

SYNTHESE UND OXIDATION VON PHENYL-SUBSTITUIERTEN RESORCINEN

H. GÜSTEN, G. KIRSCH und D. SCHULTE-FROHLINDE

Institut für Strahlenchemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe

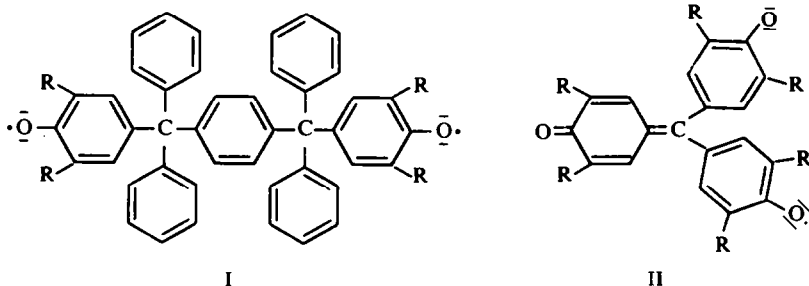
(Received in Germany 23 December 1967; accepted for publication 12 January 1968)

Zusammenfassung—Die Synthese des Tetraphenylresorcins, des 2,4,6-Triphenylresorcins und des 2,4-Diphenylnaphthoresorcins wird beschrieben. Bei der Oxidation dieser phenyl-substituierten Resorcine erfolgt unter Abspaltung von Kohlenmonoxid eine Ringverengung zu phenyl-substituierten Cyclopentadienonen. Die bei der Oxidation auftretenden tiefenfarbigen Lösungen zeigen intensive ESR-Signale mit Feinstruktur. Es wird angenommen, dass die Reaktion über ein Sauerstoff-Biradikal des Resorcins verläuft. Für die isolierten dimeren Nebenprodukte wird die Struktur von cyclischen Chinoläthern diskutiert.

Abstract—The synthesis of tetraphenylresorcinol, 2,4,6-triphenylresorcinol and 2,4-diphenylnaphthoresorcinol is described. During the oxidation of these phenyl-substituted resorcinols carbon monoxide is evolved followed by a ring contraction to phenyl-substituted cyclopentadienones. The deeply colored solutions obtained on oxidation give intensive ESR-signals with fine structure. We suggest that the reaction proceeds via a biradical of resorcinol. For the dimeric compounds isolated in low yield the structure of cyclic quinol ethers is discussed.

EINLEITUNG

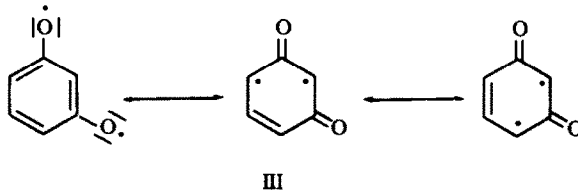
IN DEN letzten zehn Jahren wurden eine Anzahl stabiler Sauerstoff-Biradikale synthetisiert. Dabei wurden die beiden ungepaarten Elektronen entweder in zwei unabhängige π -Elektronensysteme bzw. in ein System nach Art des chichibabin'schen Kohlenwasserstoffs gezwungen^{1,2} (Formel I) oder in einem gekreuzt konjugierten System (Formel II) untergebracht.³⁻⁵ Da die beiden ungepaarten Elektronen in den



Biradikalen vom Typ II nicht voneinander isoliert sind, wird angenommen, dass sie im Grundzustand als Triplett vorliegen.⁵⁻⁷

In der vorliegenden Arbeit wird die Frage untersucht, ob sich auch dann Sauerstoff-Biradikale darstellen lassen, wenn die beiden ungepaarten Elektronen sehr nahe zusammen in einem Phenylring lokalisiert sind. Diese Möglichkeit liegt bei den

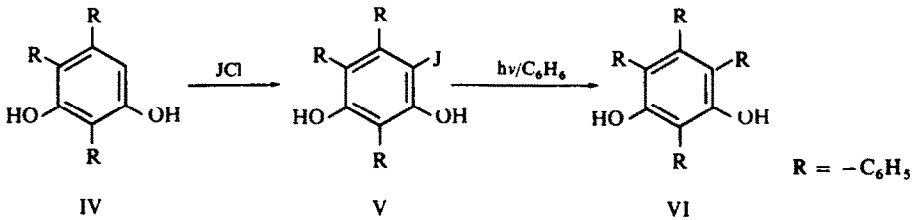
oxidierten Resorcinen vor (Formel III), deren Sauerstoff-Biradikale wir als Phenylendioxybezeichnen möchten. Das *meta*-Phenylendioxy hat die Elektronenstruktur eines Diradikals, jedoch die Atomanordnung eines *meta*-Chinons.



