

Reaktion von Isobutylidenmeldrumsäure mit Diazoessigester*

20. Mitt.¹: Zur Kenntnis cyclischer Acylale
6. Mitt.¹: Zur Kenntnis organischer Lewissäuren

Von

H. Peham, O. E. Polansky und F. Wessely

Organisch-Chemisches Institut und Lehrkanzel für Theoretische Organische
Chemie, Universität Wien

Mit 1 Abbildung

(Eingegangen am 28. April 1967)

Die Reaktion von Isobutylidenmeldrumsäure (1) und Diazoessigester (2) wird in Äther und Alkoholen als Lösungsmittel untersucht. Durch Reaktion von je 1 Molekül 1 und 2 entstehen hierbei die Olefine 5 und 13 sowie die zwei stereoisomeren *spiro*-Derivate 3 und 4 der *trans*- bzw. *cis*-3-Isopropyl-cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure (6 bzw. 7). Aus 1 Molekül 1 und 2 Molekülen 2 bilden sich das Olefin 8 sowie drei isomere *spiro*-Derivate 9, 10 und 11 der 3-(1'-Äthoxycarbonyl-2'-methyl-propyl)-cyclopropan-1,1,2-tricarbonsäure, denen auf Grund ihrer NMR-Spektren die Konfigurationen *trans-erythro*, *trans-threo* bzw. *cis-erythro* zugeordnet werden können.

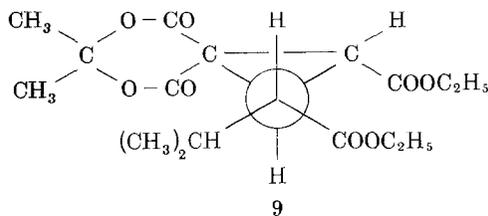
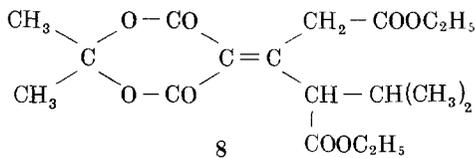
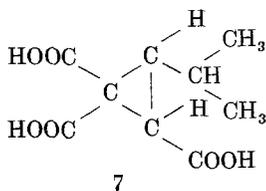
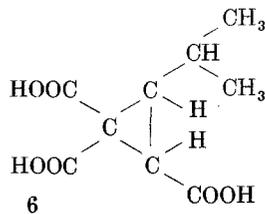
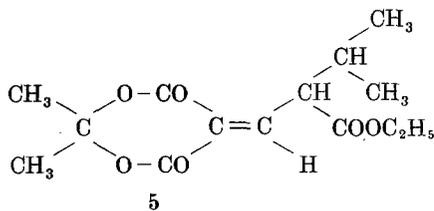
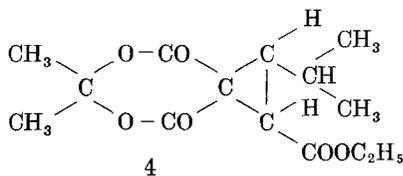
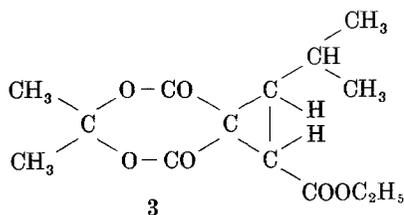
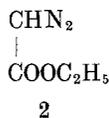
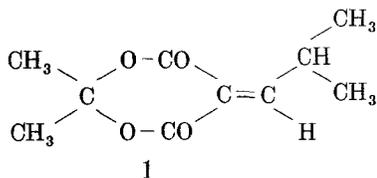
The reaction of *i*-butyral-meldrum acid (1) and diazo acetic acid (2) is investigated in ether and alcohols. By the reaction of one molecule each of 1 and 2 the olefins 5 and 13 and two stereoisomeric *spiro* derivatives 3 (*trans*) and 4 (*cis*) of 3-*i*-propyl-cyclopropane-1,1,2-tricarboxylic acid (6 resp. 7) are formed.

From one molecule 1 and two molecules 2 the olefine 8 as well as three isomeric *spiro* derivatives 9 (*trans-erythro*), 10 (*trans-threo*), and 11 (*cis-erythro*) of 3-(1'-ethoxycarbonyl-2'-methyl-propyl)-cyclopropane-1,1,2-tricarboxylic acid are formed. Their configurations are evaluated by means of their NMR-spectra.

* Herrn Prof. Dr. Dr. h. c. mult. Leopold Ruzicka zum 80. Geburtstag in Verehrung!

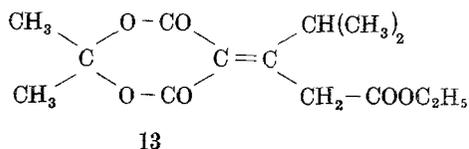
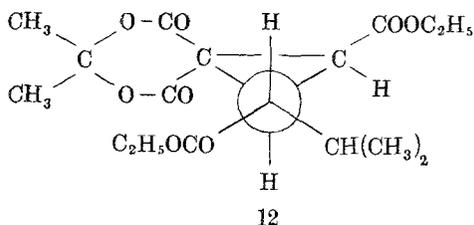
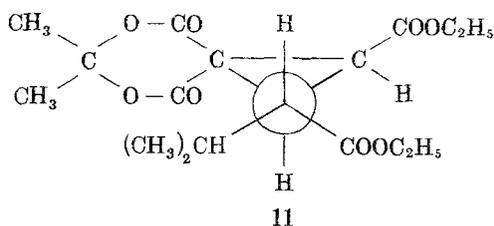
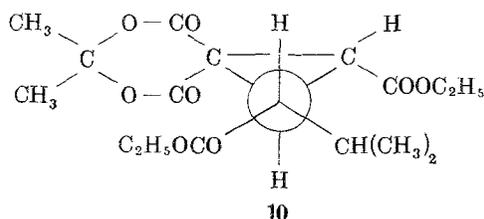
¹ Letzte Mitt. dieser Reihen: P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely, *Tetrahedron* **1966**, Suppl. 8, Part II, 463 (1966).

In einer früheren Arbeit² dieser Reihe wurde die Synthese der Isobutylden-meldrumsäure (1) und ihre Umsetzung mit Diazomethan zum cyclischen Isopropylidenacylal der 2-Isopropyl-cyclopropan-1,1-dicarbon-



² P. Schuster, O. E. Polansky und F. Wessely, Mh. **95**, 53 (1964).

säure beschrieben. Da dieses Cyclopropanderivat nur in 46% Ausbeute als einziges Reaktionsprodukt anfiel, erhob sich die Frage nach etwaigen Nebenprodukten der Umsetzung Alkyl-substituierter Methylenmeldrum-



Die durch Formel 9 angedeuteten sterischen Verhältnisse der *trans-erythro*-Konfiguration von (2,2-Dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxan)-5-*spiro*-[3'-(2-methyl-1-äthoxycarbonyl)-propyl-2'-äthoxycarbonyl-cyclopropan] sind in Abb. 1 (s. d.!) verdeutlicht.

säuren mit Diazoalkanen. Wir untersuchten daher neuerlich die Reaktion von 1 als einem typischen Vertreter der Alkylidenmeldrumsäuren. Als Diazokomponente wählten wir hierbei Diazoessigester (2), welcher mit 1 zwei diastereomere Cyclopropanderivate bilden sollte, um gleichzeitig

einige Erfahrungen bezüglich der Stereochemie der Umsetzung sammeln zu können. Bei einigen Versuchen verwendeten wir verschiedene Äther, bei einigen anderen verschiedene Alkohole als Lösungsmittel, um einen Anhalt für den Einfluß eines aprotischen bzw. protischen Milieus auf die Produktverteilung zu gewinnen.

