

## **Asymmetrische Katalysen, 73. Mitt. [1]: Enantioselektive Decarboxylierung von Methylphenylmalonsäure-Derivaten mit Cu(I)/Alkaloid-Katalysatoren**

**Henri Brunner\*** und **Markus Kurzwart**

Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, D-W-8400 Regensburg,  
Bundesrepublik Deutschland

**Asymmetric Catalysis, LXXIII: Enantioselective Decarboxylation of Methylphenylmalonic Acid Derivatives with Cu(I)/Alkaloid Catalysts**

**Summary.** Methylphenylmalonic acid was decarboxylated to yield 2-phenylpropionic acid with an optical induction of 36% ee using catalytic amounts of CuCl and an excess of (+)-cinchonine in acetonitril. Methylphenylmalonic acid hemiethylester gave ethyl 2-phenylpropionate of 20% ee with catalytic amounts of CuCl and (+)-cinchonine, respectively. The tetraethylammonium salt of methylphenylmalonic acid could be decarboxylated in the presence of CuCl, (+)-cinchonine, and chiral carboxylic acids, the best result of 27% ee being obtained with malic acid.

**Keywords.** Decarboxylation; Enantioselectivity; Malonic Acid Derivatives; Alkaloids, Cu Catalysis.

### **Einleitung**

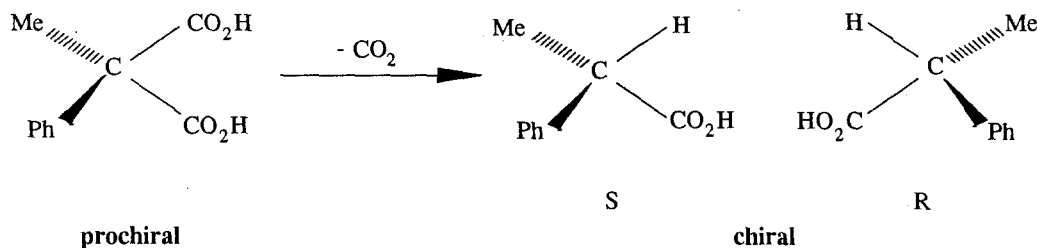
$\beta$ -Dicarbonylverbindungen, speziell Malonsäuren, lassen sich leicht decarboxylieren. Malonsäurederivate mit 2 verschiedenen Substituenten am zentralen C-Atom sind prochiral und ergeben bei der Decarboxylierung chirale Produkte. Bereits 1904 gelang es W. Marckwald, das Brucinsalz der Ethylmethylmalonsäure thermisch enantioselektiv zu decarboxylieren [2, 3]. Das Dibrucinsalz der Methylphenylmalonsäure ließ sich nach dieser Methode jedoch lediglich mit einer optischen Ausbeute von 1.6% ee in die 2-Phenylpropionsäure überführen [4]. Mit Kupfer(I)-chlorid und dem Alkaloid Cinchonidin erreichten O. Toussaint et al. bei der Decarboxylierung der Methylphenylmalonsäure einen Enantiomerenüberschuß von 27% ee [5], allerdings nur bei einem Überschuß an Alkaloid (Substrat: Alkaloid = 1:1.5) und einer großen CuCl-Menge (Substrat: CuCl = 1.4:1). Die Decarboxylierung von Methylphenylmalonsäurehemiethylester mit Cinchonidin (Substrat: Alkaloid = 2.5:1) und CuCl (Substrat: CuCl = 5:1) ergab einen Enantiomerenüberschuß von 17% ee [5].

In der vorliegenden Arbeit berichten wir über Verbesserungen bei der enantioselektiven Decarboxylierung von Methylphenylmalonsäure-Derivaten mit Kupfer(I)-chlorid und Alkaloiden [6].