Lässt man ionische Grenzstrukturen ausser Betracht, so können die ungepaarten Elektronen in dem *meta*-Phenylendioxy (III) nicht so zusammentreten, dass ein konjugiertes System entsteht. Nach den Erfahrungen über den Einfluss der Substitution auf die Stabilität von Monophenoxyl-Radikalen⁸⁻¹⁰ haben wir phenyl-substituierte Resorcine synthetisiert und oxidiert.

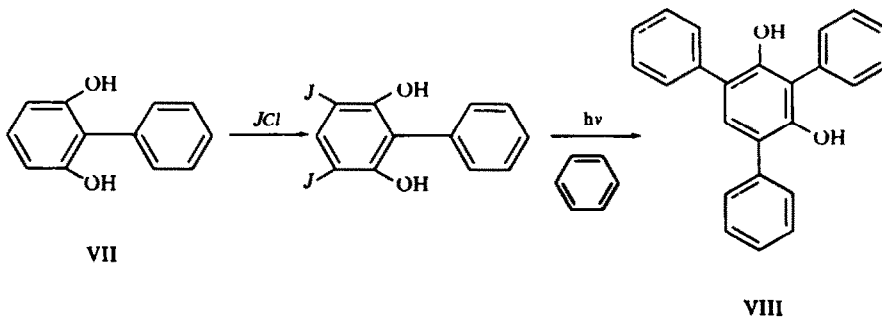
Ergebnisse

(a) *Synthese phenyl-substituierter Resorcine*. Als günstige, nur über zwei Stufen führende Synthese erweist sich die photochemische Arylierung.¹¹ Die Jodierung des

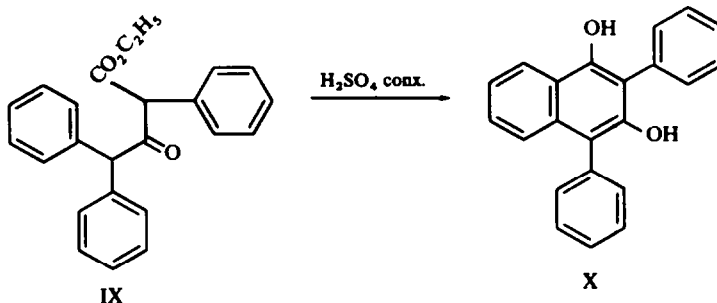


2,4,5-Triphenylresorcins¹² (IV) mit JCl in Dioxan erfolgt mit über 90% Ausbeute. Das 2,4,5-Triphenyl-6-jodoresorcin (V) wird in einer präparativen Niederdrucktauchlampe in Benzol mit der Wellenlänge 254 m μ belichtet.

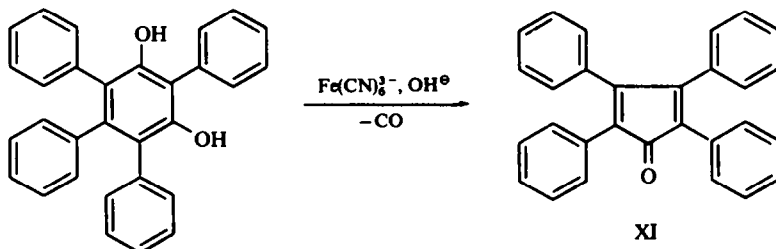
Die Ausbeute an Tetraphenylresorcin (VI) liegt um 50%. Da die Ausbeute an 2,4,6-Triphenylresorcin (VIII) bei der Photolyse des 2,4,6-Triiodoresorcins sehr schlecht ist, wird zur Darstellung von (VIII) von dem 2,6-Dihydroxy-diphenyl¹³ (VII) ausgegangen.



Das 2,4-Diphenylnaphthoresorcin (X) wird durch kondensierende Cyclisierung des α,γ,γ -Triphenylacetessigsäureäthylesters (IX) synthetisiert.



