

## ACYLIERUNG VON CYCLODODECATRIEN-(1c, 5t, 9t)\*

J. GRAEFE, M. MÜHLSTÄDT und D. M. MÜLLER

Sektion Chemie der Karl-Marx-Universität, Leipzig

(Received in Germany 13 January 1970; Received in the UK for publication 28 January 1970)

**Zusammenfassung**—Die durch Zinkchlorid katalysierte Acylierung (Kondakow-Reaktion) von Cyclo-dodecatrien-(1c,5t,9t) (1) führt zu Gemischen von 1-Acyl-cyclododecatrien-(2,5,9) (3) und 1-Acyl-cyclododecatrien-(1,5,9) (4); bei der Acylierung wird keine transannulare Isomerisierung beobachtet. Die Hydrierung der ungesättigten Ketone 3 und 4 liefert Acyl-cyclododecane (5).

**Abstract**—The zinc chloride-catalysed acylation (Kondakow reaction) of cyclododeca-1c,5t,9t-triene (1) yields mixtures of 1-acyl-cyclododeca-2,5,9-trienes (3), and 1-acyl-cyclododeca-1,5,9-trienes (4); no transannular isomerization is observed during the acylation reaction. Hydrogenation of the unsaturated ketones 3 and 4 readily affords acyl-cyclododecanes (5).

DAS nach Arbeiten von Wilke<sup>1</sup> aus Butadien-(1,3) durch Cyclooligomerisation in Gegenwart von metallorganischen Mischkatalysatoren oder  $\pi$ -Allylkomplexen leicht zugängliche Cyclododecatrien-(1c,5t,9t) (1) hat als Ausgangsprodukt für mannigfaltige Synthesen Bedeutung erlangt. Unseres Wissens wurden jedoch bisher keine Acylierungen dieses Olefins in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren (Kondakow-Reaktion<sup>2</sup>) beschrieben. Wir haben derartige Reaktionen untersucht, da uns zum einen an der selektiven Synthese von Monoacylierungsprodukten des 1 gelegen war und uns zum anderen interessierte, ob bei diesen Umsetzungen transannulare Cyclisierungen eintreten, wie sie z. B. bei Behandlung von 1 mit Mineralsäuren, sauren Ionenaustauschern oder Lewis-Säuren beschrieben worden sind<sup>3–6</sup> oder nach Sacharkin *et al.* auch bei der Addition von Essigsäure sowie Chlorwasserstoff in Gegenwart von Friedel-Crafts-Katalysatoren wie Bortrifluorid-ätherat und Eisen(III)-chlorid erfolgen sollen.<sup>7</sup> Über erste Ergebnisse dieser Versuche soll hier berichtet werden.