## Ergebnisse und Diskussion

### *Decarboxylierung von Methylphenylmalonsäure mit katalytischen Mengen Kupferchlorid*

Kupfer(I)-Verbindungen sind geeignete Katalysatoren für die Decarboxylierung von Carbonsäuren [7, 8]. So werden Malonsäure und ihre Derivate erst im Bereich ihres Schmelzpunktes thermisch decarboxyliert. Das hier verwendete Substrat Methylphenylmalonsäure spaltet erst bei 157 °C Kohlendioxid ab [9]. In Anwesenheit von Kupfer(I)-Verbindungen und in Acetonitril als Lösungsmittel läuft die Reaktion von Schema 1 jedoch schon bei 75 °C rasch und vollständig ab.



Schema 1

Versuche mit unterschiedlichen Mengen von CuCl bestätigen einen überraschenden Befund, der auch schon früher bei der Decarboxylierung von Carbonsäuren gemacht wurde [10, 11]. Während Ansätze mit stöchiometrischen Mengen CuCl und Methylphenylmalonsäure in Acetonitril bei 75 °C selbst nach einer 16stündigen Reaktionsdauer nur geringe Mengen 2-Phenylpropionsäure liefern, ist die Decarboxylierung mit einem Kupferchlorid : Substratverhältnis von 1 : 35 nach 3 Stunden vollständig abgeschlossen [6]. Eine katalytische Menge an Kupfer(I) ist also Voraussetzung für einen schnellen Reaktionsablauf.

### *Enantioselektive Decarboxylierung von Methylphenylmalonsäure mit Alkaloiden*

Unter Verwendung einer überstöchiometrischen Menge von Cinchonidin und einer fast stöchiometrischen Menge Kupfer(I)-chlorid als Katalysator gelang O. Toussein et al. die enantioselektive Decarboxylierung von Methylphenylmalonsäure mit einem Enantiomerenüberschuß von 27% ee [5]. Wir erzielten mit 26.1 – 26.5% ee (3 Versuche) fast den gleichen Wert, jedoch mit der deutlich geringeren Menge von nur 3 Mol% Kupfer(I)-chlorid [6]. Dazu werden im Standardansatz 0.04 mmol Kupfer(I)-chlorid und 2.3 mmol Cinchonidin in 40 ml Acetonitril bei 70 – 85 °C vorgelegt. Zu dieser Mischung werden über einen Zeitraum von 3 Stunden 1.5 mmol Methylphenylmalonsäure, in 30 ml Acetonitril gelöst, gegeben. Anschließend wird noch 3 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in Ether aufgenommen und mit 2 N HCl unterschichtet. Die gebildete 2-Phenylpropionsäure wird ausgeschüttelt und im Ölpumpenvakuum bei 135 °C destilliert. Die chemische Ausbeute beträgt über 95%. Zur Bestimmung der optischen Ausbeute wird die 2-Phenylpropionsäure in 10 ml CHCl<sub>3</sub> polarimetrisch vermessen. Das Alkaloid läßt sich, wenn man die saure Wasserphase alkalisch macht, durch Abfiltrieren oder Ausschütteln mit Ether zurückgewinnen.

Unter den Bedingungen des Standardansatzes werden weitere Alkaloide getestet. Wie sich zeigt, kann bei Verwendung von Cinchonin die optische Ausbeute auf 33.9–35.6% (*S*) (5 Versuche) gesteigert werden. Cinchonin und Cinchonidin sind Diastereomere. Sie haben die gleiche Konfiguration am Vinyl-substituierten C-Atom des Chinuclidinsystems, und sie unterscheiden sich in der Konfiguration des C9- und C8-Kohlenstoffatoms. Die Konfigurationsumkehr an C9 und C8 des Alkaloids bewirkt eine Konfigurationsumkehr der 2-Phenylpropionsäure bei der enantioselektiven Decarboxylierung. Mit Chinin, Brucin und Strychnin werden nur geringe Enantiomerenüberschüsse erreicht [6].

Auch der Einfluß der Alkaloidkonzentration auf die optischen Ausbeuten wird untersucht. Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, hat die Verringerung der Cinchoninkonzentration unter 1.5 mmol einen großen Rückgang der Enantiomerenüberschüsse zur Folge. Die besten optischen Induktionen bei der Decarboxylierung von 1.5 mmol Methylphenylmalonsäure werden mit 2.3 mmol Cinchonin erzielt. Eine Steigerung der Alkaloidmenge über 2.3 mmol führt zu keinen höheren Enantiomerenüberschüssen.

