

## **Prins-Reaktionen mit Arylaldehyden, 3. Mitt.<sup>1</sup>**

Beteiligung einer säurekatalysierten *Cannizzaro*-Reaktion  
an der Produktbildung

Von

**Herfried Griengl und Peter Nowak**

Institut für Organische Chemie und Organisch-chemische Technologie,  
Technische Universität Graz, Österreich

(Eingegangen am 21. September 1976)

### *Prins Reactions of Arylaldehydes, III: Participation of an Acid Catalysed Cannizzaro Reaction in Product Formation*

By reaction of excess benzaldehyde with cyclohexene in presence of sulfuric acid beside *r*-2,*c*-4-diphenyl-(*t*-4*aH*,*c*-8*aH*)-hexahydro-4*H*-1,3-benzodioxin (**2**) and *r*-4-phenyl-(*t*-4*aH*,*c*-8*aH*)-hexahydro-4*H*-1,3,2-benzodioxathiin-2,2-dioxide (**3**), *trans*-2-benzyloxy-cyclohexyl phenyl ketone (**5**) and (*E*)-3-benzylidene-1-cyclohexenyl phenyl ketone (**6**) are obtained. The formation of **5** and **6** is shown to proceed via an acid catalyzed *Cannizzaro* reaction of benzaldehyde.

Die *Prins*-Reaktion<sup>2</sup> von Arylaldehyden mit Arylolefinen führt in glattem Verlauf zu 2,4,6-Triaryl-1,3-dioxanen<sup>3</sup>, mit Dienen je nach deren Struktur zu 2-Aryl-3,6-dihydro-2*H*-pyranen, arylsubstituierten Oxadecalinderivaten oder zu Diaryltetrahydro-1,3-benzodioxanen<sup>1</sup>. Mit Cyclohexen ist hingegen ein komplexeres Reaktionsbild zu beobachten, worüber nachstehend berichtet wird.

### Ergebnisse

#### *Prins-Reaktionen von Benzaldehyd mit Cyclohexen*

Infolge der im Vergleich zu Arylolefinen und Dienen geringeren Reaktionsbereitschaft von Cyclohexen gegenüber einem elektrophilen Angriff muß mit größeren Katalysatorsäurekonzentrationen gearbeitet werden als vorhin beschrieben<sup>1, 3</sup>. Tab. 1 zeigt den Umsatz, bezogen auf Cyclohexen, unter verschiedenen Bedingungen. Die Ausbeute an definierten, in ihrer Struktur aufgeklärten Verbindungen ist von der

Art der Reaktionsführung abhängig. Energischere Umsetzungsbedingungen bewirken in verstärktem Maß das Auftreten von höhermolekularen Nebenprodukten.

Tabelle 1. *Umsetzungsbedingungen*

Ansatz Nr.	Reaktionsführung	Molverhältnis <sup>a</sup>	Umsatz, %	definierte Produkte, %
1	— 2 °C, 19 Tage	5 : 1 : 1 : 0,5	20	82
2	60 °C, 23 Stdn.		49	64
3	17 °C, 11 Tage		22	46
4	60 °C, 23 Stdn.	5 : 1 : 0 : 0,5	40	47

<sup>a</sup> Benzaldehyd : Cyclohexen : Eisessig : konz. Schwefelsäure.

Tab. 2 enthält die auf chromatographischem Weg bestimmten Produktverteilungen. Neben Cyclohexanol **1 a** bzw. Cyclohexylacetat **1 b** und den Umsetzungsprodukten unter Beteiligung von Cyclohexen und Benzaldehyd **2—6** treten stets Benzylalkohol **7 a** bzw. Benzylacetat **7 b** auf.