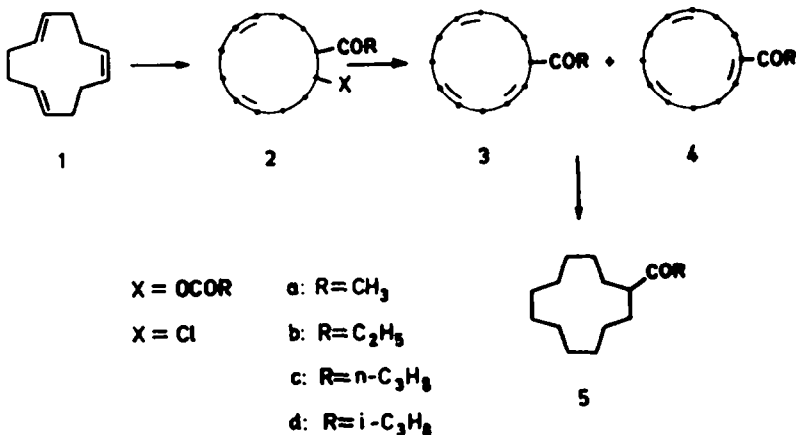
### Ergebnisse

Die Umsetzung von 1 mit niederen Carbonsäureanhydriden und -chloriden ( $C_2$ — $C_4$ ) wurde in Gegenwart von Zinkchlorid durchgeführt. Dabei erwiesen sich die allgemein üblichen Reaktionsbedingungen<sup>2</sup> (grosser Überschuss des Acylierungsmittels, äquimolare Mengen des Friedel-Crafts-Katalysators, Temperaturen von 0–80°) als wenig geeignet; es entstanden vorwiegend harzartige Produkte. Bei der Reaktion von 1 mit Carbonsäureanhydriden im Molverhältnis von 1–2 in Anwesenheit katalytischer Mengen Zinkchlorid (ca. 0.01–0.07 Moläquivalent) konnten bei Temperaturen von 90° jedoch die gewünschten Acyl-cyclododecatriene in Ausbeuten

\* Teilweise entnommen der Diplomarbeit von Detlef M. Müller, Leipzig 1967.

von 20–30% isoliert werden. Bei Anwendung von Carbonsäurechloriden als Acylierungsmittel lagen die Ausbeuten bei 15–20%; daneben wurden hier jeweils beträchtliche Mengen an 1-Chlor-cyclododecadienen-(4,8) (bis zu 25%) und Dichlor-cyclododecenen erhalten, die durch Addition des während der Reaktion gebildeten Chlorwasserstoffs an 1 entstanden sind. Die Acyl-cyclododecatriene wurden destillativ von unumgesetztem 1 und Nebenprodukten abgetrennt. Die gaschromatographische Untersuchung zeigte, dass die so erhaltenen Produkte nicht einheitlich zusammengesetzt sind. Diesen Befund bestätigen auch die IR-Spektren; neben C=O-Valenzschwingungen bei  $1705\text{ cm}^{-1}$ , die  $\beta,\gamma$ -ungesättigten Ketonen (1-Acyl-cyclododecatriene-(2,5,9) (3)) zuzuschreiben sind, weisen diese auch C=O-Valenzschwingungen bei  $1665\text{ cm}^{-1}$  auf, die auf die Anwesenheit von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen (1-Acyl-cyclododecatriene-(1,5,9) (4)) hinweisen. Während deren Anteil in Falle der Acetyl-Verbindungen beträchtlich ist, liegt er bei den dargestellten Propionyl-, n-Butyryl- und i-Butyryl-Verbindungen niedriger. Diese Befunde stimmen mit Ergebnissen von Groves und Jones überein, denen zufolge bei der basenkatalysierten Isomerisierung von 6-Acyl-1-alkyl-cyclohexenen im Gleichgewicht der Anteil von 1-Acyl-2-alkyl-cyclohexenen mit steigender Grösse des Acylrestes abnimmt.<sup>8</sup> Da, wie Untersuchungen über die Acylierung von *cis*- und *trans*-Cyclododecen zeigen, die intermediär entstehenden  $\beta$ -Acyloxy- bzw.  $\beta$ -Chlor-ketone unter den Reaktionsbedingungen zudem unter Bildung von *cis*- und *trans*-Doppelbindungen zerfallen,<sup>9</sup> erhöht sich die Zahl der bei der Acylierung von 1 zu erwartenden Isomeren noch mehr. Von einer präparativen Auftrennung und strukturellen Zuordnung der einzelnen Ketone wurde deshalb abgesehen.

Die bei der Addition von Carbonsäureanhydriden bzw. -chloriden intermediär entstehenden  $\beta$ -Acyloxy- (2, X = OCOR) bzw.  $\beta$ -Chlor-ketone (2, X = Cl) sind im Gegensatz zu gleichartigen Produkten kleinerer Ringsysteme<sup>2,10</sup> relativ stabil. So konnte z. B. aus dem bei Reaktion von 1 mit Zinkchlorid und Acetanhydrid erhaltenen Gemisch 1-Acetyl-2-acetoxy-cyclododecadien-(5,9) (2a, X = OCOCH<sub>3</sub>) isoliert werden. Elementaranalyse und IR-Spektrum (C=O-Valenzschwingungen bei  $1705\text{ cm}^{-1}$  und  $1735\text{ cm}^{-1}$ , C—O-Valenzschwingung bei  $1250\text{ cm}^{-1}$ ) sowie die Bildung eines Gemisches von 3a und 4a bei Behandlung mit äthanolischer Kalilauge und

