

# KNOEVENAGEL KONDENSATIONEN MIT $TiCl_4$ /BASE—IV<sup>1</sup>

## UMSETZUNGEN VON ALDEHYDEN UND KETONEN MIT PHOSPHONOESSIGESTER UND METHYLENDIPHOSPHONSÄUREESTERN

W. LEHNERT\*

Univ. Kinderklinik, 78 Freiburg, Mathildenstr. 1

(Received in Germany 5 April 1973; Received in the UK for publication 11 September 1973)

**Zusammenfassung**—Aliphatische und aromatische Aldehyde und aromatische Ketone lassen sich mit Phosphonoessigestern in Gegenwart von Titan(IV)-chlorid/Base in Tetrahydrofuran (THF) zu den entsprechenden Alkylden- bzw. Arylidenphosphonoessigestern umsetzen. Methylendiphosphonsäureester reagieren unter den selben Bedingungen mit aromatischen und  $\alpha$ -verzweigten aliphatischen Aldehyden in gleicher Weise. Die bisher nur an einem Beispiel bekannten Alkylden- bzw. Arylidenphosphonoessigestern und die bisher unbekannt Alkylden- bzw. Arylidenmethandiphosphonsäureester lassen sich durch katalytische Hydrierung und/oder Reduktion mit Natriumborhydrid nahezu quantitativ in die entsprechenden gesättigten Verbindungen überführen.

**Abstract**—In the presence of titanium tetrachloride and an organic base in tetrahydrofurane, triethyl phosphonoacetic acid undergoes condensation with aliphatic and aromatic aldehydes and aromatic ketones to yield the corresponding triethyl alkydene and aryldene phosphonoacetic acids respectively. Tetraalkyl methylenediphosphonates and aromatic or aliphatic  $\alpha$ -branched aldehydes react under identical conditions in the same way. The largely unknown triethyl alkydene and aryldene phosphonoacetic acids and the new tetraalkyl alkydene and aryldene methanediphosphonic acids are easily hydrogenated either catalytically or by sodium borohydride in ethanol to give the corresponding saturated compounds in nearly quantitative yields.

In letzter Zeit konnten wir zeigen, dass Titan(IV)-chlorid mit einer triären organischen Base in einem Äther ein gutes Kondensationsmittel für Reaktionen vom Knoevenagel-Typ darstellt. Es liessen sich Aldehyde und Ketone mit Malonester und Esteren mit Acet- bzw. Nitroessigestern in guten Ausbeuten in die entsprechenden ungesättigten Verbindungen überführen.

In Fortführung dieser Arbeiten berichten wir hier über Kondensationsreaktionen von Aldehyden und Ketonen mit Phosphonoessigsäuretriäthylester (Tabelle 1) bzw. Methylendiphosphonsäureestern (Tabelle 2) in Gegenwart von Titan(IV)-chlorid/Base bei 0° bzw. Raumtemperatur. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in Tabelle 1 und 2 zusammengefasst.

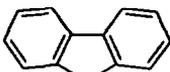
Die aus dem Phosphonoessigestern resultierenden Alkylden- bzw. Arylidenphosphonoessigestern stellen mit Ausnahme der Verbindung 1 gaschromatographisch (4% DC 200/Gaschrom Q, 10% UCC-W-982 (m,v)/Diatoport S und 1% XE 60/Chromosorb G-AW-DMCS) einheitliche Produkte dar. Auch die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren zeigen jeweils nur ein Vinyl-Proton, dessen Signal durch Kopplung mit dem benachbarten Phosphoratom in ein Dublett ( $J_{HP}$  ca 23) aufgespalten ist. Dieser Befund spricht für das Vorliegen der thermodynamisch stabileren Verbindungen, in denen der Phosphorsäurerest und das Vinyl-Proton cis-ständig sind.