Tabelle 2. *Produktverteilung (in Molprozent)*

Ansatz Nr.	1 a	1 b	2	3	4	5	6	7 a	7 b
1	7,6	42,2	14,4	8,9	7,3	5,8	6,8	0,4	6,5
2	12,8	19,3	3,4	—	—	—	32,1	7,9	24,4
3	11,4	—	25,7	Spur	—	9,2	48,7	4,9	—
4	11,3	—	9,6	—	—	—	74,4	4,7	—

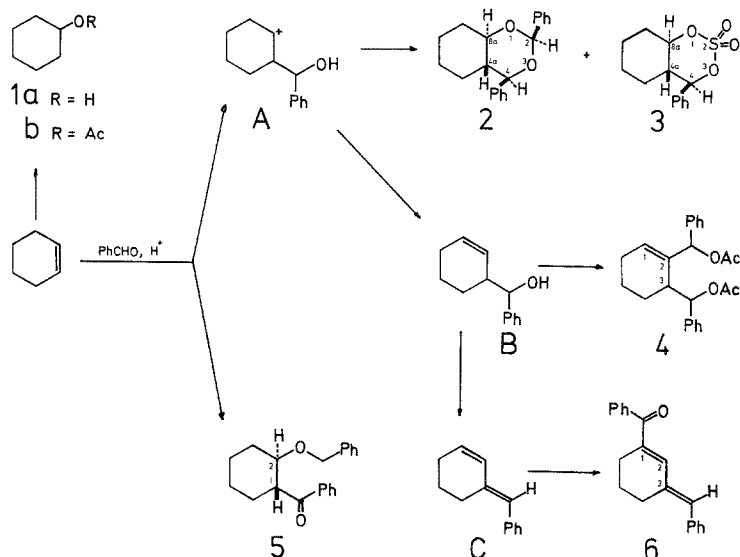
### Strukturzuordnung

Hexahydro-1,3-benzodioxin **2** wurde auf unabhängigem Weg synthetisiert und die relative Konfiguration aus dem Syntheseweg und konformativen Betrachtungen abgeleitet<sup>4</sup>. Die gleiche relative Konfiguration liegt auf Grund des NMR-Spektrums auch für C-4, C-4a und C-8a des cyclischen Schwefelsäureesters **3** vor.

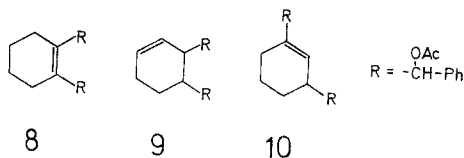
Das Diacetat **4** besitzt ein einziges olefinisches Proton, das im NMR-Spektrum mit zwei vicinalen Protonen koppelt. Dadurch scheiden die mechanistisch ebenfalls möglichen Strukturvorschläge **8—10** aus.

Die beiden Benzylprotonen sind annähernd isochron und geben nur ein breites Singlett, H-3 verursacht also keine oder nur geringe

Aufspaltung des dazu benachbarten Benzylprotons, vermutlich aus konformativen Gründen<sup>4</sup>. Auf eine Zuordnung der relativen Konfiguration der drei Chiralitätszentren wurde verzichtet.



Das Keton **5** konnte nur in 90proz. Reinheit, neben 10% **6**, erhalten werden, trotzdem ist die Strukturzuordnung auf Grund der spektralen Daten eindeutig möglich. Nach dem Aufspaltungsbild von H-1 und



H-2 im NMR-Spektrum ist eine *trans*-diäquatoriale Stellung der Substituenten wahrscheinlich.

Das mehrfach ungesättigte Keton **6** wurde bereits früher<sup>5</sup> auf anderem Weg erhalten. Im NMR-Spektrum liegen die Signale von H-2 und dem Benzylidenproton bei annähernd gleichem Feld, ein Hinweis auf eine synperiplanare Konformation an der C-1—C=O-Einfachbindung, wobei durch den Anisotropieeffekt der Carbonylgruppe eine paramagnetische Verschiebung des Signals von H-2 bewirkt wird. Die den olefinischen Bindungen benachbarten Methylengruppen sind isochron, was auf eine (*E*)-Anordnung der Benzylidengruppe deutet.