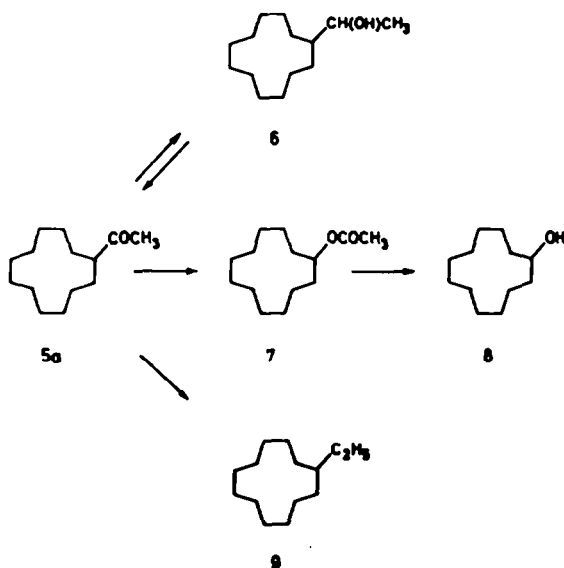


nachfolgender Destillation bzw. bei andauerndem Erhitzen unter Abspaltung von Essigsäure beweisen die Struktur dieser Verbindung, die nach unserer Kenntnis als erstes  $\beta$ -Acetoxy-keton bei der Kondakow-Reaktion isoliert werden konnte.<sup>2</sup> Desweiteren waren sowohl bei der Verwendung von Carbonsäurechloriden als auch bei der von Carbonsäureanhydriden 1-Acyl-2-chlor-cyclododecadiene-(5,9) (2, X = Cl) nachweisbar, aus denen mit äthanolischer Kalilauge unter Abspaltung von Chlorwasserstoff 3 und 4 erhalten werden konnten. Die Bildung von  $\beta$ -Halogenketonen bei Verwendung von Carbonsäureanhydriden lässt sich dabei durch Annahme eines cyclischen Übergangszustandes erklären (vgl.<sup>2</sup> und dort zitierte Arbeiten).

Die Hydrierung von 3 und 4 mit Platinoxid in Methanol unter Normalbedingungen führte unter Aufnahme der für drei Doppelbindungen berechneten Wasserstoffmenge zu nach gaschromatographischer Untersuchung einheitlichen Acyl-cyclododecanen (5). Von gelegentlich durch weitergehende Hydrierung entstandenen Cyclododecyl-alkyl-carbinolen konnten die Ketone 5a–5c als Semicarbazone abgetrennt werden, aus denen sie in üblicher Weise regeneriert werden können. 5a–5c wurden desweiteren als 2,4-Dinitrophenylhydrazone charakterisiert. Von 5d konnten bisher kein kristallines Semicarbazon und auch kein 2,4-Dinitrophenylhydrazon erhalten werden.

Durch Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther oder Tetrahydrofuran konnte 5a in Cyclododecyl-methyl-carbinol (6) umgewandelt werden. Die Oxydation von 6 mit Kaliumdichromat in Schwefelsäure lieferte in glatter Reaktion das Keton 5a wieder zurück.

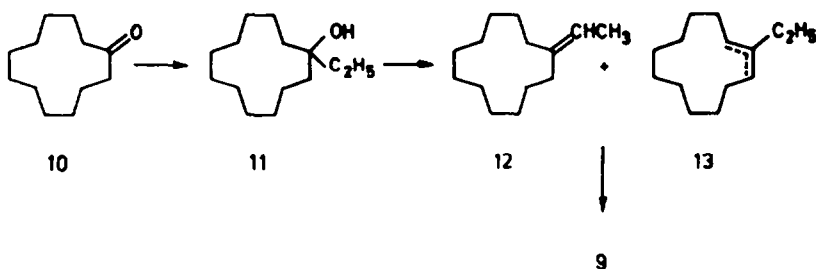
Der Beweis, dass es sich bei dem durch Hydrierung eines Gemisches von 3a und 4a erhaltenen Produkt wirklich um Acetyl-cyclododecan (5a) handelt, konnte auf



zweierlei Weise durch chemische Abwandlung und Vergleich der dabei erhaltenen Verbindungen mit auf unabhängigem Weg dargestellten Präparaten angetreten werden.