(b) *Oxidation.* Oxidiert man unter Stickstoff das Tetraphenylresorcin (VI) in Benzol mit einem Überschuss einer alkalischen $K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung, so färbt sich die benzolische Phase sofort tief rot. Die konzentrierte benzolische Lösung zeigt ein intensives ESR-Signal. Erst nach zwei Tagen findet man keine Resonanz mehr. Aus der roten benzolischen Lösung lassen sich durch Säulenchromatographie mit 47% Ausbeute tiefrote Kristalle des Tetraphenylcyclopentadienons (Tetracyclon) (XI) isolieren.¹⁴ Mit 3% Ausbeute entsteht ein weisses Nebenprodukt. Leitet man



den Stickstoffstrom während des Versuches durch eine nachgeschaltete wässrige Palladiumchlorid-Lösung, ein empfindliches Nachweisreagenz für Kohlenmonoxid, so färbt sich die Lösung nach einiger Zeit durch ausfallendes Palladium schwarz. Statt mit einer alkalischen $K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung kann die Oxidation auch mit PbO_2 oder Tetrachlor-o-chinon¹⁵ durchgeführt werden.*

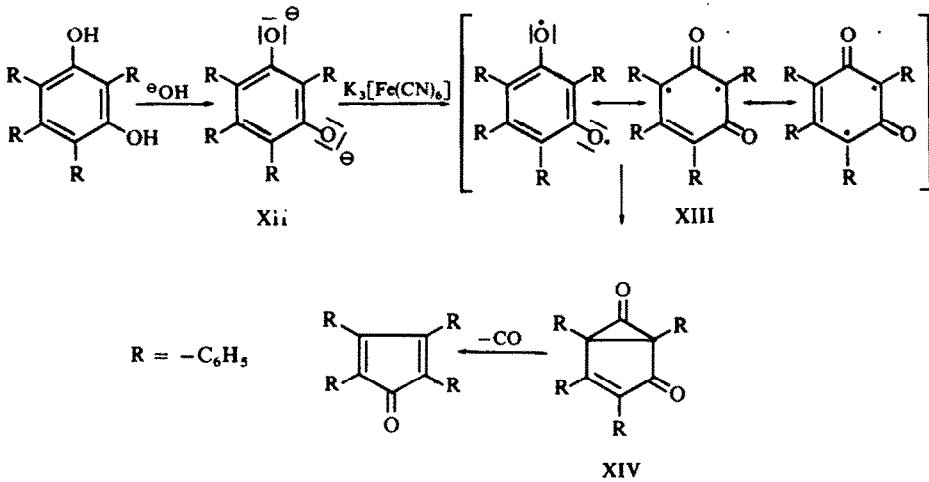
Die Oxidation des 2,4-Diphenylnaphthoresorcins (X) mit PbO_2 in Benzol liefert das rote 2,3-Diphenylindenon-(1). Bei der Oxidation des 2,4,6-Triphenylresorcins (VIII) mit einer alkalischen $K_3[Fe(CN)_6]$ -Lösung färbt sich die benzolische Lösung tief grün.¹⁷ Die grüne Lösung zeigt ein linienreiches ESR-Spektrum. Die Intensität des ESR-Signals nimmt nur langsam mit der Zeit ab. Erhitzt man die grüne Lösung,

* Kürzlich wurde mitgeteilt, dass durch Oxidation von Tetraphenylbrenzcatechin¹⁶ mit $KBrO_3/V_2O_5$ unter CO-Abspaltung Tetracyclon (XI) mit einer Ausbeute von 8% entsteht. Die Übereinstimmung der angegebenen physikalischen Daten (Schmp., IR-, UV- und NMR-Spektrum) des Tetraphenylbrenzcatechins mit den Daten unseres Tetraphenylresorcins berechtigen zu der Annahme, dass beide Verbindungen identisch sind. Während die Struktur des Tetraphenylresorcins VI durch die Synthese der photochemischen Arylierung eindeutig belegt wird, ist das für das Tetraphenylbrenzcatechin nicht der Fall.¹⁶

so findet allmählich ein Farbumschlag nach rot statt und es entwickelt sich Kohlenmonoxid. Aus dieser Lösung wird das 2,3,5-Triphenylcyclopentadienon und ein gelbes Nebenprodukt in schlechter Ausbeute isoliert.

DISKUSSION

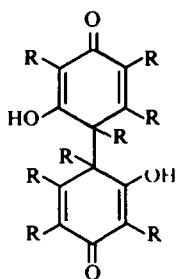
Für die bei der Oxidation von phenyl-substituierten Resorcinen erfolgende Ringverengung zu phenyl-substituierten Cyclopentadienonen diskutieren wir folgenden Mechanismus:



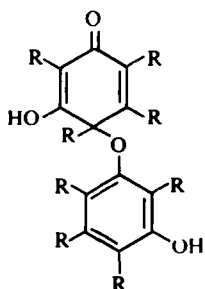
Das Dianion des Tetraphenylresorcins (XII) wird zum mesomeriestabilisierten Sauerstoff-Biradikal, dem *meta*-Phenylendioxy (XIII) oxidiert. Durch Spinkompensation entsteht intermediär ein bicyclisches Diketon, das Bicyclo-[3.1.0]-1,3,4,5-tetraphenylhexen-(3)-dion-(2,6) (XIV), aus dem sich unter C-O-Abspaltung das Tetracyclon (XI) bildet. Die leichte CO-Abspaltung aus dem bicyclischen Diketon bei Zimmertemperatur lässt sich durch den internal strain Effekt im Cyclopropanonring erklären. Diese Ringverengung bei der Oxidation von Resorcinen ist offensichtlich nicht auf phenyl-substituierte Resorcine beschränkt. Sie wurde kürzlich bei der Oxidation von 4,6-Di-*t*-butylpyrogallol mit KJO_3 gefunden.^{18,19} Die bei der Ringverengung entstehenden Cyclopentadienone mit aliphatischen Gruppen sind jedoch instabil²⁰ und werden weiter abgebaut.^{18,19} Schon sehr früh²¹ ist beobachtet worden, dass auch bei der Oxidation des Pyrogallols in alkalischer Lösung CO entwickelt wird.

Die bei der Oxidation der phenyl-substituierten Resorcine in geringer Ausbeute isolierten Nebenprodukte färben sich kurz vor dem Schmelzpunkt rot und liefern unter Aufschäumen eine rote Schmelze. Die Elementaranalyse zeigt vier O-Atome an, das Molekulargewicht entspricht dem Dimeren des Phenylendioxy. Bei der Oxidation des Tetracyclons (XI) unter den Oxidationsbedingungen wird (XI) zurückgewonnen. Demnach muss das Dimere aus den Vorstufen des Tetracyclons entstehen.

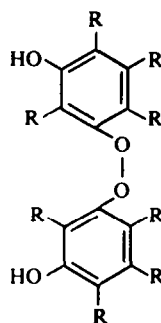
Folgende möglichen Strukturen lassen sich für das Dimere formulieren:



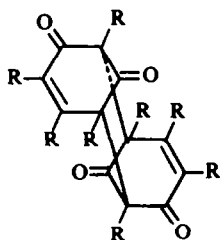
XV



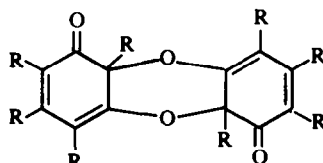
XVI



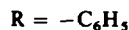
XVII



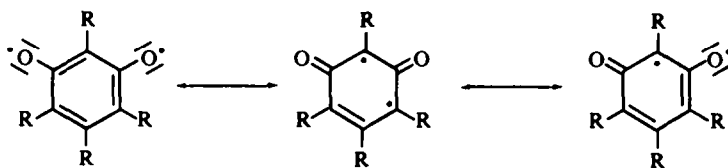
XVIII



XIX

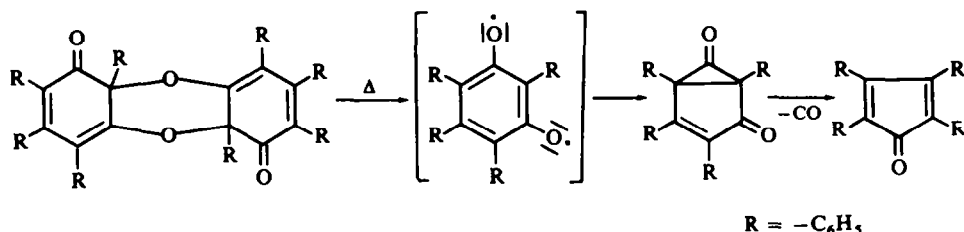


Die Strukturen (XV), (XVI) und (XVII) entstehen aus der Dimerisierung des Monophenoxyl-Radikals^{8, 9, 22} des Tetraphenylresorcins. Da in den IR-Spektren der Dimeren keine OH-Schwingung vorhanden ist, können (XV), (XVI) und (XVII) ausgeschlossen werden. Die zu den Strukturen (XVIII) und (XIX) führende Dimerisierung kann über die mesomeren Grenzformeln (XIII) des Phenylendioxyls erfolgen.



Eine Entscheidung zwischen (XVIII) und (XIX) gibt ebenfalls das IR-Spektrum. (XVIII) sollte zwei C=O-Frequenzen, eine isolierte und eine konjugierte C=O-Frequenz²³⁻²⁵ und keine Äther-Bande aufweisen. Im IR-Spektrum des Dimeren vom Tetraphenylresorcins erscheint nur eine Ketobande bei 1660 cm^{-1} , die einer konjugierten C=O-Gruppe im Sechsring entspricht. Ordnet man weiterhin die Bande bei 945 cm^{-1} einem cyclischen Äther¹⁸ zu, so ist für (XIX) die Struktur eines cyclischen Chinoläthers wahrscheinlich. Eine cyclischer Chinoläther wurde von Haworth *et al.*¹⁸ bei der Oxidation von 4,6-Di-*t*-butylpyrogallol isoliert.