Die Decarboxylierung von Methylphenylmalonsäure ist in Anwesenheit von katalytischen Mengen CuCl bei einer Temperatur von 82 °C nach 3 Stunden abgeschlossen. Durch Zugabe von Cinchonin ist die Reaktion bei der gleichen Temperatur bereits nach 50 Minuten beendet. Der beschleunigende Effekt konnte auch für (4*S*,6*S*)-(–)-4-(2-Butyl)-2-(2-pyridinyl)-oxazolin [12] nachgewiesen werden (Abb. 1). Diese Ergebnisse bestätigen frühere Beobachtungen, daß Chinolin und andere Stickstoffheterozyklen die kupferkatalysierte Decarboxylierung von Carbonsäuren beschleunigen [7, 13].

Das Pyridinoxazolin liefert in der enantioselektiven Decarboxylierung der Methylphenylmalonsäure unter den Bedingungen des Standardansatzes einen Enantiomerenüberschuß von 2.9–3.4% (*R*) (2 Versuche). Mit Histidin und Tryptophanmethylester werden nur geringe optische Induktionen von 1–2% (*S*) erzielt. Ephedrin, Pyridin- und Salicylaldimine sowie die Phosphorliganden Diop und Norphos ergeben keine optischen Induktionen [6].

Auch mit  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$ , COD = 1,5-Cyclooctadien, als Katalysator und Cinchonin bzw. Cinchonidin können Enantiomerenüberschüsse erreicht werden. Sie

**Tabelle 1.** Enantioselektive Decarboxylierung von 1.5 mmol Methylphenylmalonsäure in 70 ml Acetonitril bei 70–85 °C in Anwesenheit von 0.04 mmol CuCl (3 Mol%) und wechselnden Mengen Cinchonin

No.	Ligand mg (mmol)	ee [%]	Konfig.	Anzahl Versuche
1	Cinchonin 17.7 (0.06)	1,2	( <i>S</i> )	1
2	Cinchonin 36.4 (0.12)	1.2–1.8	( <i>S</i> )	2
3	Cinchonin 294 (1.0)	15.7–16.3	( <i>S</i> )	2
4	Cinchonin 441 (1.5)	19.7–21.2	( <i>S</i> )	2
5	Cinchonin 618.2 (2.1)	32.2–33.5	( <i>S</i> )	2
6	Cinchonin 684.2 (2.3)	33.9–35.6	( <i>S</i> )	5
7	Cinchonin 883.3 (3.0)	34.2–35.6	( <i>S</i> )	2
8	Cinchonin 1472 (5.0)	36.2	( <i>S</i> )	1

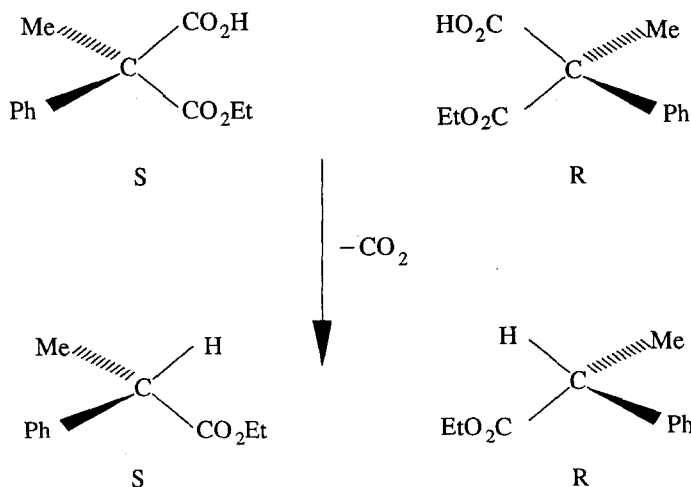
betragen mit 3 Mol% Rhodium (I) unter Standardbedingungen nach einer Reaktionsdauer von 5 Stunden bei Cinchonin 26.3–27.6% (*S*) (3 Versuche) und bei Cinchonidin 18.7–19.5% (*R*) (2 Versuche). Die Phosphorliganden Diop und Norphos führen mit  $[\text{Rh}(\text{COD})\text{Cl}]_2$  zu keinen Enantiomerenüberschüssen.