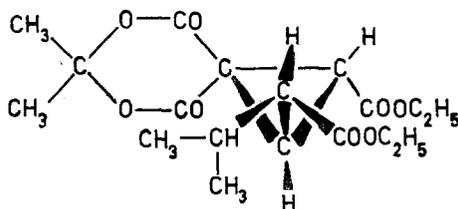


Abb. 1. Sterische Verhältnisse in 9

Umsatz von Diazoessigester mit Isobutylidenmelldrumsäure in aprotischen Lösungsmitteln (Äther)

Je nach dem angewandten Mengenverhältnis der beiden Komponenten ist das Reaktionsgemisch verschieden zusammengesetzt. Wie man an der Entfärbung der Reaktionslösung verfolgen kann, setzt sich **1** mit einem 50proz. Überschuß an **2** glatt um. Wir untersuchten die Umsetzung der beiden Komponenten in ätherischer Lösung im Bereich eines Mengen-

Tabelle 1. Zusammensetzung der Reaktionsgemische bei der Umsetzung von **1** mit **2** in Diäthyläther

Molekul. Verhältnis der Ausgangsstoffe		Zusammensetzung des Reaktionsgemisches in Mol% (bezogen auf 1)								Zers.*
1	2	1	3	4	5	8	9	10	11	
1,5	1	28	26	2	10	4,6			26	
1	1,6	—	40	3,2	1,4	1,3	33	2,7	7	10
1	1,6	—	35	2,8	—	3,4	24	3,7	15	10

* Zersetzungsprodukte, durch vollständige Elution der Säule erhalten.

verhältnisses von **1** : **2** = 1,5 : 1 bis 1 : 1,6 (vgl. Tab. 1). In all diesen Fällen erhielten wir zwei Gruppen von Reaktionsprodukten:

1. Solche der Summenformel $C_{14}H_{20}O_6$ (**3**, **4** und **5**), die durch Umsetzung von einem Molekül **1** mit einem Molekül **2** entstanden sein können und

2. solche der Summenformel $C_{18}H_{26}O_8$ (**8**, **9**, **10** und **11**), welche auf die Reaktion zweier Moleküle **2** mit einem Molekül **1** zurückgehen.

Wie zu erwarten, ist der Anteil der Verbindungen der zweiten Gruppe am Reaktionsgemisch bei Überschuß bzw. äquimolarem Verhältnis größer als bei Unterschluß an **2**.

Zur Trennung der verschiedenen Reaktionsprodukte bedienen wir uns der Dünnschicht- bzw. der Säulenchromatographie. Zur Indikation auf der Dünnschichtplatte verwendeten wir die bekannte Methode des Besprühens mit p-Dimethylaminobenzaldehyd in 50proz. H_2SO_4 und anschließenden Erhitzens, sowie die Verstärkung der Fluoreszenz des Merck Kieselgel HF₂₅₄ + 366. Vollständigkeitshalber sei erwähnt, daß die Verbindungen **3**, **4**, **9**, **10** und **11** mit dem Fluoreszenzindikator bei 254 nm keine Fluoreszenzlöschung zeigen.

Reaktionsprodukte der Summenformel $C_{14}H_{20}O_6$: Wir isolierten bei den verschiedenen Ansätzen drei unterschiedliche Produkte dieser Bruttoformel. Die Produkte **3** und **4** zeigen beim *Baeyer*-Test gesättigtes, **5** hingegen ungesättigtes Verhalten. Die IR-Spektren von **3** und **4** besitzen keine Absorptionsbande im CC-Doppelbindungsbereich, während im IR-Spektrum von **5** eine Bande bei 1625 cm^{-1} auftritt.

Die Verseifung von **3** führt zu einer Säure **6**, welche sich bei der potentiometrischen Titration als dreibasisch erweist. Das NMR-Spektrum von **3** enthält die Signale der Isopropylidengruppe des Acylalringes sowie die einer Äthoxycarbonyl- und einer C-Isopropylgruppe; zwei weitere Einprotonensignale treten bei $\delta = 2,55\text{ ppm}$ (dublettiertes Dublett, $J_1 = 9,6\text{ Hz}$, $J_2 = 8,6\text{ Hz}$) und $\delta = 3,03\text{ ppm}$ (Dublett, $J = 8,6\text{ Hz}$) auf. Die Multipllettstruktur des bei $\delta = 2,55\text{ ppm}$ liegenden Signals weist auf eine —CH—CH—CH-Gruppierung hin. Bei Berücksichtigung aller dieser Fakten ist der Verbindung **3** somit die Struktur eines (2,2-Dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxan)-5-*spiro*-(3'-isopropyl-2'-äthoxycarbonyl-cyclopropan) zuzuordnen.

Auch Verbindung **4** läßt sich zu einer Säure **7** verseifen. Das NMR-Spektrum von **4** ähnelt sehr dem von **3**, lediglich das Methinprotonensignal der Isopropylgruppe ist zu niedrigerem Feld, das zu einem dublettierten Dublett aufgespaltene Einprotonensignal zu höherem Feld verschoben. Außerdem spalten die beiden Cyclopropanprotonen mit einer Kopplungskonstante von $J = 9,6\text{ Hz}$ einander auf. Auf Grund dieser Befunde ist auch der Verbindung **4** die gleiche Struktur wie der Verbindung **3**, die eines (2,2-Dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxan)-5-*spiro*-(3'-isopropyl-2'-äthoxycarbonyl-cyclopropan) zuzuordnen.

Da die Verbindungen **3** und **4** je zwei vicinale Protonen am Cyclopropanring enthalten, das dritte C-Atom aber durch den Acylalring symmetrisch substituiert ist, muß das (2,2-Dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxan)-5-*spiro*-(3'-isopropyl-2'-äthoxycarbonyl-cyclopropan) in zwei isomeren Formen (*cis-trans*-Isomerie) auftreten. Zur Entscheidung der Frage, welche der beiden Verbindungen **3** und **4** das *cis*-Isomere darstellt, können wieder die NMR-Spektren dieser Verbindungen herangezogen werden. Die zwischen den Cyclopropanprotonen wirkende Kopplungskonstante

beträgt im Falle von **3** $J_3 = 8,6$ Hz, im Falle von **4** aber $J_4 = 9,6$ Hz. Da *cis*-konfigurierte vicinale Protonen am Cyclopropanring stets eine größere Kopplungskonstante zeigen als *trans*-konfigurierte³, ist der Verbindung **4** die *cis*-, der Verbindung **3** die *trans*-Konfiguration des (2,2-Dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxan)-5-*spiro*-(3'-isopropyl-2'-äthoxycarbonylcyclopropan) zuzuschreiben. Mit dieser Zuordnung stehen auch die oben vermerkten chemischen Verschiebungen des Methinprotons der Isopropylgruppe und des zu einem dublettierten Dublett aufgespaltenen Cyclopropanprotons in Einklang, welche direkte Äußerungen des magnetischen Anisotropieeffektes der Äthoxycarbonylgruppe sind.