Die thermische Zersetzung der cyclischen Chinoläther erfolgt dann nach



Das Phenylendioxy (XIII) spaltet CO ab. Aus der roten Schmelze lässt sich das Tetracyclon (XI) UV- und IR-spektroskopisch nachweisen. Über die ESR-spektroskopischen Untersuchungen der bei der Oxidation auftretenden Radikale berichten wir in einer späteren Arbeit.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Koller-Heiztisch-Mikroskop, die Molekulargewichte mit dem Dampfdruck-Osmometer der Fa. Knauer (Berlin) bestimmt. Die IR-Spektren wurden mit dem Perkin-Elmer 337, die UV-Spektren mit dem Cary 14 aufgenommen. Zur Aufnahme der NMR-Spektren diente der Varian HA-100. Die ESR-Spektren wurden mit dem AEG, Typ 12 X registriert. Die für die präparative Darstellung der Ausgangsprodukte benutzte UV-Niederdrucklampe ist eine Eigenkonstruktion. Diese als Tauchlampe konstruierte Niederdrucklampe wurde von der Fa. Grüntzel (Karlsruhe) gebaut. Sie arbeitet mit einer Zündspannung von 2000 Volt, die Brennspannung beträgt 800 Volt. Über einen Streufeldtransformator kann die Leistungsaufnahme zwischen 120 und 250 mA variiert werden.

2,4,5-Triphenyl-6-jodresorcin (V): 5.1 g (15 mMol) 2,4,5-Triphenylresorcin (IV)¹² werden in 100 ml trockenem Dioxan gelöst und mit 2.8 g (17 mMol) JCl versetzt und über Nacht stehen gelassen. Der weisse kristalline Niederschlag wird abgesaugt und mit Äther gewaschen, Schmp. 211° (aus Petroläther 50–70°). Die Schmelze färbt sich rot. Ausbeute: 6.3 g (90% d.Th.) [$C_{24}H_{17}JO_2$ (464.3) Ber: C, 62.08; H, 3.69; O, 6.89; J, 27.33. Gef: C, 62.10; H, 3.76; O, 7.02; J, 27.13%. Mol.-Gew. 468].

Tetraphenylresorcin (VI). Verbindung V (1 g) wird in 800 ml trockenem Benzol gelöst und unter Stickstoff 3 Stdn. mit der Niederdrucktauchlampe bestrahlt. Schon kurz nach Bestrahlungsbeginn färbt sich die benzolische Lösung violett. Das Benzol und ein Teil des abgespaltenen Jods werden im Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand in Benzol an einer Säule aus Kieselgel (0.3–0.5 mm) chromatographiert. Der rote Vorlauf wird abgetrennt und aus der nachfolgenden gelben Zone weisse Kristalle isoliert. Schmp. 251–252° (aus Petroläther 50–70°). Ausbeute: 470 mg (53% d.Th.) [$C_{30}H_{22}O_2$ (414.5) Ber: C, 86.93; H, 5.35; O, 7.72. Gef: C, 86.71; H, 5.18; O, 7.97%]; IR-Spektrum: OH-Absorption bei 3530 cm^{-1} (KBr-Pressling); UV-Spektrum: 243.5 m μ , ϵ 2.95 · 10⁴; 296 m μ (sh), ϵ 4.4 · 10³ (Acetonitril); NMR-Spektrum: Neben den isolierten Linien bei 3.20 und 4.87 τ liegt ein Multiplett bei 2.5 τ und eine scharfe Resonanzlinie bei 2.90 τ (in $CDCl_3$ bei 30° mit TMS als innerer Standard).

2,4,6-Triphenylresorcin (VIII). 1.3 g 2,4,6-Trijodresorcin²⁶ werden in 800 ml trockenem Benzol unter Stickstoff 4 Stdn. mit der Niederdrucktauchlampe bestrahlt. Die Aufarbeitung erfolgt wie bei VI. Das Rohprodukt ist stark mit einem braunen Öl verunreinigt. Da das 2,4,6-Triphenylresorcin in wässrigem Alkali löslich ist, gelingt die Reinigung durch Digerieren mit Kalilauge. Schmp. 163° (aus Petroläther), Lit. 167–168°.¹⁷ Ausbeute 110 mg (12% d.Th.) [$C_{24}H_{18}O_2$ (338.4) Ber: C, 85.18; H, 5.36. Gef: C, 84.78; H, 5.54%].

