

Intramolekulare Michael-Addition der 1-Acyl-1'- -cinnamoylferrocene. I. Herstellung und Nachweis der Isomerie der 2-Aryl-3-phenyl[5]ferrocenophan-1,5-dione

P. ELEČKO

*Institut für organische Chemie der Naturwissenschaftlichen Fakultät
an der Komenský-Universität, Bratislava 1*

Eingegangen am 30. September 1968

In revidierter Form am 20. Dezember 1968

Es wurde festgestellt, daß 1-Acyl-1'-cinnamoylferrocene durch Einwirkung von Kaliumhydroxid oder Aluminiumoxid (pH 6,5—7,5) unter Entstehung von *cis*- resp. *trans*-2,3-disubstituierten [5]Ferrocenophan-1,5-dionen cyclisieren. Die durch Stehenlassen der 1-Acyl-1'-cinnamoylferrocene auf einer Aluminiumoxid-Säule (pH 6,5—7,5) hergestellten Isomeren gehen durch Einwirkung von Kaliumhydroxid in Isomeren über, die direkt durch Einwirken von Kaliumhydroxid auf 1-Acyl-1'-cinnamoylferrocene hergestellt werden. Durch Reduktion der 2,3-disubstituierten [5]Ferrocenophan-1,5-dione mittels LiAlH_4 — AlCl_3 werden 2,3-disubstituierte [5]Ferrocenophane erhalten. Die Entstehung isomerer 2,3-disubstituierter [5]Ferrocenophan-Derivate wurde durch die Analyse der Ultrarotspektren bestätigt.

It has been found that 1-acyl-1'-cinnamoylferrocenes, upon treatment with potassium hydroxide or alumina (pH 6.5—7.5) undergo cyclization to form *cis*- and *trans*-2,3-disubstituted [5]ferrocenophane-1,5-diones. When allowing to stand over alumina column (pH 6.5—7.5), 1-acyl-1'-cinnamoylferrocenes form isomers which upon treatment with potassium hydroxide afford isomers identical with those prepared from 1-acyl-1'-cinnamoylferrocenes with potassium hydroxide directly. LiAlH_4 — AlCl_3 reduction of 2,3-disubstituted [5]ferrocenophane-1,5-diones led to 2,3-disubstituted [5]ferrocenophanes. The formation of isomeric 2,3-disubstituted [5]ferrocenophane derivatives was evidenced by interpretation of infra-red spectra.

In der Literatur [1—5] werden Herstellungsarten der Derivate von [5]Ferrocenophan-1,5-dionen aus 1,1'-Diacylferrocenen und den zugehörigen Aldehyden unter Katalyse von Hydroxid oder Säure angeführt. In unserer vorhergehenden Arbeit [6] vermochten wir nachzuweisen, daß diese Reaktion in zwei Stufen verläuft. In der ersten geht die Aldolkondensation unter Entstehung des 1-Acyl-1'-cinnamoylferrocens vor sich, das sich in der zweiten Stufe durch intramolekulare Michael-Addition zum Derivat des [5]Ferrocenophan-1,5-dions cyclisiert. Unsere Schlußfolgerungen wurden auch durch weitere Autoren bestätigt [7—10].

In der vorliegenden Arbeit beschreiben wir die Herstellung der 1-Acyl-1'-cinnamoylferrocene und deren Cyclisierung durch Einwirkung von Kaliumhydroxid und Aluminiumoxid (pH 6,5—7,5).

Experimenteller Teil

Herstellung der Phenylessigsäuren

Die Phenyl-, *p*-Chlorphenyl-, *p*-Bromphenyl-, *p*-Fluorphenyl-, *m*-Chlorphenyl-, *m*-Bromphenyl-, *m*-Jodphenyl-, *p*-Tolyl- und *m*-Tolylessigsäure haben wir aus den entsprechenden substituierten Benzylbromiden durch Einwirkung von Kaliumcyanid und anschließender Hydrolyse der Nitrile nach [11] hergestellt.

Die *p*-Methoxyphenyl- und *m*-Methoxyphenylessigsäure haben wir aus *p*-Methoxyacetophenon und *m*-Methoxyacetophenon durch die Willgerodt-Reaktion nach [12, 13] hergestellt.