#### *Enantioselektive Decarboxylierung von Methylphenylmalonsäuremonoethylester*

Verwendet man statt der Methylphenylmalonsäure deren Hemiethylester, so entsteht nach der Decarboxylierung der 2-Phenylpropionsäureethylester (Schema 2), und eine Protonierung des Liganden durch das Produkt wie im Falle der 2-Phenylpropionsäure ist ausgeschlossen.

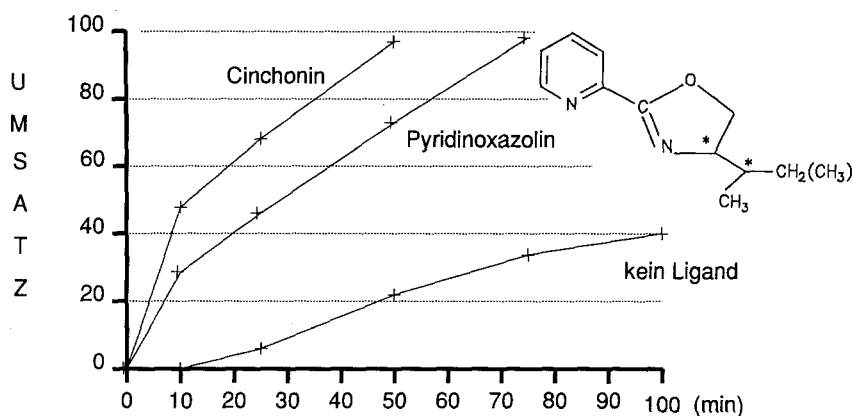
Im Unterschied zur Methylphenylmalonsäure ist der Hemiethylester bereits eine chirale Verbindung, die als Racemat vorliegt (Schema 2). Trotzdem werden bei der kupferkatalysierten Decarboxylierung des Hemiesters mit Alkaloiden Enantiomerenüberschüsse erzielt.

Die Cu-katalysierte enantioselektive Decarboxylierung von Methylphenylmalonsäuremonoethylester erfolgt unter den Bedingungen des Standardansatzes bei einer Reaktionstemperatur von 60 °C. Nach einer Reaktionsdauer von 3 Stunden ist die Reaktion abgeschlossen. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab und nimmt den Rückstand in 2 *N* HCl auf. Der 2-Phenylpropionsäureethylester wird mit Ether extrahiert und nach Einengen der Etherphase im Ölpumpenvakuum destilliert. Der Umsatz ist vollständig. Der Enantiomerenüberschuß wird polarimetrisch bestimmt [14]. Der Enantiomerenüberschuß beträgt mit Cinchonin 16.5–18.2 (*S*) (2 Versuche).



Schema 2

Dies entspricht den Ergebnissen von O. Toussaint et al., die mit 0.3 mmol CuCl als Katalysator und mit 0.6 mmol Cinchonidin bei der Decarboxylierung von 1.5 mmol Methylphenylmalonsäuremonoethylester eine optische Induktion von 17% (*R*) beschrieben [5].



**Fig. 1.** Decarboxylierung von 6 mmol Methylphenylmalonsäure bei 81–84 °C in 50 ml Acetonitril. CuCl/Ligand/Substrat-Verhältnis 1/3/38. Ligand: Cinchonin, (4*S*, 6*S*)-(-)-4-(2-Butyl)-2-(2-pyridinyl)-oxazolin

Auch bei der Cu-katalysierten enantioselektiven Decarboxylierung von Methylphenylmalonsäuremonoethylester wird versucht, die Cinchoninkonzentration auf ein katalytisches Maß zu verringern. Dazu wird die Cinchoninmenge von ursprünglich 2.3 mmol auf 0.12 mmol gesenkt, was einem CuCl/Cinchonin/Substrat-Verhältnis von 1/3/58 entspricht (Tabelle 2).