Ketone reagieren mit wenigen Ausnahmen nicht (Aceton), ergeben andere Produkte (Cyclohexanon, Norcampher, 1,1-Dichloracetophenon) oder sehr heterogene Gemische (Cyclopentanone, Chloracetone). Hingegen lässt sich das 1,3-Dichloracetone mit Phosphonoessigestern in die entsprechende ungesättigte Verbindung mit allylischem Chlor überführen. Benzophenone und 9-Fluorenone reagieren unter den im experimentellen Teil unter (A) angegebenen Bedingungen nicht. Ersetzt man jedoch die Hälfte der benötigten Menge an Base durch das Carbanion des Phosphonoessigesters, so tritt auch hier glatte Reaktion ein.

Katalytische Hydrierung oder Reduktion der aromatischen Aldehyde resultierenden Verbindungen mit Natriumborhydrid in Alkohol führt (Tabelle 3) quantitativ zu den entsprechenden gesättigten Produkten. Damit eröffnet sich ein bequemer Weg zu reinen, monosubstituierten Phosphonoessigestern, die auf anderem Wege möglicherweise nur schwer oder garnicht zugänglich sind.

Aus der Reihe der Alkylden- und Arylidenphosphonoessigestern war bisher nur die Verbindung 2 bekannt. Pudovik und Lebedeva<sup>3</sup> stellten sie durch Kondensation von Benzaldehyd und Phosphonoessigsäuretriäthylester in Acetanhydrid in mässigen Ausbeuten dar. Patai und Schwartz<sup>2</sup> gelang die Synthese der gleichen Verbindung durch Koeven-

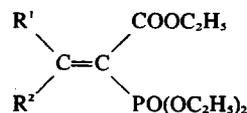
Tabelle 1

$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} + \text{H}_2\text{C} \\ \diagup \\ \text{R}^2 \end{array} \begin{array}{c} \text{COOEt} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{PO(OEt)}_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{C} \\ \diagup \\ \text{R}^2 \end{array} \begin{array}{c} \text{COOEt} \\ \diagdown \\ \text{C} \\ \diagup \\ \text{PO(OEt)}_2 \end{array}$					
R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Zeit(h)/ Temp (°C) (Vorschrift A/B)	Analyse	Kp(°C)/Torr (Fp °C)	Ausb. (%)
<i>n</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	6/0 A	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> P (278·3) Ber: C, 51·79; H, 8·33 Gef: C, 51·55; H, 8·16	106–107/0·1	63
<i>i</i> -C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	H	1·5/0 A	C <sub>12</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> P (278·3) Ber: C, 51·79; H, 8·33 Gef: C, 52·01; H, 8·30	101–102/0·25	85
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H	22/0 A	C <sub>13</sub> H <sub>25</sub> O <sub>3</sub> P (292·3) Ber: C, 53·41; H, 8·62 Gef: C, 53·36; H, 8·39	96–97/0·1	70
CH <sub>3</sub> CH=CH	H	18/0 A	C <sub>12</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> P (276·3) Ber: C, 52·17; H, 7·66 Ber: C, 52·04; H, 7·54	99–102/0·15	55
ClCH <sub>2</sub>		27/22 A	C <sub>11</sub> H <sub>19</sub> Cl <sub>2</sub> O <sub>3</sub> P (333·2) Ber: C, 39·66; H, 5·75; Cl, 21·28 Gef: C, 39·49; H, 5·80; Cl, 20·92	130–131/0·05	58
C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> <sup>2,3</sup>	H	2/0 A	C <sub>15</sub> H <sub>21</sub> O <sub>3</sub> P (312·3) Ber: C, 57·69; H, 6·78 Gef: C, 58·00; H, 6·95	146–147/0·05	94
<i>o</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	4/0 A	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> ClO <sub>3</sub> P (346·8) Ber: C, 51·96; H, 5·81; Cl, 10·22 Gef: C, 51·98; H, 5·78; Cl, 10·10	139/0·15	89
<i>p</i> -Cl—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	5·5/0 A	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> ClO <sub>3</sub> P (346·8) Ber: C, 51·96; H, 5·81; Cl, 10·22 Gef: C, 51·90; H, 5·77; Cl, 10·29	162–163/0·2	86
<i>p</i> -NO <sub>2</sub> —C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	4/0 A	C <sub>15</sub> H <sub>20</sub> NO <sub>3</sub> P (357·3) Ber: C, 50·42; H, 5·64; N, 3·93 Gef: C, 50·20; H, 5·84; N, 4·08	(59–61) (aus Petroläther/ Äther)	96
<i>p</i> -CH <sub>3</sub> —O—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	2/0 A	C <sub>16</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> P (342·3) Ber: C, 56·14; H, 6·77 Gef: C, 56·28; H, 6·92	180–181/0·2	92
<i>p</i> -(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub>	H	4/0 A <sup>a</sup>	C <sub>17</sub> H <sub>26</sub> NO <sub>3</sub> P (355·4) Ber: C, 57·46; H, 7·35; N, 3·94 Gef: C, 57·24; H, 7·20; N, 4·09	(69–72) (aus Petroläther/ Äther)	87
	H	2·5/0 A	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> P (302·3) Ber: C, 51·66; H, 6·34 Gef: C, 51·41; H, 6·46	151–153/0·3	90
	H	5/0 A	C <sub>13</sub> H <sub>10</sub> O <sub>3</sub> PS (318·3) Ber: C, 49·05; H, 6·02 Gef: C, 49·09; H, 6·26	163–164/0·3	94
	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	48/0 B	C <sub>21</sub> H <sub>25</sub> O <sub>3</sub> P (388·4) Ber: C, 64·94; H, 6·48 Gef: C, 64·76; H, 6·52	(61–62) (aus Petroläther/ Äther)	80 <sup>b</sup>
		45/22 B	C <sub>21</sub> H <sub>23</sub> O <sub>3</sub> P (386·4) Ber: C, 65·28; H, 6·00 Gef: C, 65·20; H, 6·09	(87–89) (aus Petroläther/ Äther)	70 <sup>b</sup>