Die Zuordnung wird durch den Vergleich der NMR-Spektren der aus **3** bzw. **4** erhaltenen Säuren **6** und **7** gestützt. Auch deren NMR-Spektren sind ähnlich. Wieder ist das Methinproton der Isopropylgruppe der *cis*-Verbindung **7** zu niedrigerem Feld, ihr zu einem dublettierten Dublett aufgespaltenes Cyclopropanringproton zu höherem Feld verschoben. Die Kopplungskonstante der Cyclopropanprotonen betragen hier $J_7 = 9,4$ Hz für die *cis*-Konfiguration **7**, bzw. $J_6 = 7,2$ Hz für die *trans*-Konfiguration **6**.

Das NMR-Spektrum von **5** zeigt neben dem Signal der Isopropylidenprotonen des Acylringes und den Signalen einer Äthoxycarbonyl- und einer C-Isopropylgruppe zwei Einprotonensignale. Eines dieser Signale liegt im olefinischen Bereich bei $\delta = 7,75$ ppm (Dublett, $J = 10,2$ Hz), das andere bei $\delta = 4,41$ ppm (dublettisches Dublett, $J_1 = 10,2$ Hz, $J_2 = 6,2$ Hz). Die gegenseitige Aufspaltung dieser beiden letzten Signale deutet auf eine =CH—CH<-Gruppierung hin. In Übereinstimmung mit dem IR-Spektrum ist somit der Verbindung **5** die Struktur einer (3-Methyl-2-äthoxycarbonyl)-butylidenmeldrumsäure zuzuordnen. Diese Zuordnung ist durch die kürzlich erfolgte Vergleichssynthese⁴ erhärtet worden.

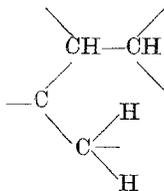
Reaktionsprodukte der Summenformel C₁₈H₂₆O₈: Wir isolierten vier Produkte **8**, **9**, **10** und **11**. Das IR-Spektrum von **8** zeigt bei 1605 cm⁻¹ eine Absorption, welche wir einer konjugierten C=C-Doppelbindung zuschreiben. Die anderen drei Verbindungen absorbieren im CC-Doppelbindungsbereich nicht. Die Verbindungen lösen sich nur unter Verseifung in Natronlauge. **8** äußert also keinen *Lewis*säurecharakter und reagiert nicht mit Diazoessigester.

Das NMR-Spektrum von **8** zeigt im allgemeinen nur Aufspaltungen erster Ordnung, ist aber wegen der Überlappung der verschiedenen Signalgruppen komplexer als alle früher diskutierten. Es weist kein olefinisches Proton aus. Außer den beiden Quartetten der Methylenprotonen der Ester-äthylgruppen finden sich bei niedrigem Feld ein ein-

³ K. B. Wiberg und B. J. Nist, J. Amer. Chem. Soc. **85**, 2788 (1963); H. Weikamp und F. Korte, Tetrahedron Lett. **20**, 2125 (1964).

⁴ F. Nierlich und O. E. Polansky, in Vorber.

faches Dublett ($\delta = 4,53$ ppm, $J = 10,6$ Hz), sowie ein AB -System ($\delta_A = 4,20$ ppm, $\delta_B = 3,59$ ppm, $J_{AB} = 16,9$ Hz). Die Größe der Kopplungskonstante J_{AB} entspricht einer geminalen Gruppierung der beiden Protonen des AB -Systems⁵. Die hohen chemischen Verschiebungen aller dieser Protonen deuten darauf hin, daß sie an C-Atome gebunden sind, welche eine olefinische Doppelbindung substituieren. Die Dublettierung des Signals bei $\delta = 4,53$ ppm geht auf ein benachbartes Methinproton zurück, so daß hieraus als Teilstruktur folgt:



Die Differenzierung der Protonen der Methylengruppe zu einem AB -System kann nur durch eine Behinderung ihrer freien Drehbarkeit verstanden werden. Die an der oben angegebenen Teilstruktur substituierten Gruppen müssen daher großräumig sein. Die übrigen Signale des NMR-Spektrums von **8** lassen sich zu zwei Äthoxycarbonyl-, einer C-Isopropyl- und einer Isopropylidengruppe zusammenfassen. Auf Grund dieser Strukturelemente, der Bildungsweise und der Analysendaten für Verbindung **8** kann für sie die Struktur einer [4-Methyl-1,3-diäthoxycarbonylpentyliden-(2)]-meldrumsäure gefolgert werden.

Die NMR-Spektren von **9**, **10** und **11** zeigen denselben Habitus, d. h., es treten einander ähnliche Signalgruppen bei ähnlichen chemischen Verschiebungen mit annähernd ähnlichen Multipllettstrukturen auf. Dies legt den Schluß nahe, daß es sich bei diesen drei Verbindungen um Körper gleicher Konstitution, aber verschiedener Konfiguration bzw. Konformation handelt. Wie bereits oben erwähnt, zeigen die IR-Spektren dieser drei Verbindungen keine Absorption im CC-Doppelbindungsbereich, der *Baeyer*-Test verläuft bei diesen Verbindungen negativ. In Natronlauge sind sie nur unter Verseifung löslich; sie besitzen also keinen Säurecharakter.

Von **9** liegt außerdem ein Massenspektrum vor. Die Molekülionspitze bei $M = 370$ bestätigt die Summenformel. Intensive Spitzen treten bei den Massenzahlen 312 (Abspaltung von CH_3COCH_3), 266 und 267 (Abspaltung von $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ bzw. $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}$) und schließlich bei 220 (Abspaltung von $\text{CH}_3\text{COCH}_3 + 2 \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) auf. Das Spektrum ist somit typisch für die Isopropylidenacylalgruppierung und zeigt ferner das Vorhandensein zweier Äthoxycarbonylgruppierungen im Molekül an⁶.

⁵ T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1964**, 565.

⁶ H. Egger, *Mh. Chem.* **98**, 1245 (1967).

Die Signale der durch das Massenspektrum von **9** angezeigten beiden Äthoxycarbonylgruppen finden sich auch in den NMR-Spektren der Verbindungen **9**, **10** und **11**. Zieht man diese Signale sowie das Signal der Methylprotonen der Isopropylidengruppierung des Acylalringes ab, so verbleiben drei Signalgruppen, eine bei $\delta = 2,8$ bis $3,0$ ppm (3 H), eine weitere bei $\delta = 1,9$ bis $2,3$ ppm (1 H) und schließlich eine bei $\delta = 0,9$ bis $1,1$ ppm (6 H). Das 1 H-Signal ist sehr breit und nicht vollständig aufgelöst. Im Falle von **9** und **11** ist es stark mit dem Signal der Isopropylidenprotonen überlappt. Das 6 H-Signal zeigt hauptsächlich Dublettcharakter. Die Kopplungskonstanten ($J_9 = 5,6$ Hz, $J_{10} = 6,7$ Hz, $J_{11} = 6,5$ Hz) sind für eine Isopropylgruppe typisch; die beiden letztgenannten Signalgruppen können daher einer solchen zugeordnet werden.