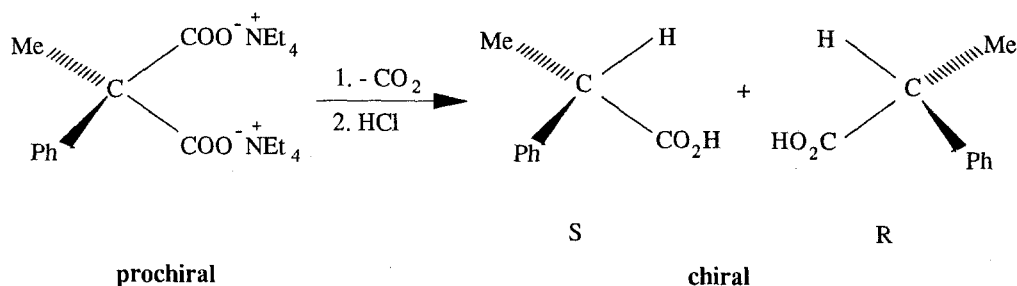
Wie aus Tabelle 2 zu erkennen ist, läßt sich die Cinchoninkonzentration erheblich vermindern, ohne daß die Enantiomerenüberschüsse abfallen. Mit Cinchonidin wird unter den Bedingungen von Versuch 3 (Tabelle 2) ein Enantiomerenüberschuß von 15.9–16.7% (*R*) (2 Versuche) erreicht. Auch mit Brucin und Strychnin werden unter den gleichen Bedingungen optische Induktionen erzielt, doch sind diese mit 6–7% ee (*R*) geringer [6].

#### *Enantioselektive Decarboxylierung von Tetraethylammoniummethylphenylmalonat*

Wie die Methylphenylmalonsäure läßt sich auch ihr Tetraethylammonium-Salz unter Standardbedingungen bei 60 °C mit katalytischen Mengen CuCl decarboxylieren (Schema 3). Durch Ansäuern mit 2*N* HCl und Ausschütteln mit Ether wird bei der Aufarbeitung die 2-Phenylpropionsäure erhalten.

**Tabelle 2.** Enantioselektive Decarboxylierung von 1.5 mmol Methylphenylmalonsäuremonoethylester in 70 ml Acetonitril bei 63–67 °C in Anwesenheit von 0.04 mmol CuCl (3 Mol%) mit verschiedenen Mengen Cinchonin

No.	Ligand mg (mmol)	ee [%]	Konfig.	Anzahl Versuche
1	Cinchonin 680 (2.3)	16.5–18.2	( <i>S</i> )	2
2	Cinchonin 176.6 (0.6)	19.3	( <i>S</i> )	1
3	Cinchonin 35.3 (0.12)	18.3–19.1	( <i>S</i> )	3



Schema 3

Verwendet man Cinchonin bei der Decarboxylierung des Tetraethylammonium-Salzes, so ergeben sich keine Enantiomerenüberschüsse. In Anwesenheit einer optisch aktiven Carbonsäure, etwa *L*-(+)-Weinsäure bzw. *L*-(-)- oder *D*-(+)-Dibenzoylweinsäure, können ebenfalls keine optischen Induktionen festgestellt werden. Dagegen sind mit einer optisch aktiven Säure und Cinchonin Enantiomerenüberschüsse bei der Cu-katalysierten Decarboxylierung von Tetraethylammoniummethylphenylmalonat zu erreichen (Tabelle 3).

Die Kombination von 2.3 mmol Cinchonin mit 2.0 mmol *L*-(-)-Äpfelsäure liefert das beste Ergebnis. Der Enantiomerenüberschuß beträgt 25.2–27.8% (*S*) (3 Versuche). Die *L*-(+)-Mandelsäure bewirkt einen Enantiomerenüberschuß von 19.9–21.6% (*S*) (2 Versuche), während die *D*-(-)-Mandelsäure lediglich eine optische Induktion von 7.4–9.7% (*S*) ergibt (beide zusammen mit Cinchonin). Daran läßt sich erkennen, daß die optische Induktion bei der Decarboxylierung von Tetraethylammoniummethylphenylmalonat von der Konfiguration der chiralen Carbonsäure beeinflußt wird. Mit Essigsäure sinken die Enantiomerenüberschüsse drastisch [6].