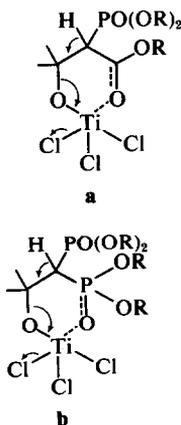
<sup>a</sup> Mit 0·2 Mol Natriumhydroxid in 50 ml Wasser hydrolysiert.

<sup>b</sup> Bezogen auf Carbonylkomponente.

agel-Kondensation. Bei dem Versuch, auch *p*-Nitrobenzaldehyd mit Phosphonoessigester in gleicher Weise umzusetzen, entstand durch eine Horner-Wittig-Olefinierungsreaktion ausschliesslich der *cis-p*-Nitrozimtsäureester. Unter unseren Bedingungen haben wir eine Abspaltung des Phonsäurerestes nie beobachtet.



1 R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>—CH = CH, R<sup>2</sup> = H  
2 R<sup>1</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup> = H



Dieses Verhalten lässt sich gut erklären, wenn man einen cyclischen Übergangszustand (a) annimmt. Sollte der Carbonylsauerstoff vom Phos-

phoratom übernommen werden, müsste vorerst die feste Sauerstoff-Titanbindung gelöst werden.

Methyldiphosphonsäureester lassen sich mit aromatischen Aldehyden ebenfalls sehr glatt umsetzen (Tabelle 2). Die Reaktion dürfte auch hier über einen cyclischen Übergangszustand (b) ablaufen. Aliphatische Aldehyde reagieren erst nach Ersatz der Hälfte der benötigten Base durch das Carbanion des Methyldiphosphonsäureesters, wobei nur in  $\alpha$ -Stellung verzweigte Aldehyde wohl definierte Produkte ergeben. Ketone lassen sich unter unseren Bedingungen mit Methyldiphosphonsäureestern nicht umsetzen.

Die Klasse der Alkylden- bzw. Arylidenmethandiphosphonsäureester ist bisher nicht beschrieben worden. Katalytische Hydrierung oder Reduktion mit Natriumborhydrid in Alkohol führt in quantitativen Ausbeuten zu den entsprechenden monosubstituierten Methyldiphosphonsäureestern (Tabelle 3).