Zur vollständigen Analyse der NMR-Spektren von **9**, **10** und **11** verbleibt somit nur mehr die Diskussion der bei $\delta = 2,8$ bis $3,0$ ppm liegenden 3 H-Signale. Sie gehören zu einem Molekülrest C_3H_3 , den man durch Abzug der bereits diskutierten Gruppen (zwei Äthoxycarbonyl-, eine Isopropyl- und die Isopropylidenacylalgruppierung) von der Summenformel erhält. In **9** ist diese Signalgruppe eng um $\delta = 2,89$ ppm gruppiert und nicht aufgelöst. In **10** liegt diese Signalgruppe um $\delta = 2,81$ ppm, besitzt eine Gesamtbreite von etwa 25 Hz und zeigt teilweise Auflösung. In **11** ist diese Signalgruppe fast zur Gänze aufgelöst und entspricht der Teilstruktur:

	—C—	—C—	—C—	—C—
	H	H	H	H
δ [ppm]:	3,06	2,74	3,28	—
Multiplett:	2	[2] ²	[2] ²	
J [Hz]	· ← — 10,2 → · ← — 10,7 → · ← — 4,3 → ·			

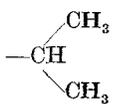
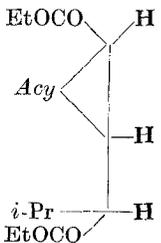
Alle diese Elemente fügen sich zu der Struktur eines (2,2-Dimethyl-4,6-dioxo-1,3-dioxan)-5-*spiro*-[3'-(2-methyl-1-äthoxycarbonyl)-propyl-2'-äthoxycarbonyl-cyclopropan] zusammen. Diese Verbindung enthält drei unmittelbar benachbarte asymmetrisch substituierte C-Atome und sollte daher vier verschiedene Racemate von Diastereomeren bilden können. Da zwei der asymmetrisch substituierten C-Atome Teile eines Cyclopropanringes sind, müssen zwei dieser vier Racemate einer *cis*-, die beiden anderen einer *trans*-Konfiguration am Cyclopropanring entsprechen. Die Anordnung der Substituenten am dritten asymmetrisch substituierten C-Atom kann auf das unmittelbar benachbarte Asymmetriezentrum bezogen werden (*threo*- bzw. *erythro*-Form), so daß die vier Racemate durch *trans-erythro*, *trans-threo*, *cis-erythro* und *cis-threo* charakterisiert werden können. Wir haben versucht, in den Formelbildern **9** bis **12** diese Verhältnisse anzudeuten und haben zur Festlegung von *erythro* bzw.

threo den Acylalringrest (*Acy*) an dem einen C-Atom der Äthoxycarbonylgruppe an dem anderen C-Atom zugeordnet.

Es ist somit verständlich, daß wir drei gleichartig substituierte *Spiro*-cyclopropanacylale, nämlich **9**, **10** und **11** isolieren konnten; die Frage, welche der vier möglichen diastereomeren Strukturen den einzelnen Verbindungen zuzuordnen sind, muß nun diskutiert werden. In Tab. 2 haben wir die chemischen Verschiebungen einiger ausgewählter Protonen der Verbindungen **9**, **10** und **11** einander gegenübergestellt. Die Protonen der Isopropylgruppe von **9** und **11** besitzen annähernd gleiche chemische Verschiebungen; die analogen Signale von **10** liegen bei niedrigerem Feld. Wie an verschiedenen Molekülmodellen veranschaulicht werden kann, ist

die freie Drehbarkeit der $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}-\text{COOC}_2\text{H}_5$ -Gruppe stark behindert. In den *threo*-Formen kommt die Isopropylgruppe etwa in diejenige Ebene zu liegen, welche von der $-\text{OCO}-\text{C}-\text{COO}-$ Gruppierung des Acylalringes aufgespannt wird und erleidet dadurch eine Verschiebung

Tabelle 2. Chemische Verschiebungen (in ppm) der Protonensignale der Verbindungen **9**, **10** und **11**

Proton	9	10	11	
	0,91	1,09	0,90	
$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	0,94	1,12	0,96	
$-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	2,05	2,28	2,00	
$-\text{OCH}_2$	4,14 4,17	4,10	4,13	*
$-\text{OCH}_2$		4,18	4,17	**
$-\text{CH}_3$	1,29 1,26	1,24	1,30	*
$-\text{CH}_3$		1,26	1,24	**
	2,89		2,89	
<i>Acy</i>		2,58		
$-\text{H}$	2,89	bis	2,71	
$-\text{H}$		3,00		
<i>i</i> -Pr	2,89		3,26	
$J_{\text{Cyclopr.}}$ [Hz]	—	—	10,2	

* Signale der Äthoxycarbonylgruppe der Seitenkette.

** Signale der Äthoxycarbonylgruppe des Cyclopropanringes.

nach niedrigeren Feldern⁷, während die Äthoxycarbonylgruppe der Seitenkette *unter* dem Ring zu liegen kommt und dadurch eine Verschiebung zu höheren Feldstärken erfährt. In den *erythro*-Formen sind diese Verhältnisse gerade umgekehrt. Die Signale der Isopropylprotonen der *erythro*-Formen sollten daher bei kleineren chemischen Verschiebungen liegen als die der *threo*-Formen; für die Protonensignale der Äthoxycarbonylgruppe der Seitenkette sollte dies gerade umgekehrt sein. Wie Tab. 2 zeigt, können auf Grund dieser Überlegung **9** und **11** als *erythro*, **10** als *threo*-Form erkannt werden. Außerdem lassen sich hiedurch auch die Protonensignale der Äthoxycarbonylgruppe der Seitenkette lokalisieren.

In Tab. 2 führen wir ferner die chemischen Verschiebungen der oben ausführlicher diskutierten C₃H₃-Teilstruktur an. Im NMR-Spektrum von **11** ist dieses Signal so gut aufgelöst, daß die Kopplungskonstanten gemessen werden können. Die zwischen den beiden Cyclopropanprotonen auftretende Kopplungskonstante von 10,5 Hz ist mit einer *cis*-Konfiguration in Einklang³. Wir haben daher der Verbindung **11** die Konfiguration des *cis-erythro*-Diastereomeren zuzuordnen. Somit muß aber **9** die andere *erythro*-Form sein und die Konfiguration des *trans-erythro*-Diastereomeren besitzen. In Einklang mit dieser Zuordnung stehen auch die geringen Unterschiede in den chemischen Verschiebungen der Protonen des C₃H₃-Bruchstückes von **9**. Für die Signale dieser Protonen ist bei *cis*-Anordnung, wegen der für diese zu erwartenden stärkeren sterischen Fixierung der Seitenkette, eine größere Differenzierung zwischen dem H-Atom 1 der (3-Methyl-1-äthoxycarbonyl)-propylgruppe und den beiden Cyclopropanprotonen zu erwarten, ähnlich wie es im NMR-Spektrum von **11** erhoben wurde. Das NMR-Spektrum von **10** erfüllt diese Forderung nicht. Ohne das zweite *threo*-Diastereomere in Händen zu haben, glauben wir daher der Verbindung **10** die Struktur des *trans-threo*-Diastereomeren zuschreiben zu dürfen. Wir betrachten aber diese Zuordnung als vorläufig und beabsichtigen, sie durch geeignete Versuche zu überprüfen. In den Formelbildern **9** bis **12** wurde sie bereits vorweggenommen.