## Diskussion

*Umsetzungsprodukte*

Die *Prins*-Reaktion von Formaldehyd mit Cyclohexen ist eingehend untersucht<sup>2</sup>. Benzaldehyd gibt, abgesehen vom Hexahydro-1,3-benzodioxin **2**, andere Produkte als man es für eine analoge Reaktion erwarten würde. Die Basizitäten beider Aldehyde dürften zwar von gleicher Größenordnung sein<sup>6, 7</sup>, die Elektrophilie der protonierten Form von Benzaldehyd ist jedoch infolge Delokalisierung der positiven Ladung in den aromatischen Ring geringer als jene von protoniertem Formaldehyd. Die *Prins*-Reaktion von Benzaldehyd mit Olefinen geringerer Nukleophilie erfordert daher stärker saure Bedingungen, was zum beobachteten unterschiedlichen Umsetzungsverlauf führt.

Einen weiteren produktbestimmenden Faktor stellen die unterschiedlichen Medieneinflüsse dar. *Prins*-Reaktionen von Formaldehyd werden vorzugsweise in Wasser, Eisessig oder Wasser—Dioxan-Gemischen durchgeführt<sup>2</sup>, zur Umsetzung von Benzaldehyd mit Cyclohexen dient überschüssiger Aldehyd als Lösungsmittel.

Am Ergebnis der *Prins*-Reaktion von Benzaldehyd mit Cyclohexen ist das Auftreten von Produkten bemerkenswert, vor allem unter energischeren Reaktionsbedingungen, an deren Bildung Redoxvorgänge beteiligt sein müssen.

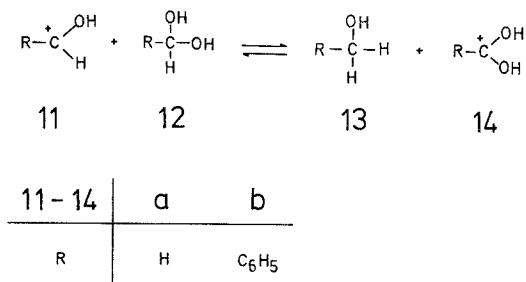
*Säurekatalysierte Cannizzaro-Reaktion von Benzaldehyd*

Das Benzyloxyketon **5** kann, zumindest formal, unter Beteiligung von Benzoesäure und Benzylalkohol, den Disproportionierungsprodukten von Benzaldehyd, entstanden sein. Weitere Hinweise auf das Vorliegen dieser Disproportionierung geben die Isolierung von Benzylalkohol bzw. Benzylacetat, sowie die Bildung des ungesättigten Ketons **6**.

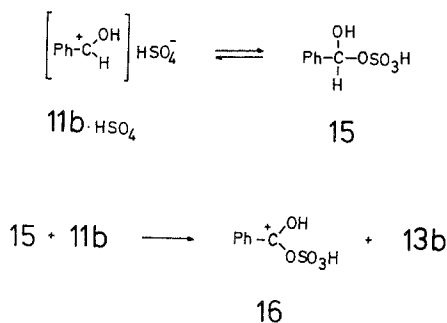
Im Gegensatz zur gut untersuchten *Cannizzaro*-Reaktion von Benzaldehyd in alkalischem Medium<sup>8</sup> liegen zu einer säurekatalysierten Umsetzung keine Angaben vor. Die Disproportionierung von Formaldehyd ist hingegen auch in saurem Bereich mehrfach untersucht worden<sup>9a-11</sup> (vgl. aber<sup>12</sup>). Sie verläuft unter intermolekularer Hydridübertragung von Methylendiol (**12 a**) zum Hydroxymethylkation (**11 a**)<sup>10, 11</sup>, wobei die treibende Kraft die Bildung protonierter Ameisensäure (**14 a**) ist<sup>13</sup>.