Tabelle 2

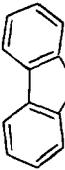
$\begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}=\text{O} + \text{H}_2\text{C} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{R}' \quad \quad \quad \text{PO(OR)}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{PO(OR)}_2 \end{array} \longrightarrow \begin{array}{c} \text{H} \\   \\ \text{C}=\text{C} \\   \quad \quad \quad   \\ \text{R}' \quad \quad \quad \text{PO(OR)}_2 \\ \quad \quad \quad \quad \quad   \\ \quad \quad \quad \quad \quad \text{PO(OR)}_2 \end{array}$					
R	R'	Zeit(h)/ Temp (°C) (Vorschrift A/B)	Analyse	Kp(°C)/Torr (Fp °C)	Ausb. (%)
$C_2H_5$	$i-C_3H_7$	4/22 B <sup>a</sup>	$C_{13}H_{26}O_6P_2$ (342·3) Ber: C, 45·61; H, 8·24 Gef: C, 45·39; H, 8·07	117–119/0·01	50
$C_2H_5$	$CH_3-(CH_2)_2-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}$	21/0 B	$C_{15}H_{32}O_6P_2$ (370·4) Ber: C, 48·64; H, 8·71 Gef: C, 48·31; H, 8·69	112–113/0·05	74
$i-C_3H_7$	$C_6H_5$	20/22 A <sup>b</sup>	$C_{20}H_{34}O_6P_2$ (432·4) Ber: C, 55·55; H, 7·92 Gef: C, 55·17; H, 8·15	150–151/0·05	88
$C_2H_5$	$p\text{-Cl}-C_6H_4$	3·5/22 A	$C_{16}H_{22}ClO_6P_2$ (410·8) Ber: C, 46·78; H, 6·14; Cl, 8·80 Gef: C, 46·87; H, 6·06; Cl, 8·76	176–179/0·05	78
$C_2H_5$	$p\text{-NO}_2-C_6H_4$	20/22 A <sup>c</sup>	$C_{16}H_{23}NO_8P_2$ (421·3) Ber: C, 45·61; H, 5·98; N, 3·33 Gef: C, 45·30; H, 5·89; N, 3·37	185–200/0·05 (62–64) (aus Petroläther/ Äther)	75
$C_2H_5$	$p\text{-CH}_3\text{-O}-C_6H_5$	5/22 A	$C_{17}H_{28}O_7P_2$ (406·4) Ber: C, 50·25; H, 6·95 Gef: C, 50·14; H, 7·07	162–164/0·05	75
$i-C_3H_7$		17/22 A	$C_{18}H_{32}O_7P_2$ (422·4) Ber: C, 51·18; H, 7·64 Gef: C, 50·78; H, 7·43	150–155/0·01 (53–54)	83
$C_2H_5$		4/22 A	$C_{14}H_{24}O_6P_2S$ (382·4) Ber: C, 43·98; H, 6·33 Gef: C, 43·60; H, 6·37	175–180/0·05	70

<sup>a</sup>Der Methyldiphosphonsäuretetraäthylester wurde analog dem—tetraisopropylester<sup>d</sup> dargestellt.

<sup>b</sup>Für die Überlassung einer Probe des Methyldiphosphonsäuretetraisopropylesters danken wir der Firma Procter & Gamble, USA.

<sup>c</sup>Mit Natriumbicarbonat fällt ein in THF unlöslicher Niederschlag, bei dem es sich wahrscheinlich um das Additionsprodukt des Hydrogencarbonatanions an die elektronenarme Doppelbindung handelt. Mit verdünnter Salzsäure wird das Ausgangsolefin zurückgebildet. Ein ähnliches Verhalten Monokohlensäureestern und Xanthogenaten gegenüber haben wir am  $\alpha$ -Nitrozimtsäureäthylester beobachten können.<sup>7</sup>