(a) Durch Baeyer-Villiger-Oxydation von **5a** mit Pertrifluoressigsäure in Methylencchlorid und nachfolgende Reduktion des gebildeten Esters **7** mit Lithiumaluminiumhydrid in Äther wurde ein Alkohol erhalten, der sich als Cyclododecanol (**8**) erwies.

(b) Die Reduktion von **5a** nach Wolff-Kishner in der Variante von Huang-Minlon führte zu einem nach gaschromatographischer Untersuchung einheitlichen Kohlenwasserstoff, bei dem es sich um Äthyl-cyclododecan (**9**) handelt. **9** konnte auch durch unabhängige Synthese aus Cyclododecanon (**10**) dargestellt werden. Bei Umsetzung von **10** mit Äthylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran und anschließender Hydrolyse wurde 1-Äthyl-cyclododecanol-(1) (**11**) erhalten. Die saure Dehydratisierung



dieses tertiären Alkohols mit Phosphorsäure lieferte ein Gemisch von Äthyliden-cyclododecan (**12**) und den isomeren 1-Äthyl-cyclododecenen-(1) (**13**), das durch katalytische Hydrierung in **9** überführt werden konnte. Der so erhaltene Kohlenwasserstoff und das aus **5a** erhaltene Produkt stimmen in ihren physikalischen Daten und in der gaschromatographischen Retentionszeit überein.

Diese Befunde sprechen eindeutig für die Struktur von **5a** und somit auch von **3a** und **4a** und zeigen, dass bei der Acylierung von **1** mit Carbonsäureanhydriden und -chloriden in Gegenwart von Zinkchlorid keine Veränderungen des Kohlenstoffgerüsts unter Bildung z. B. bicyclischer Verbindungen eingetreten sind.

#### EXPERIMENTELLES

Die Schmelzpunkte wurden mit dem Mikroheiztisch Boetius bestimmt. Die Siedepunkte sind unkorrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Gerät vom Typ UR 10 (VEB Carl Zeiss, Jena).

##### Acyl-cyclododecatriene (Gemische aus **3** und **4**)

Verbindung **1** (162 g; 1 Mol) wurde mit 0,5 Mol Carbonsäureanhydrid bzw. -chlorid in Gegenwart von 5 g wasserfreiem Zinkchlorid 5 Std. bei 90° gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend in der Hitze mit Wasser zersetzt. Nach dem Abkühlen wurde die organische Phase in n-Hexan aufgenommen, nacheinander mit Wasser, wässriger Natriumcarbonat-Lösung und wiederum mit Wasser gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wurden das Lösungsmittel abdestilliert und die entstandenen **3** und **4** durch fraktionierte Vakuumdestillation von unumgesetztem **1** und Nebenprodukten abgetrennt.

**Acetyl-cyclododecatrien (Gemisch aus 3a und 4a)**

Aus Acetanhydrid bzw. Acetylchlorid. Ausbeute: 30·6 g (30%) bzw. 19·4 g (19%). Sdp.<sub>0.33</sub> 93·5–95°;  $n_D^{20}$  1·5130. (Gef: C, 81·99; H, 9·60. C<sub>14</sub>H<sub>20</sub>O erfordert: C, 82·30; H, 9·87%).

**Propionyl-cyclododecatrien (Gemisch aus 3b und 4b)**

Aus Propionsäureanhydrid bzw. Propionylchlorid. Ausbeute: 28·4 g (26%) bzw. 17·5 g (16%). Sdp.<sub>0.1</sub> 105–110°;  $n_D^{20}$  1·5162. (Gef: C, 82·30; H, 9·95. C<sub>15</sub>H<sub>22</sub>O erfordert: C, 82·53; H, 10·16%).