Um Benzaldehyd auf seine Fähigkeit zu einer säurekatalysierten Disproportionierung unter den vorliegenden Reaktionsbedingungen zu prüfen, wurde in Vers. 4 Cyclohexen durch Cyclohexan ersetzt. Es bildet sich Benzoesäure, deren Menge 84% des bei der *Prins*-Reaktion gebildeten Ketons **6** entsprach. Durch Arbeiten in Schutzgas-

atmosphäre wurde, wie auch bei allen anderen Ansätzen, eine Beteiligung von Autoxidationsvorgängen ausgeschlossen. Das zweite Disproportionierungsprodukt, Benzylalkohol, konnte hingegen unter diesen Bedingungen nicht nachgewiesen werden, wohl aber bei den *Prins*-Reak-



tionen. Ansätze 1 und 2, bei denen infolge der Anwesenheit von Eisessig im Reaktionsmedium ein Teil des Benzylalkohols als Acetat vor Weiterumsetzungen geschützt ist, lieferten die beiden Disproportionierungsprodukte **6** und **7 a** bzw. **7 b** in gleicher Menge. In den anderen

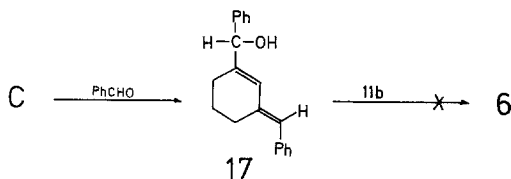


Fällen geht der Benzylalkohol hingegen teilweise in höhermolekulare Produkte über (vgl. z. B. <sup>14</sup>).

Die beobachtete Disproportionierung von Benzaldehyd stimmt mit den quantenmechanisch berechneten relativen Stabilitäten der Ionen **11 b** und **14 b** überein<sup>15</sup>.

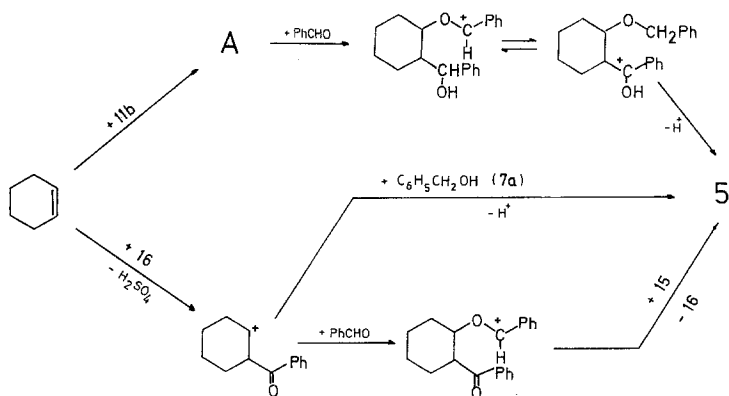
Hydriddonor ist unter den vorliegenden Bedingungen vermutlich der Schwefelsäuremonoester **15**. Über eine bloße Protonierung hinausgehende Addukte von Schwefelsäure an Carbonylverbindungen, wie z. B. Formaldehyd<sup>9b</sup> oder Benzoylchlorid<sup>16</sup>, sind bekannt. Die Oxidation des Benzaldehyds als Teilschritt dieser Disproportionierung

scheint daher analog der Oxidation von Aldehyden nach dem Estermechanismus<sup>17</sup> zu verlaufen. Der Reduktionsschritt durch Hydridübertragung an protonierten Benzaldehyd wurde bereits früher beobachtet<sup>18</sup>.



### Mechanismen der Produktbildung

Die Bildung der Produkte **2** bis **4** ist nach den üblichen mechanistischen Vorstellungen zur *Prins*-Reaktion<sup>2, 19</sup> und zu Umsetzungen in Gegenwart von konz. Schwefelsäure<sup>20</sup> interpretierbar.