4,6-Dijodresorcin. Jodiert man 5.5 g (50 mMol) Resorcin, gelöst in 100 ml trockenem Äther mit einer Lösung von 24 g JCl (150 mMol) in 50 ml trockenem Dioxan, so lässt sich aus dem Filtrat des 2,4,6-Trijodresorcins ein weisses Produkt mit Schmp. 144° (aus Benzin 100–140°) isolieren. Lit.: 145°.²⁷ [$C_6H_4J_2O_2$ (360.9) Ber: C, 19.95; H, 1.11; J, 70.30. Gef: C, 19.89; H, 0.95; J, 70.35%. Mol.-Gew. 347].

4,6-Diphenylresorcin. Nach der Photolyse des 4,6-Dijodresorcins in Benzol werden weisse Kristalle, Schmp. 125–126° (aus Petroläther 50–70°) isoliert. Lit.: 130°.²⁸ [$C_{18}H_{14}O_2$ (262.3) Ber: C, 82.42; H, 5.38; O, 12.20. Gef: C, 81.83; H, 5.39; O, 12.78%. Mol.-Gew. 241].

4,6-Dijod-2-phenylresorcin. Verbindung VII¹³ (8.3 g; 45 mMol) gelöst in 15 ml Äther, werden mit 16.2 g (100 mMol) JCl in 20 ml Dioxan versetzt und über Nacht stehen gelassen. Das kristalline Produkt wird abgesaugt, mit Äther gewaschen und aus Petroläther umkristallisiert, Schmp. 133°. Ausbeute: 14.5 g (75% d.Th.). [C₁₂H₈J₂O₂ (438.0) Ber: C, 32.91; H, 1.84; J, 57.95; O, 7.30. Gef: C, 32.66; H, 2.15; J, 57.79; O, 7.15%. Mol.-Gew. 435].

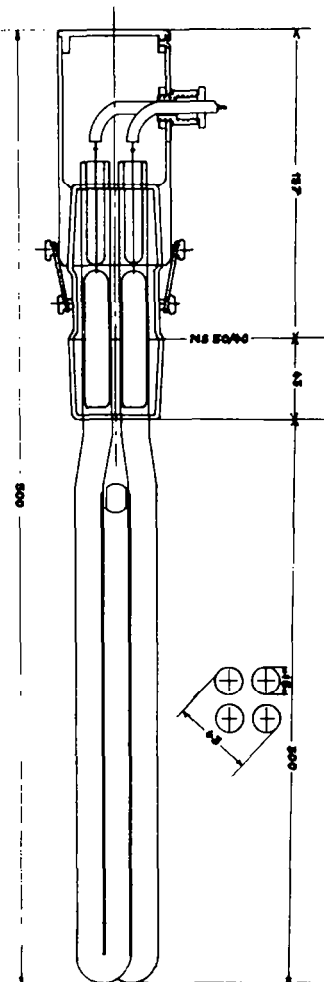


Abb. 1 Niederdrucktauchlampe.

2,4,6-Triphenylresorcin (VIII). 1 g 4,6-Dijod-2-phenylresorcin wird in Benzol mit der Niederdrucktauchlampe 3 Stdn. bestrahlt. Ausbeute an VIII: 280 mg (36% d.Th.).

2,4-Diphenylnaphthoresorcin (X). Verbindung IX²⁹ (6.7 g; 18 mMol) werden in 20 ml H₂SO₄ konz. gegeben und über Nacht stehen gelassen. Die dunkelbraune Lösung wird in 200 ml Wasser gegossen und das ausgefallene Produkt abgesaugt und über P₂O₅ getrocknet. Das trockene Rohprodukt wird aus Benzin (50–70°) umkristallisiert, Schmp. 165°, Lit.: 163–165°. Ausbeute: 1.2 g (21% d.Th.). [C₂₂H₁₆O₂ (312.4) Ber: C, 84.59; H, 5.16; O, 10.24. Gef: C, 84.58; H, 5.21; O, 10.12%. Mol.-Gew. 306].