Tabelle 3

$  \begin{array}{c}  \text{R}^1 \quad \text{R}^2 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{C}=\text{C} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{R}^3 \quad \text{R}^4  \end{array}  \longrightarrow  \begin{array}{c}  \text{R}^1 \quad \text{R}^3 \\  \diagdown \quad \diagup \\  \text{CH}-\text{CH} \\  \diagup \quad \diagdown \\  \text{R}^2 \quad \text{R}^4  \end{array}  $		Zeit (h)	Analyse	Kp(°C)/Torr (Fp °C)	Ausb. (%)	Vorschrift		
$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	H	$\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{P}$ (294.3) Ber: C, 53.05; H, 9.25 Gef: C, 53.20; H, 9.25	20	86-88/0.05	92	C
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{COOC}_2\text{H}_5$ $\text{COOC}_2\text{H}_5$	$\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$ $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_2\text{P}$ (388.4) Ber: C, 64.94; H, 6.49 Gef: C, 65.29; H, 6.62	2 18	136-138/0.05 185-200/0.05 (65-66)	100 98	C, D C
	H	$\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{C}_{13}\text{H}_{20}\text{O}_2\text{P}$ (344.2) Ber: C, 45.35; H, 8.78 Gef: C, 45.58; H, 8.40	20	100-102/0.02	90	C
$\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	H	$\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{C}_{17}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{P}$ (408.4) Ber: C, 50.00; H, 7.40 Gef: C, 49.72; H, 7.31	18 2	165-168/0.2	99 99	C D
$\text{C}_6\text{H}_5$	H	$\text{PO}[\text{OCH}(\text{CH}_3)]_2$	$\text{PO}[\text{OCH}(\text{CH}_3)]_2$	$\text{C}_{16}\text{H}_{27}\text{ClO}_4\text{P}_2$ (412.8) Ber: C, 46.56; H, 6.59; Cl, 8.59 Gef: C, 46.45; H, 6.61; Cl, 8.52	18	165-170/0.4	95	D
$p\text{-CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_5$	H	$\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{O}_4\text{P}_2\text{S}$ (384.4) Ber: C, 43.75; H, 6.82 Gef: C, 43.66; H, 6.87	0.5	156-158/0.05	85	D
$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_5$	H	$\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$		1	156-158/0.4	98	D
	H	$\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	$\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$		3			

Methylendiphosphonate und Derivate haben in den letzten Jahren besonderes klinisches Interesse gefunden, da sie in spezifischer Weise in den Calcium- und Phosphathaushalt einzugreifen vermögen.<sup>4,5</sup>

#### EXPERIMENTELLER TEIL

##### Kondensationen

(A) In 200 ml absol. THF lässt man unter Feuchtigkeitsausschluss und gutem Rühren bei ca 0° 0.1 Mol (11 ml) Titan(IV)-chlorid in 25 ml absol. Tetrachlorkohlenstoff eintropfen. Dazu werden je 0.05 Mol Aldehyd bzw. Keton und Phosphonoessigsäuretriäthylester (11.21 g) bzw. Methylendiphosphonsäuretetraisopropyl- (17.22 g) oder tetraäthylester (14.41 g) hinzugefügt. Unter weiterer Eiskühlung tropft man innerhalb 30–60 Min. 0.2 Mol (22 ml) trockenes N-Methylmorpholin in 35 ml absol. THF hinzu und lässt entweder bei 0° oder Raumtemperatur reagieren. Nach der in Tabelle 1 bzw. 2 angegebenen Zeit hydrolysiert man mit 50 ml Wasser, fügt 50 ml Äther hinzu und arbeitet wie üblich auf (Vergl. Lit. 1). Die Reinigung erfolgt durch Destillation oder Umkristallisieren und gegebenenfalls durch Säulenchromatographie an Kieselgel mit Petroläther/Äther- oder Petroläther/Aceton- Gemischen steigender Polarität.