**n-Butyryl-cyclododecatrien (Gemisch aus 3c und 4c)**

Aus n-Buttersäureanhydrid bzw. n-Butyrylchlorid. Ausbeute: 25·6 g (22%) bzw. 18·6 g (16%). Sdp.<sub>0.1</sub> 118–123°;  $n_D^{20}$  1·5159. (Gef: C, 82·31; H, 10·19. C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O erfordert: C, 82·69; H, 10·41%).

**i-Butyryl-cyclododecatrien (Gemisch aus 3d und 4d)**

Aus i-Buttersäureanhydrid bzw. i-Butyrylchlorid. Ausbeute: 23·2 g (20%) bzw. 17·4 g (15%). Sdp.<sub>0.1</sub> 118–123°;  $n_D^{20}$  1·5161. (Gef: C, 82·29; H, 10·35. C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O erfordert: C, 82·69; H, 10·41%).

**1-Acetyl-2-acetoxy-cyclododecadien-(5,9) (2a, X = OCOCH<sub>3</sub>)**

Dieses Produkt konnte bei der Reaktion von 1 mit Acetanhydrid aus dem nach Abtrennung von unumgesetztem 1 sowie von 3a/4a verbleibendem Rückstand destillativ abgetrennt werden. Sdp.<sub>0.2</sub> 132–134°;  $n_D^{20}$  1·5056. (Gef: C, 72·55; H, 9·25. C<sub>16</sub>H<sub>24</sub>O<sub>3</sub> erfordert: C, 72·68; H, 9·16%).

**Acyl-cyclododecan (5)**

Das entsprechende Acyl-cyclododecatrien (3/4; 0·05 Mol) wurde in Gegenwart von Platindioxid in 150 ccm Methanol bei Raumtemperatur und Normaldruck hydriert. Nach üblicher Aufarbeitung wurde 5 erhalten. Wenn durch weitergehende Hydrierung auch Alkohole gebildet worden waren, erfolgte eine Reinigung der Produkte über die Semicarbazone oder durch Chromatographie an Aluminiumoxid (Aktivität I, neutral; Elution mit n-Hexan).

**Acetyl-cyclododecan (5a)**

Aus 3a/4a. Ausbeute: 10·0 g (95%). Schmp. 39·5° (n-Hexan). (Gef: C, 79·66; H, 14·15. C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>O erfordert: C, 79·94; H, 14·35%). 2,4-DNPH: Schmp. 144·5° (Äthanol). (Gef: N, 14·15. C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> erfordert: N, 14·35%). Semicarbazone: Schmp. 203–204° (Äthanol). (Gef: N, 15·43. C<sub>15</sub>H<sub>29</sub>N<sub>3</sub>O erfordert: N, 15·71%).

**Propionyl-cyclododecan (5b)**

Aus 3b/4b. Ausbeute: 10·3 g (92%). Sdp.<sub>0.02</sub> 108–109°;  $n_D^{20}$  1·4918. (Gef: C, 80·50; H, 12·40. C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O erfordert: C, 80·29; H, 12·58%). 2,4-DNPH: Schmp. 108° (Äthanol). (Gef: N, 14·79. C<sub>21</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> erfordert: N, 13·85%). Semicarbazone: Schmp. 171–173° (Äthanol). (Gef: N, 15·71. C<sub>16</sub>H<sub>31</sub>N<sub>3</sub>O erfordert: N, 14·93%).

**n-Butyryl-cyclododecan (5c)**

Aus 3c/4c. Ausbeute: 11·1 g (93%). Sdp.<sub>0.01</sub> 118–120°;  $n_D^{20}$  1·4872. (Gef: C, 80·56; H, 12·39. C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O erfordert: C, 80·56; H, 12·68%). 2,4-DNPH: Schmp. 109–111° (Äthanol). (Gef: N, 13·03. C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> erfordert: N, 13·39%). Semicarbazone: Schmp. 162–163° (Äthanol). (Gef: N, 14·29. C<sub>17</sub>H<sub>33</sub>N<sub>3</sub>O erfordert: N, 14·22%).

