massenspektroskopische Daten identifiziert werden. Es dauerte zusätzlich zwei Monate, bis wir die Produkte richtig zu handhaben gelernt und zufriedenstellende Verbrennungsanalysen erhalten hatten.

<sup>5)</sup> Herrn E. Thommen, Mikroanalytische Abteilung des Organisch-Chemischen Institutes der Universität Basel, sei für gute Zusammenarbeit vielmals gedankt.

Als Rückstand verblieb in geringer Menge (5–10%) ein Stoff (isoliert durch Kurzwegdestillation, Sdp. 80–120°/0,01 Torr), bei dem es sich laut NMR. um 3-Chlor-2-(4',5'-dihydrofuran-3'-yl)-4,5-dihydrofuran gehandelt haben könnte.

b) Auf gleichartige Weise erhielt man 3-Chlor-2-butyl-4,5-dihydrofuran (**3b**; 80% Rohausbeute; 62% Reinausbeute). Die Dauer der Einwirkung von Butyljodid (bei –20°) musste auf 5 Std. ausgedehnt werden. Das Rohprodukt wurde 2mal im Ölpumpenvakuum fraktioniert; Sdp. 29–31°/0,1 Torr. Bei Badtemperaturen über 50° wird ein erheblicher Teil des Materials zerstört. Zugabe von Bariumoxid vermag die Zersetzung einzudämmen und ermöglicht vorsichtige Destillationen im Wasserstrahlvakuum (Sdp. 65–66°/12 Torr). Reinheitskontrolle: 2 m Glassäule, 3,8% Silikongummi SE 30, 100° → 200°. NMR.:  $\delta = 4,24$  (*t*,  $J = 9\frac{1}{2}$  Hz, 2 sauerstoffbenachbarte Methylen-H); 2,77 (*t*  $\times$  *d*,  $J = 9\frac{1}{2}$  und  $1\frac{1}{2}$  Hz, 2 endocyclische Allyl-H); 2,2 (*m* = verzerrtes *t*,  $J = 6\frac{1}{2} + 1\frac{1}{2}$  Hz, 2 exocyclische Allyl-H); 1,4 (*m*, 4 exocyclische Methylen-H) und 0,9 ppm (*m* = verzerrtes *t*,  $J = 6\frac{1}{2}$  Hz, 3 Methyl-H).

$C_8H_{13}ClO$  (160,6) Ber. C 59,82 H 8,16% Gef. C 59,38 H 7,72%

c) 3-Chlor-2-( $\alpha$ -hydroxybenzyl)-4,5-dihydrofuran (**3c**) und sein Acetat. 57 mol (6,0 g) 3-Chlor-4,5-dihydrofuran wurden wie beschrieben mit 50 mmol Butyllithium metalliert und dann bei –78° mit 47 mmol Benzaldehyd in 10 ml Tetrahydrofuran versetzt. Nach 3 Std. Rühren bei –78° wurde über Nacht bei –25° aufbewahrt. Man fügte 50 ml Methanol hinzu, zog die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer ab, schlammte den Rückstand in 60 ml Äther auf und extrahierte 2mal rasch mit je 50 ml Eiswasser. Die unverzüglich getrocknete ( $Na_2SO_4$ ) organische Phase wurde unter Feuchtigkeitsausschluss im Rotationsverdampfer auf 40 ml eingengt, mit 10 ml Pentan versetzt und bei –25° gehalten. Es schieden sich 77% 3-Chlor-2-( $\alpha$ -hydroxybenzyl)-4,5-dihydrofuran (**3c**) ab. Nach Kristallisieren aus Äther bei 0° und 6 Std. Trocknen bei 0°/0,1 Torr schmolz das farblose Produkt (65%) bei 60–61°. NMR.:  $\delta = 7,3$  (*m*, 5 arom. H); 5,48 (*s*, 1 Methin-H); 5,25 (*s*, 1 Hydroxyl-H); 3,98 (*t*,  $J = 9$  Hz, 2 sauerstoffbenachbarte Methylene-H) und 2,61 ppm (*t*,  $J = 9$  Hz, 2 Allyl-H).

$C_{11}H_{11}ClO_2$  (210,7) Ber. C 62,71 H 5,26% Gef. C 62,95 H 5,26%

Selbst nach Einschmelzen unter Argon zersetzt sich die Substanz oberhalb 0° rasch (HCl-Abspaltung, Verkohlung). Das mit Essigsäureanhydrid aus dem Alkoholat (Reaktionsprodukt vor der Hydrolyse!) leicht erhältliche Acetat von **3c** ist etwas beständiger. NMR.:  $\delta = 7,3$  (*m*, 5 arom. H); 6,51 (*s*, 1 Methin-H); 4,13 (*t*,  $J = 9\frac{1}{2}$  Hz, 2 sauerstoffbenachbarte Methylene-H); 2,66 (*t*,  $J = 9\frac{1}{2}$  Hz, 2 Allyl-H und 1,95 ppm (*s*, 3 Acetat-H).