Oxidation des Tetraphenylresorcins (VI). 4 g (12 mMol) K₃[Fe(CN)₆], 0.6 g KOH in 15 ml Wasser und 80 ml Benzol werden unter Stickstoff bei Zimmergemperatur kräftig gerührt. Innerhalb von 45 Min.

wird eine Lösung von 1 g (2.4 mMol) Tetraphenylresorcin in 150 ml Benzol hinzugetropf. Die Reaktionsmischung färbt sich tief rot. Die nachgeschaltete wässrige PdCl₂-Lösung färbt sich durch ausfallendes Pd schwarz. Nach 3 Stdn. Rührzeit wird die Benzol-Phase mehrmals mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und über eine Säule aus Al₂O₃ (standard. II-III) chromatographiert. Es trennt sich eine schnell wandernde rote von einer gelben Zone. Aus der roten Zone wird XI in schwarz roten Blättchen mit Schmp. 217–218 (aus Petroläther), Lit.: 217–218²⁰ isoliert. Der Mischschmelzpunkt mit einer authentischen Probe ergibt keine Depression. Ausbeute: 440 mg (47% d.Th.). [C₂₉H₂₀O (384.5) Ber.: C, 90.60; H, 5.24; O, 4.16. Gef.: C, 90.20; H, 5.08; O, 4.48%. Mol.-Gew. 381].

	Eigene Messung	Lit. ²⁰
IR-Spektrum: (KBr-Pressling)	C=O-Absorption: 1718 cm ⁻¹	1713 cm ⁻¹
UV-Spektrum: (in Benzol)	508 mμ (ε 1300) 340 mμ (ε 6700)	512 mμ (ε 1320) 342 mμ (ε 6700)
NMR-Spektrum: (in CDCl ₃ bei 30°)	scharfes Singulett bei 2.76 τ 2 Gruppen von Multipletts, zentriert bei 2.81 und 3.04 τ	bei 2.76 τ bei 2.80 und 3.10 τ

Bei der Oxidation mit PbO₂ oder Tetrachlor-*o*-chinon¹⁵ wird das XI in schlechterer Ausbeute gebildet.

Gelbes Produkt. Nach zweimaligem Umkristallisieren aus Äthanol werden weisse Kristalle isoliert, Schmp. 271° zu einer tief roten Schmelze. Ausbeute: 3% d.Th. [C₆₀H₄₀O₄ (824.9) Ber.: C, 87.35; H, 4.89. Gef.: C, 87.10; H, 5.60%. Mol.-Gew. 805]. *IR-Spektrum:* C=O-Absorption: 1660 cm⁻¹, Äther-Absorption: 945 cm⁻¹ (KBr-Pressling).

Oxidation des 2,4-Diphenylnaphthoresorcin (X). 400 mg (1.25 mMol) 2,4-Diphenylnaphthoresorcin, 30 ml Benzol und 15 g (63 mMol) aktives PbO₂³¹ werden 4 Stdn. geschüttelt. Das PbO₂ wird abgesaugt und die benzolische Lösung über eine Säule mit Al₂O₃ (standard. II-III) chromatographiert. Es trennt sich eine schnell wandernde rote Zone von einer gelben Zone. Die aus Petroläther (50–70°) umkristallisierte 1. Fraktion schmilzt bei 149.5°, Lit.: 150–151°.³² Ein Mischschmelzpunkt mit 2,3-Diphenylindanon-(1) zeigt keine Depression. Ausbeute: 29 mg (8% d.Th.). [C₂₁H₁₄O (282.3) Ber.: C, 89.33; H, 5.00; O, 5.67. Gef.: C, 89.21; H, 5.25; O, 5.54%. Mol.-Gew. 284]. *IR-Spektrum:* C=O-Absorption bei 1710 cm⁻¹ (KBr-Pressling); *UV-Spektrum:* 435 mμ, ε 1910 (Benzol); *NMR-Spektrum:* scharfes Singulett bei 2.65 τ und zwei Multipletts bei 2.47 und 2.81 τ (in CDCl₃ mit TMS als innerer Standard bei 30°).

Oxidation des 2,4,6-Triphenylresorcin (VIII). Die Oxidation wird wie die des VI mit einer alkalischen K₃[Fe(CN)₆]-Lösung durchgeführt. Die Reaktionsmischung färbt sich tief grün, beim Erwärmen intensiv rot braun. Die Säulenchromatographie mit CHCl₃ als Laufmittel über standardisiertes Al₂O₃ (Aktivität II-III) ergibt zuerst eine rote und dann eine rotbraune Zone. Aus der roten Zone wird das 2,3,5-Triphenylcyclopentadienon, Schmp. 185–187°, Lit. 183–184³³ (aus Benzol-Petroläther) nach dem Eluieren als das dimere Cyclopentadienon in farblosen Kristallen isoliert.³³ Als Nebenprodukt wird noch eine weisse Substanz, Schmp. 252° (rote Schmelze), ein Dimeres isoliert. [C₄₈H₃₂O₄ (672.6) Ber.: C, 85.69; H, 4.80. Gef.: C, 85.78; H, 4.65%. Mol.-Gew. 671]; *IR-Spektrum:* zwei C=O-Absorptionen: 1712 cm⁻¹ und 1665 cm⁻¹ (KBr-Pressling); Oxidiert man mit PbO₂ in Benzol, so erhält man eine gelbe Verbindung in mässiger Ausbeute, Schmp. 197°. Die Schmelze färbt sich tief rot. [C₄₈H₃₂O₄ (672.6) Ber.: C, 85.69; H, 4.80; O, 9.51. Gef.: C, 85.10; H, 5.30; O, 9.40%. Mol.-Gew. 675]. *IR-Spektrum:* C=O-Absorption: 1665 cm⁻¹, Äther-Absorption: 928 cm⁻¹. (KBr-Pressling).