Unsere Zuordnungen scheinen uns auch vom Bildungsweg her plausibel, da die *trans*-Formen bevorzugt vor den *cis*-, die *erythro*- bevorzugt vor den *threo*-Formen gebildet werden sollten. Tatsächlich erhalten wir das *trans-threo*-Produkt in niedrigster relativer Ausbeute, während wir Bildung des *cis-threo*-Produktes nicht nachweisen konnten.

Umsetzung der (3-Methyl-2-äthoxycarbonyl)-butylidenmeldrumsäure 5 mit 2: Es war anzunehmen, daß das Olefin **8** und die Cyclopropane **9**, **10** und **11** durch die Reaktion eines zweiten Mols **2** mit dem primär ge-

⁷ L. M. Jackman, Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 112—130 (Pergamon, London 1959); J. A. Pople, J. Chem. Phys. **37**, 5360 (1962); W. H. Flygare, *ibid.* **42**, 1563 (1965).

bildeten Olefin **5** entstehen. Wir haben daher **5** unter den gleichen Bedingungen mit **2** umgesetzt und tatsächlich diese vier Produkte in etwa dem erwarteten Mengenverhältnis erhalten.

Umsetzung in alkoholischen Lösungen

In Methanol oder Äthanol als Lösungsmittel läuft die Reaktion wesentlich rascher ab und führt zu einem anderen Spektrum von Reaktionsprodukten. Als Hauptprodukte erhielten wir ein Olefin, dessen Struktur als die der 2-(3-Methyl-1-äthoxycarbonyl)-butylidenmeldrumsäure (**13**) erkannt wurde. Diese reagiert nicht mit weiterem **2**, ist in kalter Natronlauge unlöslich und besitzt daher keinen oder nur schwachen *Lewis*-Säurecharakter. **13** gibt aber einen positiven *Baeyer*-Test auf Doppelbindungen.

Das UV-Spektrum von **13** ist dem von **1** sehr ähnlich: Die längstwellige Hauptbande tritt bei 240 nm ($\epsilon = 9240$) auf; in **1** findet sich diese bei 221 nm (10 150)⁸, in (2,2-Dimethyl)-propylidenmeldrumsäure bei 227 nm (8500)⁹. Das NMR-Spektrum läßt ferner folgende Gruppen klar erkennen: 1. Eine Isopropylgruppe, 2. eine Äthoxycarbonylgruppe und 3. eine Isopropylidengruppierung eines cyclischen Acylalringes¹⁰. Das IR-Spektrum weist eine C=C-Doppelbindung (1605 cm⁻¹) aus. Zieht man die Summe der so nachgewiesenen Bauteile von der Summenformel ab, so verbleibt als Rest eine CH₂-Gruppe, deren NMR-Signal bei $\delta = 3,93$ ppm liegt. Die Singlettstruktur dieses Signals deutet auf eine isolierte Lage der Methylengruppe im Molekül hin. Aus allen diesen Strukturelementen ergibt sich Formel **13** in zwingender und eindeutiger Weise.

Als Nebenprodukte der Umsetzung von **1** mit **2** im alkoholischen Milieu haben wir durch Dünnschichtchromatographie geringe Mengen von **3** und **4** sowie Spuren von **9** und **10** nachgewiesen. Außerdem bilden sich im Methanol nicht unerhebliche Mengen von Methoxyessigsäureäthylester*, welche auf eine durch **1** katalysierte Zersetzung von **2** zurückgehen⁴.

Zum Mechanismus

Die von uns aufgefundenen Reaktionsprodukte fügen sich in einen bereits früher diskutierten, allgemeinen Mechanismus der Umsetzung von Diazoalkanen mit Olefinen zwanglos ein¹¹. Sowohl in Äther als auch in Alkoholen besteht der erste Reaktionsschritt in einem nucleophilen Angriff

* Versuch gemeinsam mit *F. Nierlich*.

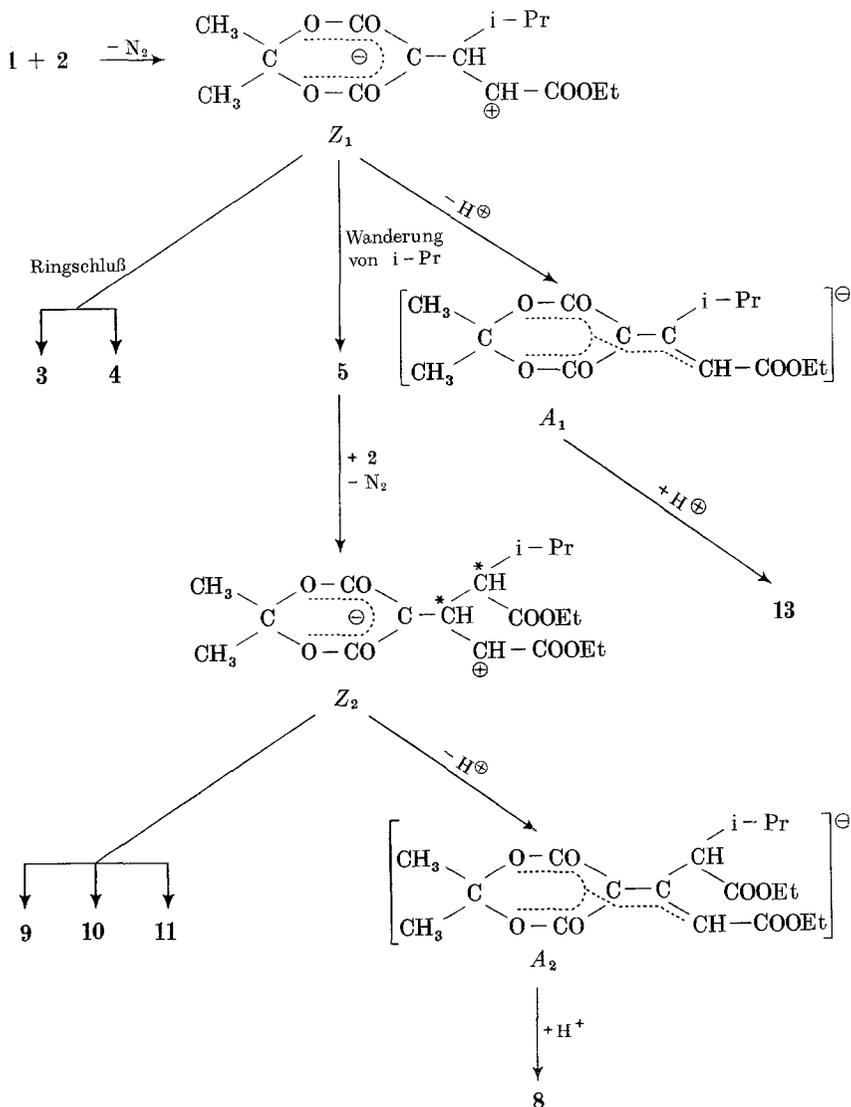
⁸ *P. Schuster*, unveröffentlicht.