Herstellung der Säurechloride

Die Chloride der Phenylessigsäuren haben wir durch Einwirken von Phosphortrichlorid auf die entsprechenden Säuren gemäß [14] hergestellt.

In einen mit einem Rückflußkühler mit einem Calciumchloridröhrchen versehenen 100 ml Kolben werden 0,01 Mol Säure, 0,01 Mol PCl_3 und 50 ml trockenes Benzol eingebracht. Das Reaktionsgemisch wird 4 Stdn. unterm Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Benzollösung dekantiert und im Vakuum das Lösungsmittel abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird in trockenem Dichlormethan gelöst und für die Acylierung verwendet.

Das Propionylchlorid und Isobutyrylchlorid haben wir durch Einwirkung von Benzoylchlorid auf die Säuren gemäß [15] hergestellt.

Herstellung der 1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocene und der 1-(Alkanoyl)-1'-cinnamoylferrocene

Die Acylierung des Cinnamoylferrocens durch Säurechloride haben wir unter den gleichen Bedingungen durchgeführt. Die Ergebnisse werden in Tabelle 1 angeführt.

In einen mit einem Rührwerk, einem Rückflußkühler mit einem Calciumchloridröhrchen und einem Tropftrichter versehenen 250 ml Kolben werden 1,6 g (0,005 Mol) Cinnamoylferrocen, 1,7 g (0,012 Mol) wasserfreies Aluminiumchlorid und 30 ml trockenes Dichlormethan eingebracht. Der Kolbeninhalt wird mit Wasser gekühlt und unter Rühren wird im Verlauf von 20 Minuten eine Dichlormethanlösung des Säurechlorids (hergestellt aus 0,005 Mol Säure) zugesetzt. Bei der gleichen Temperatur wird noch 4 Stdn. gerührt. Dann wird das Reaktionsgemisch auf Eis ausgegossen und mit Dichlormethan extrahiert. Die Dichlormethanschichten werden vereinigt, mit Wasser durchgewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Sodann wird das Lösungsmittel abdestilliert. Der Destillationsrückstand wird in einem Gemisch von Benzol—Essigsäureäthylester (2%) gelöst und auf einer Silikagelsäule (Silikagel CH, Lachema, Nationalunternehmen, Brno) chromatographiert. Die Dimensionen der Säule: 30 × 2,5 cm. Durch Elution erhält man zunächst nichtreagiertes Cinnamoylferrocen und hernach das Produkt. Aus einem Gemisch von Aceton—Petroläther (75 : 25) wird das Produkt umkristallisiert.

Acylierung des Acryloylferrocens mit Phenylessigsäurechlorid

Die Acylierung haben wir analog wie beim Cinnamoylferrocen vorgenommen. Es wurde auf einer Al_2O_3 -Säule (Brockmann II neutral; pH 6,5—7,5; Reanal) in den Dimensionen 30 × 2,5 cm chromatographiert. Die Elution erfolgte mittels eines Gemisches

Tabelle 1

1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocene und 1-Alkanoyl-1'-cinnamoylferrocene