**i-Butyryl-cyclododecan (5d)**

Aus 3d/4d. Ausbeute: 10·5 g (88%). Sdp.<sub>0.01</sub> 118–120°;  $n_D^{20}$  1·4927. (Gef: C, 80·24; H, 12·92. C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>O erfordert: C, 80·56; H, 12·68%).

**Cyclododecyl-methyl-carbinol (6)**

Zu 1 g Lithiumaluminiumhydrid in 100 ccm Tetrahydrofuran wurden unter Rühren 5·26 g (0·025 Mol) 5a in 50 ccm Tetrahydrofuran zugegeben. Danach wurde das Reaktionsgemisch 2 Std. unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen wie üblich aufgearbeitet. Ausbeute: 4·76 g (90%). Schmp. 36·5° (n-Hexan): Sdp.<sub>0.07</sub> 103° (Gef: C, 79·18; H, 13·41. C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O erfordert: C, 79·16; H, 13·30%). Phenylurethan: Schmp. 107·5–108° (n-Hexan). (Gef: N, 4·19. C<sub>21</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>2</sub> erfordert: N, 4·24%).  $\alpha$ -Naphthylurethan: Schmp. 99–101° (n-Hexan). (Gef: N, 3·78. C<sub>23</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>2</sub> erfordert: N, 3·66%). Bei der Oxydation von 5·31 g (0·025 Mol) 6 mit 10 g Kaliumdichromat und 5 ccm conc. Schwefelsäure in 50 ccm Wasser (2-stdg. Rühren bei 55°) und üblicher Aufarbeitung wurden 4·95 g (95%) 5a vom Schmp. 39·5° erhalten.

**Baeyer-Villiger-Oxydation von 5a**

Eine Lösung von ca. 0·06 Mol. Pertrifluoressigsäure in 100 ccm Methylenchlorid wurde unter Rühren langsam zu einer Suspension von 10·5 g (0·05 Mol) **5a** und 40 g Dinatriumhydrogenphosphat in 100 ccm Methylenchlorid gegeben. Anschliessend wurde das Gemisch 2 Std. unter Rückfluss erhitzt und dann filtriert. Der Rückstand wurde sorgfältig mit Methylenchlorid gewaschen. Nach Waschen, Trocknen, Abdampfen des Lösungsmittels und Destillation wurden 7·9 g (70%) *Acetoxy-cyclododecan* (**7**) erhalten. Sdp.<sub>11</sub> 141°;  $n_D^{20}$  1·4709. (Lit.<sup>11</sup>: Sdp.<sub>11</sub> 141–142°;  $n_D^{20}$  1·4702).

Eine Lösung von 6·79 g (0·03 Mol) **7** in 15 ccm Äther wurde unter Rühren zu einer Mischung von 1·50 g Lithiumaluminiumhydrid und 50 ccm Äther gegeben und 2 Std. bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zersetzung überschüssigen Lithiumaluminiumhydrids durch Zugabe von Methanol wurde die Reaktionsmischung in eine wässrige Lösung von Ammoniumchlorid gegeben. Nach Extraktion mit Äther wurden bei der anschliessenden Aufarbeitung 4·00 g (72%) *Cyclododecanol* (**8**) erhalten. Schmp. und Misch-Schmp. 80° (n-Hexan). (Lit.<sup>11</sup>: Schmp. 80°).

**Äthyl-cyclododecan (9)**

(a) *Darstellung aus 5a durch Wolff-Kishner-Reduktion*. 5·26 g (0·025 Mol) **5a** wurden mit 3·80 g (0·075 Mol) Hydrazinhydrat und 5·60 g (0·10 Mol) feingepulvertem Kaliumhydroxid in 25 ccm Triglykol 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurden aus dem Gemisch überschüssiges Hydrazinhydrat und entstandenes Wasser abdestilliert. Die Reaktionsmischung wurde dann noch 4 Std. auf 200° erhitzt. Bei der folgenden Aufarbeitung wurden 4·40 g (84%) **9** erhalten. Sdp.<sub>0·12</sub> 75°;  $n_D^{20}$  1·4750. (Gef.: C, 85·56; H, 14·14. C<sub>14</sub>H<sub>28</sub> erfordert: C, 85·63; H, 14·37%).