d) [ $\alpha$ , $\alpha$ -Di-(3-chlor-4,5-dihydrofur-2-yl)-äthyl]-acetat (**3d**). 24 mmol (2,5 g) 3-Chlor-4,5-dihydrofuran wurden wie beschrieben bei –78° metalliert. Zu dem erhaltenen Gemisch tropfte man bei 0° binnen 10 Min. eine Tetrahydrofuran-Lösung (10 ml) von 30 mmol (2,35 g) Acetylchlorid, liess 1 Std. bei 0° rühren und filtrierte die erhaltene Suspension durch Florisil (Magnesia-Silikagel, 5 g) unter Nachwaschen mit 30 ml Tetrahydrofuran. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in 20 ml Äther aufgenommen. Bei 0° kristallisierte allmählich farbloses [ $\alpha$ , $\alpha$ -Di-(3-chlor-4,5-dihydrofur-2-yl)-äthyl]-acetat (**3d**) aus. Nach Umkristallisieren aus Äther bei 0° erhielt man 78% Reinprodukt vom Smp. 70–71°. NMR.:  $\delta = 4,30$  (*t*,  $J = 9\frac{1}{2}$  Hz, 4 sauerstoffbenachbarte Methylene-H); 2,87 (*t*,  $J = 9\frac{1}{2}$  Hz, 4 Allyl-H); 2,00 (*s*, 3 Acetat-H) und 1,78 ppm (*s*, 3 sonstige Methyl-H).

$C_{13}H_{14}Cl_2O_4$  (305,2) Ber. C 49,16 H 4,82% Gef. C 49,46 H 4,96%

Das gleiche Produkt entsteht auch bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid anstatt Acetylchlorid.

3. *Enthalogenierte Abwandlungsprodukte.* – a) Oct-3-in-1-ol (**4**). Man überschichtete 110 mmol (4,8 g) Kalium/Natrium-Legierung (5:1) mit 100 ml trockenem Tetrahydrofuran. Unter kräftigem Rühren wurde bei –15° eine Lösung von 50 mmol (8,0 g) 3-Chlor-4,5-dihydrofuran in 100 ml Tetrahydrofuran zugefroren. Die sofort gebildete dunkelblaue Suspension wurde nach 40 Min. Rühren bei –15° vorsichtig mit 50proz. wässrigem Tetrahydrofuran hydrolysiert. Man schüttelte nacheinander mit 150 ml Äther und zwei weitere Male mit je 50 ml Äther aus. Nach dem Waschen, Trocknen ( $Na_2SO_4$ ) und Abdampfen der vereinigten Ätherphasen lieferte die Vakuumdestillation 73% Oct-3-in-1-ol (**4**) vom Sdp. 85–86°/0,3 Torr, verunreinigt mit maximal 1% *trans*-Oct-3-en-1-ol (Gas-Chromatographie: 2,5 m 20proz. Diäthylenglycolsuccinat, 130°). Bei höheren Tempera-

toren und mit anderen Reduktionsmitteln verlief die Reaktion weniger einheitlich. NMR.:  $\delta = 3,95$  (*t*,  $J = 6\frac{1}{2}$  Hz, 2 sauerstoffbenachbarte Methylen-H); 3,3 (*m*, sehr breit, 1 Hydroxyl-H); 2,2 (*m*, 4 Allyl-H); 1,4 (*m*, 4 sonstige Methylen-H) und 0,94 ppm (*t*, zu *m* verzerrt,  $J = 6\frac{1}{2}$  Hz, 3 Methyl-H).

$C_8H_{14}O$  (126,2) Ber. C 76,13 H 11,19% Gef. C 75,80 H 10,99%

b) 2-Butyl-4,5-dihydrofuran (**5**); 2-Methyl-4,5-dihydrofuran. 0,4 mol (9,2 g) Natrium wurden stückweise in einer auf  $-60^\circ$  gehaltenen Mischung aus 500 ml Ammoniak, 0,4 mol (18,4 g) Äthanol und 100 ml Petroläther (Siedebereich  $40-60^\circ$ ), die bereits 0,1 mol (16,1 g) **3b** enthielt, aufgelöst. Am Ende der 90 Min. dauernden Zugabe entstand eine tiefblaue Suspension, die sich während weiterem  $2\frac{1}{2}$  stg. Rühren bei  $-50^\circ$  allmählich wieder entfärbte. Nach schonendem Abdampfen des Ammoniaks schlammte man den Rückstand in 100 ml Äther auf, filtrierte unter Luftausschluss und wusch 5mal mit je 50 ml Äther nach. Weiterhin unter Inertgasschutz wurden die Lösungsmittel unter vermindertem Druck (*Widmer-Spirale!*) abdestilliert und anschliessend 56% 2-Butyl-4,5-dihydrofuran (**5**) übergetrieben; Sdp.  $28-29^\circ/0,5$  Torr (höchste Badtemperatur  $40^\circ$ ; Kühlerspeisung mit Kryomat-gekühltem Methanol). Rektifizierung führte zu gas-chromatographisch (20 m Glaskapillarsäule, Silikongummi XF 1105,  $50^\circ$ ) reinem **5**. NMR.:  $\delta = 4,45$  (*m*, 1 olefinischer H); 4,22 (*t*,  $J = 9$  Hz, 2 sauerstoffbenachbarte Methylen-H); 2,54 (*t*  $\times$  *d*,  $J = 9\frac{1}{2} + 1\frac{1}{2}$  Hz, 2 endocyclische Allyl-H); 2,0 (*m* = stark verzerrtes *t*, 2 exocyclische Allyl-H); 1,4 (*m*, 4 sonstige Methylen-H) und 0,9 ppm (*m* = stark verzerrtes *t*, 3 Methyl-H).