Nr.	Aryl Alkanoyl	Summenformel	M	Berechnet/gefunden				Aus- beute %	Fp. °C (Kofler)
				% C	% H	% Fe	% Hal.		
1	Phenyl	C ₂₇ H ₂₂ FeO ₂	434,32	74,66	5,10	12,85	—	46,64	150—152
				74,82	4,70	12,95			
2	<i>p</i> -Fluorphenyl	C ₂₇ H ₂₁ FFeO ₂	452,32	71,69	4,67	12,34	—	33,19	154—155
				71,82	4,73	12,27			
3	<i>p</i> -Chlorphenyl	C ₂₇ H ₂₁ ClFeO ₂	468,77	69,18	4,51	11,92	7,56	32,07	143—144,5
				69,0	4,50	11,92	7,54		
4	<i>p</i> -Bromphenyl	C ₂₇ H ₂₁ BrFeO ₂	513,23	63,18	4,12	10,88	15,57	31,25	147—149
				63,29	4,02	10,66	15,27		
5	<i>m</i> -Chlorphenyl	C ₂₇ H ₂₁ ClFeO ₂	468,77	69,18	4,51	11,92	7,56	29,91	129—139,5
				69,20	4,70	11,80	7,59		
6	<i>m</i> -Bromphenyl	C ₂₇ H ₂₁ BrFeO ₂	513,23	63,18	4,12	10,88	15,57	39,06	136,5—138
				62,87	4,24	10,87	15,37		
7	<i>m</i> -Jodphenyl	C ₂₇ H ₂₁ FeIO ₂	560,24	57,88	3,77	9,96	—	35,70	131—132
				57,56	3,61	9,82			
8	<i>p</i> -Tolyl	C ₂₈ H ₂₄ FeO ₂	448,35	75,02	5,39	12,45	—	35,70	169—171
				74,78	5,13	12,27			
9	<i>m</i> -Tolyl	C ₂₈ H ₂₄ FeO ₂	448,35	75,02	5,39	12,45	—	35,71	144—144,5
				74,87	5,25	12,50			
10	<i>p</i> -Methoxyphenyl	C ₂₈ H ₂₄ FeO ₃	464,35	72,42	5,20	12,02	—	32,32	141—143
				72,42	5,31	11,81			
11	<i>m</i> -Methoxyphenyl	C ₂₈ H ₂₄ FeO ₃	464,35	72,42	5,20	12,02	—	34,48	109—110
				72,31	5,27	12,22			
12	Acetyl	C ₂₁ H ₁₈ FeO ₂	358,23	70,41	5,06	15,59		34,5	125—127
				70,32	4,98	15,61			(Kapillare)
13	Propionyl	C ₂₂ H ₂₀ FeO ₂	372,24	70,98	5,41	15,02		26,88	133—135
				70,72	5,50	15,11			
14	Isobutyryl	C ₂₃ H ₂₂ FeO ₂	386,27	71,72	5,73	14,46		36,26	95—96
				71,80	5,62	14,42			

aus Benzol—Essigsäureäthylester (4%). Zunächst wurde das nichtreagierte Acryloylferrocen erhalten und nachher 0,5 g 2-Phenyl[5]ferrocenophan-1,5-dion, was einer Ausbeute von 27,8%, berechnet auf das Ausgangs-Acryloylferrocen, entspricht. Durch Umkristallisieren aus Dioxan haben wir einen Stoff mit Fp. = 243—245°C (Kofler) erhalten.

Für C₂₁H₁₈FeO₂ (358,23) berechnet: 70,41% C, 5,06% H, 15,59% Fe; gefunden: 70,27% C, 4,98% H, 15,64% Fe.

*Herstellung von 2-Aryl-3-phenyl[5]ferrocenophan-1,5-dionen
und 2-Alkyl-3-phenyl[5]ferrocenophan-1,5-dionen*

Cyclisierung der 1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocene auf Al₂O₃

Die Versuche haben wir unter den gleichen Bedingungen vorgenommen. Deren Ergebnisse werden in Tabelle 2 angeführt.

Tabelle 2

2-Aryl-3-phenyl[5]ferrocenophan-1,5-dione, erhalten durch Einwirkung von Al_2O_3 auf 1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocene.

Nr.	Aryl	Summenformel	M	Berechnet/gefunden				Fp. °C (Kofler)
				% C	% H	% Fe	% Hal.	
1	Phenyl	$\text{C}_{27}\text{H}_{22}\text{FeO}_2$	434,32	74,66 74,56	5,10 4,98	12,85 12,90	—	218—219
2	<i>p</i> -Fluorphenyl	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{FFeO}_2$	452,32	71,69 71,72	4,68 4,77	12,34 12,05	—	189—190
3	<i>p</i> -Chlorphenyl	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{ClFeO}_2$	468,77	69,18 68,96	4,51 4,42	11,92 12,00	7,56 7,61	210—212
4	<i>p</i> -Bromphenyl	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{BrFeO}_2$	513,23	63,18 63,25	4,12 4,14	10,88 10,66	15,57 15,42	211—213
5	<i>m</i> -Chlorphenyl	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{ClFeO}_2$	468,77	69,18 69,00	4,51 4,57	11,92 11,93	7,56 7,43	214—215
6	<i>m</i> -Bromphenyl	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{BrFeO}_2$	513,23	63,18 63,10	4,12 4,22	10,88 10,68	15,57 15,44	243—245
7	<i>m</i> -Jodphenyl	$\text{C}_{27}\text{H}_{21}\text{FeIO}_2$	560,24	57,88 58,02	3,77 3,80	9,96 9,72	—	270 zersetzt
8	<i>p</i> -Tolyl	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{FeO}_2$	448,35	75,02 75,25	5,39 5,42	12,45 12,25	—	192—193
9	<i>m</i> -Tolyl	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{FeO}_2$	448,35	75,02 75,23	5,39 5,45	12,45 12,25	—	186—187
10	<i>p</i> -Methoxyphenyl	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{FeO}_3$	464,35	72,42 72,48	5,20 5,15	12,02 11,84	—	200—201
11	<i>m</i> -Methoxyphenyl	$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{FeO}_3$	464,35	72,42 72,37	5,20 5,30	12,02 12,22	—	192—194