Das ungesättigte Keton **6** dürfte durch Umsetzung von protoniertem Benzoylsulfat **16** mit dem aus dem Reaktionsansatz allerdings nicht isolierbaren Dien **C** entstehen. Durchführung von Ansatz 4 (Tab. 1) in Gegenwart von zugesetzter Benzoesäure, welche zur Ermöglichung einer Unterscheidung von der durch Disproportionierung gebildeten durch eine *meta*- oder *para*-ständige Methylgruppe substituiert ist, führt hingegen nicht zu deren Beteiligung an der Bildung von **6**. Es ist bekannt, daß Benzoesäure nur in stärker saurem Bereich als vorstehend angewandt in das Benzoylkation übergeht<sup>21</sup>. Die mechanistische Alternative eines Bildungswegs zu **6** durch Hydridabstraktion aus **17** ist unwahrscheinlich, da auf anderem Weg erhaltenes **17** unter den angewandten Bedingungen nicht zu **6** führt.

Für die Bildung von **5** sind mehrere mechanistische Wege in Erwägung zu ziehen, deren tatsächliche Beteiligung am Reaktionsgeschehen jedoch nicht überprüft wurde.

Wie Tab. 2 zeigt, dominiert die Produktbildung unter Beteiligung der säurekatalysierten *Cannizzaro*-Reaktion das Umsetzungsgeschehen der *Prins*-Reaktion, außer unter sehr milden Bedingungen. Damit sind frühere Vermutungen<sup>2c, 22</sup> bestätigt, daß an der Reaktion von Aldehyden mit Olefinen in saurem Medium Disproportionierungsprozesse beteiligt sein können.

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung in Österreich danken wir für finanzielle Unterstützung.

### Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Apparat nach *Tottoli* (Büchi), unkorrigiert. IR: Beckman IR-33. UV: Beckman DB 2. NMR: Jeol C-60 H, alle Kopplungskonstanten sind in Hz angegeben,  $\delta$  in ppm (*TMS*). MS: AEI MS 20, Ionenquellentemp. 110°, 70 eV. Dünnschichtchromatographie (*DC*): Standardtechnik, Kieselgel GF<sub>254</sub> (Merck), Fließmittel: *PÄ*/Diäthyläther 4:1, Sichtbarmachung: UV (254 nm), 5proz. Lösung von Vanillin in konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Präparative Schichtchromatographie (*PSC*): *PSC*-Fertigplatten 20×20 und 20×40 cm, Kieselgel 60 F<sub>254</sub> (Merck), Schichtdicke 2 mm. Fließmittel: Petroläther (Sdp. 65°)/Diäthyläther 98:2, allmählich stärker eluierend bis 7:3. Gaschromatographie (*GC*): Analytisch: Wilkens Aerograph 200, 3,6 m×1/8", 5% Fraktonitril VI auf 70/80 mesh Chromosorb G, AW, 107°; Präparativ: Wilkens Autoprep A-700, 10'×3/8", 20% Äthylenglykolsuccinat auf 60/80 mesh Chromosorb W, AW, 155°. Elementaranalysen: *Pregl*-Laboratorium der Universität Graz. Der verwendete Petroläther (*PÄ*) hatte Sdp. 40–60°.

#### *Prins*-Reaktionen von Benzaldehyd mit Cyclohexen

Unter N<sub>2</sub> gibt man zu 200 g (1,89 Mol) Benzaldehyd, 38 ml (0,38 Mol) Cyclohexen und 22 ml (0,38 Mol) Eisessig unter Rühren 10 ml (0,19 Mol) konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und führt die Umsetzung entsprechend Tab. 1 durch. Hierauf wird mit 150 ml Diäthyläther verdünnt, mit 4proz. wäbr. NaOH geschüttelt, überschüss. Benzaldehyd mit insgesamt 1 l 4proz. NaHSO<sub>3</sub>-Lösung entfernt, mit 50 ml 4proz. NaOH und mit NaCl-Lösung gewaschen und über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet.