$C_8H_{14}O$  (126,2) Ber. C 76,14 H 11,18% Gef. C 75,76 H 11,08%

Analog liess sich 3-Chlor-2-methyl-4,5-dihydrofuran (**3a**) glatt zu 2-Methyl-4,5-dihydrofuran reduzieren.

c) 1-Acetoxy-octan-4-on (**6**). Eine Mischung aus 10 mmol (1,3 g) 2-Butyl-4,5-dihydrofuran (**5**) und 200 mmol (12 g) Eisessig wurde unter Inertgas 20 Std. zum gelinden Sieden erhitzt. Danach liess sich gas-chromatographisch (2 m Glassäule, 3,8% Silikon-Gummi SE 30,  $100^\circ \rightarrow 200^\circ$ ) kein Ausgangsmaterial mehr nachweisen; stattdessen war eine neue Substanz aufgetaucht. Man destillierte die Essigsäure grösstenteils im Wasserstrahlvakuum ab, löste den Rückstand in 60 ml Äther, zog 3mal mit je 15 ml 1proz. Natriumhydrogencarbonat-Lösung aus, wusch mit Wasser, trocknete ( $Na_2SO_4$ ), filtrierte und engte ein. Bei  $101-105^\circ/2$  Torr gingen 60% (1,1 g) gas-chromatographisch reines 1-Acetoxy-octan-4-on (**6**) über. NMR.:  $\delta = 3,98$  (*t*,  $J = 6\frac{1}{2}$  Hz, 2 sauerstoffbenachbarte Methylen-H); 2,4 (*m*, 4 ketobenachbarte Methylen-H); 1,95 (*s*, 3 Acetat-H); 1,8 und 1,4 (*m*, 6 sonstige Methylen-H) und 0,9 ppm (*m* = verzerrtes *t*,  $J = 6$  Hz, 3 Methyl-H der Butylgruppe).

$C_{10}H_{18}O_3$  (186,2) Ber. C 64,48 H 9,74% Gef. C 64,22 H 9,50%

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] C. D. Broaddus & D. L. Muck, J. Amer. chem. Soc. 89, 6533 (1967).
- [2] R. Paul & S. Tchelitcheff, C. r. hebdom. Séances Acad. Sci. 235, 1226 (1952), Bull. Soc. chim. France, Documentat. 19, 808 (1952).
- [3] G. Wittig, J. Weinlich & R. Wilson, Chem. Ber. 98, 458 (1965); G. Wittig & J. Heyn, Liebigs Ann. Chem. 726, 57 (1969).
- [4] M. Stoll & A. Rowé, Helv. 21, 1542 (1938); W. S. Johnson, D. M. Bailey, R. Owyang, R. A. Bell, B. Jaques & J. K. Crandall, J. Amer. chem. Soc. 86, 1959 (1964); W. S. Johnson & J. K. Crandall, *ibid.* 86, 2085 (1964).
- [5] L. P. Kyrides & F. B. Zienty, J. Amer. chem. Soc. 68, 1385 (1946); L. E. Scheipp, H. H. Geller & R. W. Korff, *ibid.* 69, 672 (1947); D. M. A. Armitage & C. L. Wilson, *ibid.* 81, 2437 (1959).
- [6] F. L. M. Pattison & R. E. A. Dear, Canad. J. Chemistry 41, 2600 (1963).
- [7] G. Sleiter & M. Schlosser, unveröffentlichte Ergebnisse (1971).
- [8] C. M. Hill, R. A. Walker & M. E. Hill, J. Amer. chem. Soc. 73, 1663 (1951); C. M. Hill, R. M. Prigmore & G. J. Moore, *ibid.* 77, 352 (1955); M. Schlosser & M. Zimmermann, Chem. Ber. 104, 2891 (1971), Fussnoten 26 und 27.
- [9] L. M. Bolotina, N. J. Kutsenko & P. A. Moškin, Dokl. Akad. Nauk S.S.S.R. 175, 85 (1967) [Chem. Abstr. 68, 59387p (1968)].
- [10] A. Nersasian, Ind. Eng. Chemistry, Prod. Res. Develop. 2, 138 (1963) [Chem. Abstr. 58, 13880d (1963)]; vgl. auch W. Reppé, Liebigs Ann. Chem. 596, 1 (1955), und S. 86–89.