### Experimenteller Teil

Methylphenylmalonsäure wird durch Alkylierung des Natriumsalzes von Phenylmalonsäurediethylester mit Methyljodid [9] und anschließende Verseifung des Diethylesters hergestellt [15, 16]. CuCl und die eingesetzten Alkaloide sind käuflich erwerblich. Das verwendete Acetonitril wird absolutiert. Den Hemiester erhält man durch partielle Verseifung von Methylphenylmalonsäurediethylester [17, 18]. Durch Umsetzung von Methylphenylmalonsäure mit äquimolaren Mengen Tetraethylammoniumhydroxid läßt sich das Tetraethylammoniummethylphenylmalonat erzeugen [6].

**Tabelle 3.** Decarboxylierung von 1.5 mmol Tetraethylammoniummethylphenylmalonat bei Anwesenheit von 2.0 mmol Carbonsäure und 2.3 mmol Cinchonin in 70 ml Acetonitril bei 60–70 °C mit 0.04 mmol CuCl (3 Mol%)

No.	Carbonsäure mg (mmol)	ee [%]	Konfig.	Anzahl Versuche
1	<i>L</i> -(+)-Weinsäure 300 (2.0)	15.2–16.3	( <i>S</i> )	2
2	<i>L</i> -(+)-Mandelsäure 302 (2.0)	19.9–21.6	( <i>S</i> )	2
3	<i>D</i> -(-)-Mandelsäure 306 (2.0)	7.4–9.7	( <i>S</i> )	3
4	<i>L</i> -(-)-Äpfelsäure 268 (2.0)	25.2–27.8	( <i>S</i> )	3
5	Essigsäure 120 (2.0)	1.5–2.0	( <i>S</i> )	2

*Standardansatz für die kupferkatalysierte Decarboxylierung von Methylphenylmalonsäure*

291.3 mg (1.5 mmol) Methylphenylmalonsäure und 4 mg (0.04 mmol) CuCl werden in Stickstoffatmosphäre 3 h bei 75 °C in 70 ml Acetonitril gerührt. Dann wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand mit 50 ml Ether und 50 ml 2 N HCl versetzt. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit 50 ml Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wird das Lösungsmittel entfernt. Der Rückstand wird durch Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum bei 135 °C gereinigt. Die erhaltene 2-Phenylpropionsäure ist eine farblose Flüssigkeit. Ausbeute 209.3 mg (93%). C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (MG 150.2): ber. C 72.0, H 6.7; gef. C 71.8, H 6.7. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): δ = 1.45 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.69 (q, 1 H, HC), 7.3 (s, 5 H, Ph), 10.9 (s, 1 H, COOH).

*Standardansatz für die enantioselektive Decarboxylierung von Methylphenylmalonsäure*

2.3 mmol Ligand (z. B. 677 mg Cinchonin) und 4 mg (0.04 mmol) CuCl in 40 ml Acetonitril werden bei 75 °C vorgelegt. Dazu tropft man 291.3 mg (1.5 mmol) Methylphenylmalonsäure, gelöst in 30 ml Acetonitril, über einen Zeitraum von 3 h. Nach beendeter Zugabe wird noch 3 h bei 75 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen, der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen und mit 50 ml 2 N HCl unterschichtet. Die wäßrige Phase wird noch zweimal mit 50 ml Ether ausgeschüttelt, und die vereinigten organischen Phasen werden über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Nach dem Abziehen des Ethers wird der Rückstand durch Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum bei 135 °C gereinigt. Die chemische Ausbeute beträgt über 95%. Die Enantiomerenüberschüsse werden polarimetrisch bestimmt und auf den Drehwert von (S)-(+)-2-Phenylpropionsäure [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> + 74.8 (c = 3, CHCl<sub>3</sub>) bezogen [19].