Den leichter flüchtigen Anteil entfernt man durch Destillation, zuletzt bei 0,1 Torr (Bad 60 °C), analysiert mittels *GC* und isoliert daraus **1 a**, **1 b**, **7 a** und **7 b** (*PGC*).

Der Destillationsrückstand wird geteilt. Aus der Hauptmenge erhält man durch Kristallisation (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/*PÄ*) **6**, die Mutterlaugen geben bei Versetzen mit weiterem *PÄ* zuerst **3**, hierauf **2**. Der kleinere Anteil des Destillationsrückstandes dient der Isolierung von **4** und **5** und zur quantitat. Bestimmung der Produktverteilung (*PSC*).

*r-2,c-4-Diphenyl-(t-4aH,c-8aH)-hexahydro-4H-1,3-benzodioxin (2)*

Farblose Nadeln, Schmp. 118—119° (aus *P*Ä). *DC*:  $R_f = 0,66$ .

$C_{20}H_{22}O_2$ . Ber. C 81,60, H 7,53. Gef. C 81,46, H 7,34.

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7,1$ — $7,6$  (m, Phenyl), 5,62 (s, H-2), 4,28 (d,  $J = 9,5$ , H-4), 3,45 (dt,  $J = 9,5$ ; 4,5, H-8a), 0,8—2,2 (m,  $CH_2$ , C—CH).

*r-4-Phenyl-(t-4aH,c-8aH)-hexahydro-4H-1,3,2-benzodioxathiin-2,2-dioxid (3)*

Farblose feine Nadeln, Schmp. 137,5—138,5° (aus  $CH_2Cl_2/P$ Ä). *DC*:  $R_f = 0,32$ .

$C_{13}H_{16}O_4S$ . Ber. C 58,20, H 6,05, S 11,94.

Gef. C 58,54, H 5,94, S 12,50.

IR ( $CCl_4$ ): 1410 und 1190  $cm^{-1}$  (— $SO_2$ —).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7,38$  (s, Phenyl), 5,43 (d,  $J = 10,5$ , H-4), 4,68 (dt,  $J = 10,5$ ; 4,5, H-8a), 1,0—2,2 (m,  $CH_2$ , C—CH).

*2,3-Bis(acetoxypheylmethyl)-cyclohexen (4)*

Farblose Kristalle, Schmp. 48—50° (aus Pentan). *DC*:  $R_f = 0,45$ .

$C_{24}H_{26}O_4$ . Ber. C 76,20, H 6,92. Gef. C 76,47, H 7,25.

IR ( $CCl_4$ ): 1740 (C=O), 1690  $cm^{-1}$  (C=C).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7,2$ — $7,8$  (m, Phenyl), 5,40 (t, C=CH), 5,08 (s, O—CH), 2,10 (s,  $CH_3$ ), 0,9—2,0 (m,  $CH_2$ , C—CH).

*trans-(2-Benzylloxycyclohexyl)-phenylketon (5)*

Gelbliches Öl, das als Verunreinigung 10% **6** enthält. *DC*:  $R_f = 0,57$ .

IR (Film): 1720 (C=O), 1080  $cm^{-1}$  (C—O—C).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7,5$ , 8,0 (2 m, O=C—Phenyl), 7,10 (s, Phenyl), 4,56, 4,40 (*AB*-System,  $J = 11,0$ , OCH<sub>2</sub>), 3,2—4,0 (m, H-1, H-2), 1,0 bis 2,3 (m,  $CH_2$ ).

MS (70 eV):  $m/e$  (%) = 294 (2,  $M^+$ ), 203 (11), 188 (100), 106 (18), 105 (99), 91 (99), 77 (49).