LITERATUR

- 1 E. Müller, R. Mayer und K. Scheffler, *Z. Naturforsch.* **13b**, 825 (1958).
- 2 K. Dimroth, W. Umbach und K. H. Blöcher, *Angew. Chem.* **75**, 860 (1963).
- 3 N. C. Yang und A. J. Castro, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 6208 (1960).
- 4 E. A. Chandross und R. Kreilick, *Ibid.* **86**, 117 (1964).
- 5 E. A. Chandross, *Ibid.* **86**, 1263 (1964).
- 6 D. Kearns und S. Ehrenson, *Ibid.* **84**, 739 (1962).
- 7 R. Kreilick, *J. Chem. Phys.* **43**, 308 (1965).
- 8 E. Müller und K. Ley, *Chem. Ber.* **87**, 922 (1954).
- 9 K. Dimroth, F. Kalk und G. Neubauer, *Ibid.* **90**, 2058 (1957).

- ¹⁰ D. Schulte-Frohlinde und F. Erhardt, *Liebigs Ann.* **671**, 84 (1964).
- ¹¹ W. Wolf und N. Kharasch, *J. Org. Chem.* **26**, 283 (1961), **30**, 2493 (1965).
- ¹² I. E. El-Kholy, M. M. Mishrikey, F. K. Rafla und G. Soliman, *J. Chem. Soc.* 5153 (1962).
- ¹³ H. Budzikiewicz und W. Metlecisics, *J. Org. Chem.* **24**, 1125 (1959).
- ¹⁴ H. Güsten, G. Kirsch und D. Schulte-Frohlinde, *Angew. Chem.* **79**, 941 (1967).
- ¹⁵ L. Horner und W. Dürckheimer, *Z. Naturforsch.* **14b**, 741 (1959).
- ¹⁶ N. Toshima, I. Moritani und S. Nishida, *Bull. Chem. Soc. Japan* **40**, 1245 (1967).
- ¹⁷ K. Schlömer, Dissertation, Universität Marburg (1959).
- ¹⁸ A. Critchlow, E. Haslam, R. D. Haworth und P. B. Tinker, *Tetrahedron* **23**, 2829 (1967).
- ¹⁹ T. W. Campbell, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 4190 (1951)
- ²⁰ M. A. Ogliaruso, M. G. Romanelli und E. I. Becker, *Chem. Rev.* **65**, 261 (1965).
- ²¹ siehe: F. K. Beilstein *Handbuch Org. Chem.*, Bd. 6, 1072, Suppl. II 1061.
- ²² K. Dimroth und A. Berndt, *Angew. Chem.* **76**, 434 (1964).
- ²³ H. J. Teuber und G. Steinmetz, *Chem. Ber.* **98**, 666 (1965).
- ²⁴ S. G. Levine, *J. Am. Chem. Soc.* **82**, 2556 (1960).
- ²⁵ C. F. H. Allen, T. Davis, D. W. Stewart und J. A. Van Allan, *J. Org. Chem.* **20**, 306 (1955).
- ²⁶ H. Cassebaum, *Die Pharmazie* **15**, 310 (1960).
- ²⁷ B. H. Nicolet und J. R. Samply, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 1796 (1927).
- ²⁸ G. R. Ames und W. Davey, *J. Chem. Soc.* 1794 (1958).
- ²⁹ W. Wislicenus, H. Eichert und M. Marquardt, *Liebigs Ann.* **436**, 88 (1924).
- ³⁰ W. Baker, J. F. W. McOmie, S. D. Parfitt und D. A. M. Watkins, *J. Chem. Soc.* 4026 (1957).
- ³¹ R. Kuhn und J. Hammer, *Chem. Ber.* **83**, 413 (1950).
- ³² R. L. Shriner und H. W. Johnston, *Organ. Synth. Coll. Vol.* **3**, 353 (1962).
- ³³ W. Dilthey und W. Sommer, *J. Prakt. Chem.* **136**, 293 (1933).