1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocen haben wir in einem Gemisch aus Benzol—Essigsäureäthylester (2%) gelöst und auf eine Al_2O_3 -Säule (Brockmann II neutral; pH 6,5—7,5; Reanal) mit den Dimensionen 35×2 cm aufgegossen. Diese Lösung haben wir 12 Stdn. auf der Säule stehengelassen, worauf mit einem Gemisch aus Benzol—Essigsäureäthylester (2%) eluiert wurde. Zunächst erhielten wir das cyclisierte Produkt in nahezu quantitativer Ausbeute und sodann in geringfügiger Menge das unveränderte 1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocen. Das Cyclisat haben wir aus einem Gemisch aus Aceton—Petroläther (90 : 10) umkristallisiert.

Versuch einer Cyclisierung des 1-(p-Bromphenylacetyl)-1'-cinnamoylferrocens auf saurem Al_2O_3

Eine Lösung von 0,1 g 1-(*p*-Bromphenylacetyl)-1'-cinnamoylferrocen in 25 ml eines Gemisches aus Benzol—Essigsäureäthylester (2%) haben wir auf eine Säule aus saurem Al_2O_3 (hergestellt gemäß [23] durch Durchwaschen neutralen Al_2O_3 mit Schwefelsäure) in den Dimensionen 35×2 cm aufgegossen und 12 Stdn. stehengelassen. Sodann haben wir mit einem Gemisch aus Benzol—Essigsäureäthylester (2%) eluiert. Nach 12stündigem Stehenlassen wurde durch die Elution überhaupt keine Zone sichtbar, die dem cyclisierten Produkt entsprochen hätte. Durch weiteres Eluieren und Abdampfen des Lösungsmittels haben wir den unveränderten Ausgangsstoff in quantitativer Ausbeute erhalten.

Cyclisierung von 1-Alkanoyl-1'-cinnamoylferrocenen auf Al₂O₃

Eine Lösung von 1-Acetyl-1'-cinnamoylferrocen, 1-Propionyl-1'-cinnamoylferrocen und 1-Isobutyryl-1'-cinnamoylferrocen im Gemisch von Benzol—Essigsäureäthylester haben wir auf eine Al₂O₃-Säule (Brockmann II neutral; pH 6,5—7,5; Reanal) in den Dimensionen 35 × 2 cm aufgegossen und auf dieser Säule 7, 10, resp. 14 Tage stehengelassen. Durch Eluieren haben wir zunächst das unveränderte 1-Alkanoyl-1'-cinnamoylferrocen und nachfolgend das cyclisierte Produkt erhalten. Dieses Produkt haben wir aus trockenem Äthylalkohol umkristallisiert. Die Ergebnisse werden in Tabelle 3 angeführt.

Tabelle 3

2-Alkyl-3-phenyl[5]ferrocenophan-1,5-dione, erhalten durch Einwirkung von Al₂O₃
auf 1-Alkanoyl-1'-cinnamoylferrocene

Nr.	Alkyl	Summenformel	M	Berechnet/gefunden			Tage*	Aus- beute %	Fp. °C (Kofler)
				% C	% H	% Fe			
1	—	C ₂₁ H ₁₈ FeO ₂	358,23	70,41 70,20	5,06 4,91	15,59 15,62	7	25,7	295—296 (Kapillare)
2	Methyl	C ₂₂ H ₂₀ FeO ₂	372,24	70,98 70,78	5,41 5,37	15,02 15,09	10	33,40	220—221 (Kapillare)
3	Dimethyl	C ₂₃ H ₂₂ FeO ₂	386,27	71,72 71,60	5,73 5,62	14,46 14,49	14	11,50	222—223 (Kapillare)

* Dauer des Stehenlassens auf der Säule.