*(E)-(3-Benzylidencyclohexenyl)-phenylketon (6)*

Gelbe Kristalle, Schmp. 117—118° (Lit.<sup>5</sup> 115°) (aus  $CH_2Cl_2/P$ Ä). *DC*:  $R_f = 0,56$ .

$C_{20}H_{18}O$ . Ber. C 87,50, H 6,61. Gef. C 87,28, H 6,73.

IR ( $CCl_4$ ): 1670  $cm^{-1}$  (C=O).

UV (Cyclohexan):  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ) = 232 (16 900), 317 nm (23 200).

NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta = 7,78$  (s, etwas aufgespalten durch long-range-Kopplung, C=CH), 7,3—7,5 (m, Phenyl), 2,90 (dt,  $J = 6,0$ ; 1,5, =C— $CH_2$ ), 1,8 (q,  $CH_2$ ).

*(E)-3-Benzylidencyclohexen- $\alpha$ -phenylmethanol (17)*

Zu einer Suspension von 10,0 g (0,037 Mol) **6** in 250 ml absol. Diäthyläther gibt man bei —20° 2,0 g (0,053 Mol)  $LiAlH_4$  und läßt unter Rühren innerhalb 30 Min. die Temp. auf —12° ansteigen. Hierauf hydrolysiert man mit Eiswasser, säuert mit verd.  $H_2SO_4$  an, wäscht die Ätherphase mit gesätt.



NaCl-Lösung neutral und trocknet über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . Die so erhaltene gelbe Lösung ist chromatographisch einheitlich ( $DC$ ,  $R_f = 0,26$ ), beim Versuch einer Isolierung von **17** tritt jedoch Zersetzung ein. Zur Aufnahme der Spektren wurde daher mit  $\text{CCl}_4$  versetzt, im Vak. bis zum ursprünglichen Volumen eingengt und dieser Vorgang mehrmals wiederholt.

IR ( $\text{CCl}_4$ ):  $3640\text{ cm}^{-1}$  (OH).

NMR ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7,38$  (s, =CH), 7,1—7,3 (m, Phenyl), 6,60 (s, =CH—Ph), 4,70 (s, O—CH), 2,6 (m, =C—CH<sub>2</sub>), 2,25 (s, OH), 1,7 (m, CH<sub>2</sub>).

#### Säurekatalysierte Disporportionierung von Benzaldehyd

Unter den Bedingungen von Ansatz 4 (Tab. 1) wurden 100 g Benzaldehyd umgesetzt, wobei aber Cyclohexen durch Cyclohexan ersetzt war. Zur Aufarbeitung wurde mit Diäthyläther verdünnt, mit 4proz. wäbr. NaOH ausgeschüttelt und daraus nach Ansäuern 4,5 g Benzoesäure erhalten.

#### Prins-Reaktionen in Gegenwart von Methylbenzoesäure

Unter  $\text{N}_2$  fügte man zu 95 g (0,9 Mol) Benzaldehyd, 19 ml (0,05 Mol) Cyclohexen und 13,6 g (0,1 Mol) 3-Methylbenzoesäure 5 ml (0,085 Mol) konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und hielt 18 Stdn. bei  $60^\circ$ . Die nach üblicher Aufarbeitung erhaltene äther. Lösung gab nach Einengen 4,17 g **6**. PSC der Mutterlauge gab keine Hinweise für das Vorliegen von (3-Benzylidencyclohexenyl)-3-methylphenylketon (NMR).

Einsatz von 4-Methylbenzoesäure führt zu einem analogen Ergebnis.