⁹ *P. Schuster*, *O. E. Polansky* und *F. Wessely*, *Tetrahedron* **1966**, Suppl. 8. Part II, 463 (1966)

¹⁰ *P. Schuster*, Dissertation Universität Wien, 1966.

¹¹ *O. E. Polansky*, *Angew. Chem.* **78**, 1024 (1966).

des Diazoessigesters **2** am Alkyliden-C-Atom von **1**. Unter N_2 -Eliminierung wird ein intermediäres Zwitterion (Z_1) gebildet, welches sich durch Ring-



schluß zu den Cyclopropanen **3** oder **4**, oder durch Wanderung der Isopropylgruppe (vielleicht nach dem Mechanismus der *Wagner—Meerwein-Umlagerung*) zu dem Olefin **5**, oder durch Protonisierung und anschließende Deprotonisierung¹² zu dem Olefin **13** stabilisieren kann. Umsetzung von

¹² A. Eitel, Dissertation Universität Wien (1963), 18, 115.

5 mit einem weiteren Molekül **2** führt über ein diastereomeres Zwitterionenpaar (Z_2) zu den Cyclopropanen **9**, **10** und **11** bzw. dem Olefin **8**.

Es ist interessant, daß **13** in den protischen Lösungsmitteln bevorzugt gebildet wird. Infolge der Eigendissoziation der Alkohole sollte die aktuelle Basizität der Alkohole größer als die der Äther sein. Da die Bildung von **13** über das Anion A_1 durch Basen katalysiert wird, ist seine bevorzugte Bildung in alkoholischen Lösungen verständlich. Außerdem könnte vergleichsweise die in Äther schlechtere Solvatisierung von Anionen für den Reaktionsweg von Z_1 zu **13** förderlich sein. In ätherischer Lösung dürfte die Bildung von **13** durch die konkurrierende Bildung von **3**, **4** und **5** unterdrückt werden. Die über A_2 laufende Bildung von **8** kommt offenbar erst dadurch zum Zuge, daß die mit ihr konkurrierenden Cyclopropanringschlüsse zu **9**, **10** und **11** infolge der sterischen Hinderung durch die großen Substituenten von Z_2 verhältnismäßig langsam ablaufen.

Experimenteller Teil

Die IR-Spektren wurden auf einem IR-Spektrometer Infracord 237 der Firma Perkin Elmer gemessen; zur Untersuchung gelangten bei einer Schichtdicke von 0,1 mm etwa 1proz. Lösungen in CCl_4 . Die UV-Spektren sind mit einem selbstregistrierenden Gerät der Firma Bausch & Lomb, Spectronic 505, gemessen.

Die Kernresonanzspektren wurden mit einem Kernresonanzspektrometer A-60 A der Firma Varian Associates, Palo Alto, aufgenommen; als interner Standard diente TMS.

Das Massenspektrum von **9** wurde auf einem Massenspektrometer CH 4 der Firma Atlas aufgenommen.

Die potentiometrische Titration von **6** wurde mit einem selbstregistrierenden Titrator, Type SBR 2 b, der Firma Radiometer, Kopenhagen, durchgeführt.

Alle Schmelzpunkte wurden mit einem Kofler-Heiztisch-Mikroskop der Firma Reichert bestimmt und sind unkorrigiert.

Für die Säulenchromatographie wurde Kieselgel der Firma Merck (Korngröße 0,05—0,20 mm), für die Dünnschichtchromatographie Kieselgel Merck HF₂₅₄ und Kieselgel Merck HF₂₅₄₊₃₆₆ verwendet. Für die Dünnschichtchromatographie unter Durchfluß verwendeten wir die B & N-Kammer der Firma Desaga, Heidelberg.

Lösungsmittel für die Säulen- und Dünnschichtchromatographie wurden vor ihrer Verwendung einmal destilliert.

1. *Ausgangssubstanzen*: Isobutylidenmeldrumsäure (**1**)² und Diazoessigester (**2**)¹³ wurden nach den Angaben der Literatur dargestellt. **2** wurde im Vak. destilliert.

2. *Dünnschichtchromatographie (DC)*: Gipsfreie Kieselgelsorten mit und ohne Fluoreszenzzusätze; Schichtdicke 0,25 mm; luftgetrocknet. Die Chromatogramme wurden aufsteigend mit Benzol—Essigester (100 : 6) entwickelt.

¹³ Org. Synth., Coll. Vol. 4, 424.

Bei Verwendung von Kieselgel ohne Fluoreszenzzusatz wurden die getrockneten Platten mit 4% p-Dimethylaminobenzaldehyd in 50proz. H_2SO_4 besprüht (etwa 2—3 ml für eine Platte von 20×20 cm) und 10—20 Min. auf etwa 150—200° C erhitzt, wobei die nachzuweisende Substanz schwarzbraune Flecken ergab.

Mit diesen Indikationsmethoden wurden die *DC*-Werte der weiter unten beschriebenen neuen Verbindungen wie folgt bestimmt:

Verbindung:	4	3	10	9	11	8
R_f -Wert	0,37	0,33	0,285	0,26	0,245	0,195

Zur Trennung von **9** und **11** bedienten wir uns der Durchfluß-*DC*. Da das Laufmittel unter unseren Bedingungen eine Frontlänge von 17 bis 18 cm innerhalb 40 bis 50 Min. erreichte, brachen wir die Durchfluß-*DC* stets nach 2 Stdn. ab.

Zur präparativen Schichtchromatographie bedienten wir uns des Verfahrens von *Halpaap*¹⁴ und des Streichgerätes der Firma Shandon. Für je 100 mg Substanz wurde eine 20×20 cm Platte verwendet.

3. *Analytischer Ansatz zur Stoffbilanz*: 1,98 g (0,01 Mol) **1** und 1,82 g (0,016 Mol) **2**, 40 ml Äther. 1 Stde. bei *ZT*. stehen gelassen, dann 1 weitere Stde. am Rückfluß gekocht. Äther im Vak. vollständig entfernt, das Reaktionsprodukt (3,40 g) in 100 ml Petroläther—Aceton (19 : 1) aufgenommen und auf eine mit 250 g trockenem Kieselgel gefüllte Säule (Länge 80 cm, Durchmesser 4,5 cm) aufgebracht, mit Petroläther—Aceton, und zwar 3,5 l (19 : 1), 500 ml (4 : 1) und schließlich 500 ml Aceton und destill. Wasser vollständig eluiert. Nach einem Vorlauf von 700 ml wurden 40 Fraktionen, zumeist zu je 100 ml aufgefangen, die einzeln vom Lösungsmittel befreit, gewogen und dünnschichtchromatographiert wurden. Die Säulenchromatographie trennt **3**, **4** und **5** von **8**, **9**, **10** und **11** und dieses von den Zersetzungsprodukten. Auftrennung der Teilgemische durch *DC*.