*Cyclisierung von 1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocenen durch Einwirkung
von KOH*

Sämtliche Versuche haben wir in der gleichen Weise vorgenommen. Deren Ergebnisse führen wir in Tabelle 4 an.

In einen mit einem Rückflußkühler versehenen 100 ml Kolben haben wir 0,001 Mol 1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocen, 0,3 g (0,005 Mol) KOH und 35 ml 96%igen Äthylalkohol eingebracht. Der Kolbeninhalt wurde 1/2 Std. unterm Rückfluß erhitzt. Sogleich zu Beginn des Erhitzens setzte das Ausscheiden eines gelben Niederschlags ein, der nach dem Abkühlen abfiltriert und mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion durchgewaschen wurde. Die Ausbeute des Produktes war quantitativ.

*Einflußnahme des KOH auf die durch Stehenlassen
der 1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocene auf einer Al₂O₃-Säule erhaltenen Cyclisate*

Sämtliche Versuche haben wir in der gleichen Weise vorgenommen, u. zw. so, daß wir 0,001 Mol des Cyclisats und 0,3 g (0,005 Mol) KOH in 35 ml 96%igen Äthylalkohol unterm Rückfluß erhitzt haben. Den ausgeschiedenen Niederschlag haben wir abfiltriert und mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion durchgewaschen. Es wurde eine quantitative Ausbeute des Produktes erhalten.

Die auf diese Weise erhaltenen Produkte sind mit jenen Produkten identisch, die durch Einwirkung von KOH auf 1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocene erhalten werden. Angaben darüber sind in Tabelle 4 ersichtlich.

Tabelle 4

2-Aryl-3-phenyl[5]ferrocenophan-1,5-dione, erhalten durch Einwirkung von KOH auf 1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocene

Nr.	Aryl	Summenformel	M	Berechnet/gefunden		Fp. °C (Kofler)
				% Fe	% Hal.	
1	Phenyl	C ₂₇ H ₂₂ FeO ₂	434,32	12,85 13,03	—	bis 360 schmilzt nicht
2	p-Fluorphenyl	C ₂₇ H ₂₁ FFeO ₂	452,32	12,34 12,44	—	—
3	p-Chlorphenyl	C ₂₇ H ₂₁ ClFeO ₂	468,77	11,92 12,03	7,56 7,54	—
4	p-Bromphenyl	C ₂₇ H ₂₁ BrFeO ₂	513,23	10,88 10,65	15,57 15,30	—
5	m-Chlorphenyl	C ₂₇ H ₂₁ ClFeO ₂	468,77	11,92 11,82	7,56 7,29	—
6	m-Bromphenyl	C ₂₇ H ₂₁ BrFeO ₂	513,23	10,88 10,95	15,57 15,30	—
7	m-Jodphenyl	C ₂₇ H ₂₁ FeIO ₂	560,24	9,96 9,68	—	—
8	p-Tolyl	C ₂₈ H ₂₄ FeO ₂	448,35	12,45 12,28	—	—
9	m-Tolyl	C ₂₈ H ₂₄ FeO ₂	448,35	12,45 12,30	—	— 293—295
10	p-Methoxyphenyl	C ₂₈ H ₂₄ FeO ₃	464,35	12,02 11,95	—	—
11	m-Methoxyphenyl	C ₂₈ H ₂₄ FeO ₃	464,35	12,02 11,90	—	300—302

Cyclisierung der 1-Alkanoyl-1'-cinnamoylferrocene durch Einwirkung von KOH

1. In einen mit einem Rückflußkühler versehenen 100 ml Kolben werden 0,35 g (0,001 Mol) 1-Acetyl-1'-cinnamoylferrocen, 0,3 g (0,005 Mol) KOH und 36 ml 96%iger Äthylalkohol eingebracht, worauf das Reaktionsgemisch 1 Std. unterm Rückfluß erhitzt wird. Die ausgeschiedenen gelben Kriställchen werden abfiltriert und mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion durchgewaschen. Man erhält 0,3 g des Produktes, was eine Ausbeute von 85,7%, berechnet auf das Ausgangs-1-Acetyl-1'-cinnamoylferrocen darstellt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man ein Produkt mit Fp. = 295—296°C (Kofler).