(B) Man stellt sich, wie unter (A) angegeben, eine Suspension des Titan(IV)-chlorid-THF-Komplexes aus 0.1 Mol (11 ml) Titan(IV)-chlorid unter Verwendung von 100 ml THF her, lässt 0.1 Mol Base (N-Methylmorpholin (11 ml) für die Umsetzung von Benzophenon und 9-Fluorenon mit Phosphonoessigester bzw. Pyridin (8 ml) für die Kondensation von aliphatischen Aldehyden mit Methylendiphosphonsäureestern) gelöst in 20 ml THF eintropfen, fügt 0.05 Mol Carbonylkomponente hinzu und gibt langsam über einen Tropftrichter eine Lösung des Carbanions der Methylenkomponente (dargestellt aus 0.1 Mol Methylenverbindung und 0.1 Mol Natriumhydrid) in 100 ml THF dazu. Es wird wie unter (A) beschrieben weitergearbeitet. Man achte beim Hydrolysieren auf überschüssiges Natriumhydrid.

##### Reduktionen

(C) *Katalytische Hydrierung.* 10 mMol Olefin werden in 30 ml Eisessig mit 200 mg Palladium/Kohle (10%-ig) bei Normaldruck und Raumtemperatur bis zur Aufnahme der

theoretischen Menge Wasserstoff, oft auch über Nacht, hydriert. Die Alkylidenmethandiphosphonsäureester wurden mit Platin/Kohle (10%-ig) hydriert. Nach üblichem Aufarbeiten werden die Produkte durch Umkristallisieren oder Säulenchromatographie (Kieselgel, Petroläther/Aceton) und durch Destillation gereinigt.

(D) 5 mMol Olefin in 80 ml Alkohol versetzt man bei Raumtemperatur mit 5 mMol (190 mg) Natriumborhydrid und rührt. Nach den in Tabelle 3 angegebenen Zeiten wird mit 2 ml Eisessig hydrolysiert, der Ansatz im Vakuum bei ca 30° zur Trockene eingedampft, der Rückstand mit je 30 ml Äther und Wasser aufgenommen und die wässrige Phase mit 20 ml Äther nochmals extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit 20 ml gesätt. Natriumchlorid- und gesätt. Natriumbicarbonatlösung bis zur alkalischen Reaktion und nochmals mit 20 ml gesätt. Natriumchloridlösung ausgeschüttelt und nach dem Trocknen mit Magnesiumsulfat im Vakuum bei 30° zur Trockene eingedampft. Die Reinigung der Produkte erfolgt durch Destillation.

Die Tabellen 1, 2 und 3 fassen die erhaltenen Ergebnisse zusammen. Die Ausbeuten bestimmten wir gaschromatographisch. Die Verbindungen wurden durch Elementaranalyse, IR- und NMR-Spektren charakterisiert.

Prof. Dr. H. Prinzbach, Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg, ermöglichte uns dankenswerterweise die Aufnahme von NMR-Spektren. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup>III. Mitteilung: W. Lehnert, *Tetrahedron* **29**, 635 (1973)
- <sup>2</sup>S. Patai und A. Schwartz, *J. Org. Chem.* **25**, 1232 (1960)
- <sup>3</sup>A. N. Pudovik und N. M. Lebedeva, *Doklady Akad. Nauk SSSR* **90**, 799 (1953); *C.A.* **50**, 2429d (1956)
- <sup>4</sup>M. D. Francis, L. Flora und W. R. King, *Calcified Tissue Res.* **9**, 109 (1972)
- <sup>5</sup>J. J. Reynolds, C. Minkin, D. B. Morgan, D. Spycher und H. Fleisch, *Ibid.* **10**, 302 (1972)
- <sup>6</sup>C. H. Roy (Procter & Gamble Co.), *U.S. Patent* 3.251.907, 17.5.1966; *C.A.* **65**, 3908d (1966)
- <sup>7</sup>W. Lehnert, unveröffentlicht
- <sup>8</sup>G. M. Kosolapoff und J. S. Powell, *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4198 (1950)
- <sup>9</sup>Procter & Gamble Co., *Brit. Patent* 1.026.366, 20.4.1966; *Chem. Abstr.* **65**, 5685c (1966)