### Literatur

- <sup>1</sup> 2. Mitt.: H. Griengl und K. P. Geppert, Mh. Chem. **107**, 675 (1976).
- <sup>2</sup> a) E. Arundale und L. A. Mikeska, Chem. Rev. **51**, 505 (1952); b) C. W. Roberts, in: Friedel-Crafts and Related Reactions, Vol. 2, S. 1175 (G. A. Olah, Hrsg.). New York: Interscience. 1964; c) V. I. Isagulyants, T. G. Khaimova, V. R. Melikyan und S. V. Pokrovskaya, Russ. Chem. Rev. **37**, 17 (1968).
- <sup>3</sup> H. Griengl und K. P. Geppert, Mh. Chem. **107**, 421 (1976).
- <sup>4</sup> P. Nowak, Dissertation, Technische Hochschule in Graz, 1973; H. Griengl und P. Nowak, in Vorbereitung.
- <sup>5</sup> R. E. Christ und R. C. Fuson, J. Amer. Chem. Soc. **59**, 893 (1937).
- <sup>6</sup> E. M. Arnett, in: Progr. Phys. Org. Chem., Vol. 1, S. 296 (S. G. Cohen, A. Streitwieser, Jr., und R. W. Taft, Hrsg.). New York: Interscience. 1963.
- <sup>7</sup> E. M. Arnett, R. P. Quirk und J. W. Larsen, J. Amer. Chem. Soc. **92**, 3977 (1970).
- <sup>8</sup> T. A. Geissman, Org. Reactions **2**, 94 (1944).
- <sup>9</sup> a) J. F. Walker, Formaldehyde, 3. Aufl., S. 214. New York: Reinhold. 1964; b) S. 253.
- <sup>10</sup> C. D. Nenitzescu, in: Carbonium Ions, Vol. 2, S. 510 (G. A. Olah und P. v. R. Schleyer, Hrsg.). New York: Wiley. 1970.
- <sup>11</sup> L. M. Pugach, N. D. Gil'chenok, G. S. Idlis und S. K. Ogorodnikov, Zh. Org. Khim. **10**, 925 (1974) [Chem. Abstr. **81**, 49048 (1974)].
- <sup>12</sup> N. C. Deno, H. J. Peterson und G. S. Saines, Chem. Rev. **60**, 7 (1960).

- <sup>13</sup> *J. L. Franklin*, in: Carbonium Ions, Vol. 1, S. 93 (*G. A. Olah* und *P. v. R. Schleyer*, Hrsg.). New York: Wiley. 1968.
- <sup>14</sup> *R. L. Shriner* und *A. Berger*, *J. Org. Chem.* **6**, 305 (1941).
- <sup>15</sup> *H. Hosoya* und *S. Nagakura*, *Bull. Chem. Soc. Japan* **37**, 1500 (1964).
- <sup>16</sup> *F. Carré* und *R. Corriu*, *Bull. Soc. Chim. France* **1967**, 2898.
- <sup>17</sup> *J. Roček*, *Tetrahedron Letters* **1959**, Nr. 5,1; *J. Roček* und *C.-S. Ng*, *J. Org. Chem.* **38**, 3348 (1973).
- <sup>18</sup> *F. R. Duke*, *Anal. Chem.* **19**, 661 (1947).
- <sup>19</sup> *A. T. Blomquist* und *J. Wolinsky*, *J. Amer. Chem. Soc.* **79**, 6025 (1957).
- <sup>20</sup> *R. A. Cox*, *J. Amer. Chem. Soc.* **96**, 1059 (1974).
- <sup>21</sup> *D. D. Traficante* und *G. E. Maciel*, *J. Phys. Chem.* **70**, 1314 (1966).
- <sup>22</sup> *S. Olsen*, *Z. Naturforsch.* **1**, 676 (1946); *J. W. Baker*, *J. Chem. Soc.* **1948**, 89; *J. W. Baker*, *J. Chem. Soc.* **1949**, 770; *H. J. Prins*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **71**, 1131 (1952).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

*Doz. Dr. H. Griengl*  
*Institut für Organische Chemie*  
*und Organisch-chemische Technologie*  
*Technische Universität Graz*  
*Stremayrgasse 16*  
*A-8010 Graz*  
*Österreich*