(b) *Darstellung aus Cyclododecanon (10)*. Zu einer aus 1·60 g (0·07 g-Atom) Magnesium, 7·63 g (0·07 Mol) Äthylbromid und 30 ccm Tetrahydrofuran bereiteten Lösung von Äthylmagnesiumbromid wurde unter Rühren eine Lösung von 9·12 g (0·05 Mol) **10** in 50 ccm Tetrahydrofuran zutropft. Nachdem das Gemisch 4 Std. unter Rückfluss gekocht worden war und sich abgekühlt hatte, wurde eine wässrige Lösung von Ammoniumchlorid hinzugegeben. Das nach Ausäthern, Waschen, Trocknen und Abdampfen des Lösungsmittels erhaltene Gemisch von unumgesetztem **10** und 1-Äthyl-cyclododecanol-(1) (**11**) wurde durch Chromatographie an Aluminiumoxid (Aktivität II, neutral; Elution mit n-Hexan und n-Hexan/Äther) getrennt. So wurden 6·30 g (69%) **11** gewonnen. Schmp. 63–64° (n-Hexan); Sdp.<sub>0·07</sub> 103°. (Gef.: C, 79·24; H, 13·27. C<sub>14</sub>H<sub>28</sub>O erfordert: C, 79·16; H, 13·30%). 5·30 g (0·025 Mol) **11** wurden mit 0·3 ccm 85-proz. Phosphorsäure 2 Std. auf 160° erhitzt. Danach wurde das Reaktionsgemisch in Äther aufgenommen, sorgfältig gewaschen, getrocknet und nach Abdampfen des Äthers im Vakuum destilliert. Es wurden 4·10 g (85%) eines Gemisches der Olefine **12** und **13** erhalten. Sdp.<sub>0·12</sub> 75°;  $n_D^{20}$  1·4867.

Dieses Gemisch wurde in Methanol in Gegenwart von Platindioxid bei Raumtemperatur und Normaldruck hydriert. Dabei wurde in quantitativer Ausbeute **9** erhalten, das mit dem aus **5a** dargestellten Präparat identisch ist.

*Danksagung*—Für die Anfertigung der Mikroanalysen möchten wir Herrn Dipl.-Chem. R. Martin, für die Durchführung gaschromatographischer Untersuchungen Frau Chem.-Ing. D. Vasicek und Herrn Dr. F. J. Strüber sowie für die Aufnahme und Diskussion von IR-Spektren Herrn Dr. R. Borsdorf herzlich danken.

## LITERATUR

- <sup>1</sup> G. Wilke, *Angew. Chem.* **75**, 10 (1963) sowie dort zitierte Arbeiten
- <sup>2</sup> Vgl. C. D. Nenitzescu und A. T. Balaban, in G. Olah, *Friedel-Crafts- and Related Reactions* Bd. III/2, 1036 ff. Interscience, Wiley, New York/London (1963)
- <sup>3</sup> E. T. Niles und H. R. Snyder, *J. Org. Chem.* **26**, 330 (1961)
- <sup>4</sup> Brit. Pat. 930 878; C. 40-2431 (1966)
- <sup>5</sup> W. E. Wellmann, M. C. Brennemann und M. S. Konecky, *J. Org. Chem.* **30**, 1482 (1965)
- <sup>6</sup> US Pat. 3 185 739; *Chem. Abstr.* **63**, 8686 (1965)
- <sup>7</sup> L. I. Sacharkin, W. W. Kornewa und A. W. Jogansen, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **138**, 373 (1961)
- <sup>8</sup> J. K. Groves und N. Jones, *J. Chem. Soc. C* 2898 (1968)
- <sup>9</sup> J. Graefe, unveröffentlichte Versuche
- <sup>10</sup> Über die Stabilität von 1-Acyl-2-chlor-cycloalkanen vgl. R. Braidy, *C. R. Acad. Sci., Paris* **263**, 810 (1966)
- <sup>11</sup> M. Kobelt, P. Barmann, V. Prelog und L. Ruzicka, *Helv. Chim. Acta* **32**, 256 (1949)