*Standardansatz für die enantioselektive Decarboxylierung von Methylphenylmalonsäurehemioethylester*

35.3 mg (0.12 mmol) Cinchonin und 4 mg (0.04 mmol) CuCl in 40 ml Acetonitril werden bei 60 °C vorgelegt. Dazu wird eine Lösung von 333.4 mg (1.5 mmol) Methylphenylmalonsäureethylester in 30 ml Acetonitril über einen Zeitraum von 3 h zugetropft. Nach weiteren 3 h bei 60 °C wird das Lösungsmittel abgezogen. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei der Decarboxylierung von Methylphenylmalonsäure. Das Rohprodukt wird durch Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum bei 105 °C gereinigt. Die Umsetzung ist quantitativ. Die Enantiomerenüberschüsse werden polarimetrisch bestimmt und auf den Drehwert von (S)-(+)-2-Phenylpropionsäureethylester [ $\alpha$ ]<sub>D</sub><sup>24</sup> + 72 (c = 10, Toluol) bezogen [14]. Ausbeute 259.2 mg (97%). C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> (MG 178.2): ber. C 74.1, H 7.9; gef. C 73.8, H 7.8. <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz): δ = 1.32 (t, 3 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.51 (d, 3 H, CH<sub>3</sub>), 3.71 (q, 1 H, HC), 4.14 (q, 2 H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7.34 (s, 5 H, Ph).

*Standardansatz für die enantioselektive Decarboxylierung von Tetraethylammoniummethylphenylmalonat*

677 mg (2.3 mmol) Cinchonin, 2.0 mmol einer chiralen Carbonsäure (z. B. 268 mg L-(–)-Äpfelsäure) und 4 mg (0.04 mmol) CuCl werden in 40 ml Acetonitril vorgelegt. Zu dieser Lösung werden bei 60 °C über einen Zeitraum von 3 h 680 mg (1.5 mmol) Tetraethylammoniummethylphenylmalonat in 30 ml Acetonitril zugegeben. Es wird noch 3 h bei 60 °C gerührt. Anschließend wird das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand in 50 ml 2 N HCl aufgenommen. Die wäßrige Phase wird dreimal mit 50 ml Ether ausgeschüttelt. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen und Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Ölpumpenvakuum bei 135 °C destilliert. Als Produkt wird 2-Phenylpropionsäure erhalten. Die Umsetzung ist quantitativ.

**Dank**

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

**Literatur**

- [1] 72. Mitt.: Brunner H., Kramler K. (im Druck) Synthesis
- [2] Marckwald W. (1904) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**: 349
- [3] Marckwald W. (1904) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **37**: 1368
- [4] Kenyon J., Ross W. A. (1952) J. Chem. Soc.: 2307
- [5] Toussaint O., Capdevielle P., Maumy M. (1987) Tetrahedron Lett. **28**: 538
- [6] Kurzward M. (1990) Dissertation. Universität Regensburg
- [7] Cohen T., Benninger R. W., Wood J. T. (1978) J. Org. Chem. **43**: 837
- [8] Bacon R. G. R., Hill H. A. O. (1965) Quart. Rev. **19**: 95
- [9] Wislicenus W., Goldstein K. (1895) Ber. Dtsch. Chem. Ges. **28**: 815
- [10] Chodowska-Paicka J., Nilsson M. (1971) Acta Chem. Scand. **25**: 3451
- [11] Toussaint O., Capdevielle P., Maumy M. (1986) Synthesis: 1029
- [12] Brunner H., Obermann U. (1989) Chem. Ber. **122**: 499
- [13] Cohen T., Schambach R. A. (1970) J. Am. Chem. Soc. **92**: 3189
- [14] Pracejus H. (1960) Liebigs Ann. Chem. **634**: 9
- [15] Staudinger H., Ruzicka L. (1911) Liebigs Ann. Chem. **380**: 278
- [16] (1984) Organikum, 15. Aufl. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, S. 600
- [17] Freund M. (1884) Chem. Ber. **17**: 780
- [18] Freudenberg K., Hübner H. H. (1952) Chem. Ber. **85**: 1186
- [19] Arcus C. L., Kenyon J. (1939) J. Chem. Soc.: 916

*Eingegangen 22. April 1991. Angenommen 13. Mai 1991*