Erhaltene Produktverteilung:

	3	4	5	8	9	10	11	Zers.-Prod.
Gewicht (g)	1,14	0,09	0,04	0,06	1,21	0,10	0,27	0,33
Gewichts-%	40,2	3,2	1,4	1,3	32,6	2,7	7,3	10,2

4. *Umsetzung von 1 mit einem Überschuß von 2 in Äther*: 19,8 g (0,1 Mol) **1** und 18,25 g (0,16 Mol) **2**, 150 ml Äther; Kolben mit Rückflußkühler, Außenkühlung. Nach Abklingen der Reaktion $\frac{1}{2}$ Stde. am Rückfluß gekocht, Äther im Vak. entfernt. Anreiben mit 60 ml Isopropyläther ($-8^\circ C$): es kristallisieren **3** (körnig) und **9** (verfilzte Nadeln) nebeneinander. Stark abkühlen, absaugen, mit etwas eiskaltem Petroläther (*PÄ*) nachwaschen: 14,9 g Kristallisat (A) und 16,35 g Öl (B).

Kristallisat A: Aus 60 ml Methanol bei $4^\circ C$, 2,14 g **3** (7,6% d. Th.), Schmp. 88—89° C.

$C_{14}H_{20}O_6$. Ber. C 59,13, H 7,08. Gef. C 59,30, H 6,85.

¹⁴ H. Halpaap, Chemie-Ing. Technik **35**, 488 (1963).

3 sublimiert im Hochvak. bei 70—90° C. Rhombische Kristalle, leicht löslich in den meisten organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in *P*Ä, unlöslich in Wasser.

Die bei der Umkristallisation von **A** erhaltenen Mutterlaugen vereinigt, Lösungsmittel abgedampft. 12,33 g des kristallinen Rückstandes in 200 ml *P*Ä—Aceton (19 : 1) aufgelöst, wurden in eine mit 400 g trockenem Kieselgel beschickte Säule einsickern gelassen und mit 3 l *P*Ä—Aceton (19 : 1) entwickelt: Fraktion 1 enthält 3,85 g **3**, Fraktion 2 1,2 g **3** und 0,8 g **9**, Fraktion 3 5,80 g **9** und **11**. Durch wiederholtes Umkristallisieren der Fraktion 3 aus *P*Ä erhielten wir 3,12 g (6,1% d. Th.) reines **9**, Schmp. 76,5—77,5° C.

$C_{18}H_{26}O_8$ (370,4). Ber. C 58,36, H 7,08, C_2H_5O 24,32.

Gef. C 58,66, H 6,87, C_2H_5O 22,95.

M (massenspektrometrisch): 370

Feine Kristallnadeln, leichter löslich als **3**, unlöslich in Wasser. **9** sublimiert im liegenden Rohr bei 0,02 Torr und 70—90° C (Badtemp.).

Öliger Rückstand B: In 250 ml *P*Ä—Aceton (19 : 1) gelöst, in eine durch Einschlämmen von 750 g Kieselgel vorbereitete Chromatographiersäule (80 cm, Durchmesser 5 cm) einsickern gelassen, mit 9,5 l *P*Ä—Aceton (19 : 1), 2 l (9 : 1) und 3 l (6 : 1) eluiert. Fraktionen zu je 100 ml aufgefangen. Jede Fraktion wurde der *DC* unterworfen, Fraktionen gleicher Zusammensetzung vereinigt. Die ersten 4,3 l aufgefangenen Lösungsmittels enthielten keine Substanz. Von hier ab erhielten wir:

Fraktion 1 bis 3 (300 ml): enthält 0,21 g **4**. In Äther aufgenommen, dreimal mit 1*n*-NaOH ausgeschüttelt, gewaschen, getrocknet; geht im Kugelrohr bei 0,02 Torr und 90—110° C Badtemp. über. Zähes, farbloses Öl.

$C_{14}H_{20}O_6$. Ber. C 59,13, H 7,08. Gef. C 60,43, H 6,86.

Fraktion 4 bis 8 (500 ml): enthält 1,44 Substanz. Aus Isopropyläther 0,57 g reines **3**. *DC* des Restes (0,87 g): dieser enthält **3** und **4** etwa im Verhältnis 3 : 7.

Fraktion 9 bis 16 (800 ml): enthält 1,60 g reines **3**.

Fraktion 17 bis 34 (1800 ml): enthält 5,10 g Substanz. Durch Kristallisation aus *P*Ä 1,70 g **9** isoliert. 1,03 g des Restes wurden auf der 100fachen Menge Kieselgel in oben angegebener Weise chromatographiert. Hierbei fielen 0,19 g eines Öles an, welches wie bei **4** angegeben aufgearbeitet wurde und im Kugelrohr bei 0,02 Torr und 90—110° C Badtemp. überging. Zähes, farbloses Öl, das seinem NMR-Spektrum nach hauptsächlich aus **10** besteht und durch etwa 5—10% **9** verunreinigt ist. Die Abtrennung dieser Verunreinigung gelang nicht.

$C_{18}H_{26}O_8$ (**9** [+ **10**]). Ber. C 58,36, H 7,08. Gef. C 58,60, H 7,37.

Fraktion 35 bis 49 (1500 ml): enthält 2,87 g Substanz. *DC*: **9** und **11** im Verhältnis 1 : 4.

Fraktion 50 bis 61 (1200 ml): enthält 0,68 g **11**. Aufarbeitung wie bei **4** ergab reines **11**. Geht im Kugelrohr bei 0,02 Torr und 110—120° C Badtemp. über. Zähes, farbloses Öl.

$C_{18}H_{26}O_8$. Ber. C 58,36, H 7,08. Gef. C 58,36, H 6,97.

Fraktion 62 bis 85 (2300 ml): enthält 2,28 g Substanz. Kristallisation aus Isopropyläther liefert 0,90 g reines **8**; Schmp. 88—90° C.

$C_{18}H_{26}O_8$. Ber. C 58,36, H 7,08. Gef. C 58,52, H 7,12.

Positiver *Baeyer*-Test, kein merklicher Umsatz mit **2**. *DC* des Restes (1,38 g): **11** und **8**, etwa im Verhältnis 3 : 1.

Weitere Elution mit 1000 ml Aceton liefert 0,99 g Substanz. Auskochen mit *P* \ddot{A} hinterläßt 0,6 g eines harzigen, wasserunlöslichen, acetonlöslichen Rückstandes, der verworfen wurde. Aus der *P* \ddot{A} -Lösung kristallisieren 0,35 g **8**.

Weitere Elution mit 1000 ml Methanol liefert 0,77 g einer festen, in Wasser mit saurer Reaktion löslichen Substanz, welche nicht weiter untersucht wurde.

Gesamt-Ausbeuten dieses Ansatzes: s. Tab. 1.

5. *Umsetzung von 2 mit einem Überschuß von 1 in Äther*: 2,97 g (0,015 Mol) **1**, 1,14 g (0,010 Mol) **2**, 40 ml Äther, Umsetzung wie vorstehend. Säulenchromatographie (250 g Kieselgel) des vom Lösungsmittel befreiten, in 10 ml Aceton und 200 ml *P* \ddot{A} aufgenommenen Reaktionsproduktes: Elution mit vorerst 2,5 l *P* \ddot{A} -Aceton (19 : 1), dann 1 l Aceton und schließlich destill. Wasser. Schneiden und Aufarbeiten der Fraktionen wie oben angegeben; bei der *DC* wurde hier Benzol-Essigester (9 : 1) als Laufmittel verwendet; die *R_f*-Werte ändern sich hierdurch nur unerheblich. Nach 1700 ml Eluat bricht ziemlich reines **5** durch. Kugelrohrdestillation (0,02 Torr, 100–120° C Badtemp.) liefert **5** als farbloses, zähes Öl, seinem NMR-Spektrum nach etwa zu 10–20% durch **3** verunreinigt.

5 löst sich in 1*n*-NaOH, läßt sich aber durch Ansäuern nur z. T. zurückgewinnen. Der Versuch, einen anderen gleichartigen Ansatz so aufzuarbeiten, daß nicht umgesetztes **1** und gebildetes **5** durch Ausschütteln mit 1*n*-NaOH abgetrennt wird, scheiterte: Der NaOH-Auszug lieferte neben nicht identifizierten Produkten niederen *R_f*-Wertes lediglich **1**.

In den anderen Fraktionen wurden **1**, **4**, **3**, **9**, **10** und **11** mittels *DC* nachgewiesen.

Gesamtausbeuten dieses Ansatzes: s. Tab. 1.

6. *Umsetzung von 5 mit 2*: 142 mg (0,0005 Mol) **5***, 57 mg (0,0005 Mol) **2**, 10 ml Di-*n*-butyläther 7 Stdn. bei 25° C reagieren gelassen. Das Lösungsmittel wurde im Vak. entfernt und das Reaktionsprodukt (0,18 g) aus 0,5 ml Isopropyläther bei –70° C umkristallisiert. Aus 0,07 g rohem Kristallinat erhielten wir nach nochmaligem Umkrist. aus 0,25 ml Isopropyläther bei *Z. T.* 0,03 g reines **9**; Schmp. 73–75° C; Mischprobe 72–74° C.

DC der ursprünglichen Mutterlauge zeigte **9**, **10**, **11** und **8** im Verhältnis 4 : 1 : 2 : 1 an.

7. *Umsatz von 1 mit 2 in Methanol*: 12,33 g (0,622 Mol) **1**, 7,1 g (0,622 Mol) **2**, 100 ml Methanol, 10° C Außenkühlung. Reaktion ist nach 10 Min. beendet. Kühlung des Reaktionsgemisches auf etwa –15° C führt zur Kristallisation von 6,6 g (37% d. Th.) **13**. Aus heißem Methanol erhielten wir 5,2 g reines **13**, Schmp. 113–114° C. Leicht löslich in vielen organischen Lösungsmitteln, schwer löslich in *P* \ddot{A} , CCl₄ und Tetrachloräthylen, unlöslich in kalter NaOH. Sublimiert bei 70–90° C und 0,02 Torr; oberhalb des Schmp. tritt Zersetzung ein. Gibt positiven *Baeyer*-Test. UV-Hauptbande bei 240 nm ($\epsilon = 9240$).

C₁₄H₂₀O₆. Ber. C 59,13, H 7,08. Gef. C 58,92, H 7,06.

* Reinsubstanz, die von *F. Nierlich* auf einem unabhängigen Wege erhalten wurde.

Durch die chromatographische Untersuchung der nach Abfiltration von **13** verbleibenden Lösung konnten neben **1** und **13** die Verbindungen **3** und **4** in geringen Mengen und Spuren von **9** und **10** qualitativ nachgewiesen werden. Auf die Erstellung einer Stoffbilanz wurde hier verzichtet.

8. *Umsetzung von 1 mit 2 in Äthanol*: 1,98 g (0,01 Mol) **1**, 1,51 g (0,013 Mol) **2**, 20 ml absol. Äthanol. Als nach 20 Min. die N_2 -Entwicklung aufgehört hatte, wurde im Vak. zur Trockene eingedampft und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert, wobei 0,60 g (21% d. Th.) **13** erhalten wurden.

9. *Verseifung von 3*: 4 g (0,0141 Mol) **3**, 45 ml 2*n*-NaOH, 3 ml Methanol, 3 Stdn. am Rückfluß gekocht. Unter Eiskühlung mit der ber. Menge (8,6 ml) konz. HCl ($d = 1,19$) neutralisiert und 1 ml Überschuß zugegeben. Dabei fiel bei $-12^\circ C$ ein weißer Niederschlag aus. Nach Absaugen, Waschen mit Aceton und Umkrist. aus Wasser erhielten wir 1,17 g Kristallinat (35% d. Th.), welches bis $350^\circ C$ nicht schmilzt, in Säuren und Laugen gut löslich ist und die Flamme gelb (Na) färbt.

0,25 g dieses Kristallinats wurden mit eisgekühlter 1*n*-HCl stark angesäuert, dreimal mit 30 ml Äther extrahiert und die äther. Lösung getrocknet. Nach Abdampfen des Äthers hinterblieb **6**; in 2 ml Äther gelöst, mit 20 ml CH_2Cl_2 gefällt, abfiltriert und im Vak. getrocknet: 0,15 g (78% d. Th.) reines **6**; Schmp. (Zers.) $193-195^\circ C$.

Sehr gut löslich in Wasser, Aceton, löslich in Äther, unlöslich in halogenierten Kohlenwasserstoffen und CS_2 .

Potentiometrische Titration (0,00622 g **6**) in Wasser läßt drei Stufen, bei den pH-Werten 3,9, 6,0 und 8,6 erkennen.

Aus der Mutterlauge des oben angegebenen Kristallinats wurden nach Abdampfen der Lösungsmittel weitere 0,63 g (21% d. Th.) **6** isoliert.

$C_9H_{12}O_6$. Ber. C 50,00, H 5,59. Gef. C 49,43, H 5,29.

10. *Verseifung von 4*: 0,23 g (0,00081 Mol) **4**, 0,5 g (0,0125 Mol) fester NaOH, 10 ml Wasser, 5 ml Methanol, 3 Stdn. am Rückfluß gekocht, zur Trockene eingedampft, in etwas Wasser aufgenommen und, wie in 9. angegeben, aufgearbeitet. Ausb. 0,15 g (86% d. Th.) **7**, Schmp. (Zers.) 196 bis $197^\circ C$.

$C_9H_{12}O_6$. Ber. C 50,00, H 5,60. Gef. C 49,62, H 5,84.

Leicht löslich in Wasser und Äther, nicht löslich in CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 und CS_2 . Sehr hygroskopisch.

Die Analysen wurden von Herrn *H. Bieler* ausgeführt, die NMR-Spektren von Frau *I. Schuster* und Herrn Ing. *W. Silhan* aufgenommen, denen wir auch an dieser Stelle hierfür danken. Herrn Dr. *H. Egger* danken wir für die Aufnahme und Diskussion eines Massenspektrums.