Für C₂₁H₁₈FeO₂ (358,23) berechnet: 70,41% C, 5,06% H, 15,59% Fe; gefunden: 70,31% C, 5,16% H, 15,36% Fe.

2. In einen mit einem Rückflußkühler versehenen 100 ml Kolben werden 0,37 g (0,001 Mol) 1-Propionyl-1'-cinnamoylferrocen, 0,3 g (0,005 Mol) KOH und 30 ml 96%iger Äthylalkohol eingebracht, worauf das Reaktionsgemisch 1 Std. unterm Rückfluß erhitzt wird. Die ausgeschiedenen gelben Kriställchen werden abfiltriert und mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion durchgewaschen. Man erhält 0,25 g des Produktes, was eine Ausbeute von 67,5%, berechnet auf das Ausgangs-1-Propionyl-1'-cinnamoylferrocen, darstellt. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man ein Produkt mit Fp. = 293—293,5°C (Kofler).

Für C₂₂H₂₀FeO₂ (372,24) berechnet: 70,98% C, 5,41% H, 15,02% Fe; gefunden: 70,69% C, 5,32% H, 15,07% Fe.

3. In einen mit einem Rückflußkühler versehenen 100 ml Kolben werden 0,38 g (0,001 Mol) 1-Isobutyryl-1'-cinnamoylferrocen, 0,3 g (0,005 Mol) KOH und 30 ml 96%iger Äthylalkohol eingebracht. Daran schließt sich ein 2stündiges Erhitzen unterm Rückfluß. Nach dem Abkühlen wird das Reaktionsgemisch in 250 ml Wasser gegossen und mit Äther extrahiert. Der Ätherextrakt wird mit Wasser durchgewaschen und mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Schließlich wird das Lösungsmittel abdestilliert. Durch Chromatographieren auf einer Aluminiumoxid-Schicht kann nur der Ausgangsstoff festgestellt werden.

*Einwirkung von KOH auf das durch Stehenlassen
des 1-Propionyl-1'-cinnamoylferrocens auf einer Al₂O₃-Säule erhaltene Cyclisat*

Versuch A

In einen mit einem Rückflußkühler versehenen 100 ml Kolben werden 0,37 g (0,001 Mol) des Cyclisats, das durch Stehenlassen von 1-Propionyl-1'-cinnamoylferrocen auf einer Al₂O₃-Säule erhalten wurde, ferner 0,3 g (0,005 Mol) KOH und 30 ml 96%iger Äthylalkohol eingebracht. Hierauf wird 1 Std. unterm Rückfluß erhitzt, worauf die abgeschiedenen gelben Kriställchen abfiltriert und mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion durchgewaschen werden. Man erhält 0,25 g des Produktes, was eine Ausbeute von 67,5% ausmacht. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man einen Stoff mit Fp. = 293–293,5°C (Kofler).

Für C₂₂H₂₀FeO₂ (372,24) berechnet: 70,98% C, 5,41% H, 15,02% Fe; gefunden: 70,65% C, 5,29% H, 15,09% Fe.

Versuch B

In einen mit einem Rückflußkühler versehenen 250 ml Kolben werden 0,37 g (0,001 Mol) 1-Propionyl-1'-cinnamoylferrocen und 70 ml getrockneten Äthylalkohols eingebracht. Der Kolbeninhalt wird unterm Rückfluß erhitzt und während 15 Minuten werden 0,3 g (0,005 Mol) KOH, gelöst in 30 ml getrockneten Äthylalkohols, zugesetzt. Hierauf wird noch weitere 45 Minuten unterm Rückfluß erhitzt. Anschließend daran werden 200 ml Wasser zugesetzt, die Ausfällung wird abfiltriert und mit Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion durchgewaschen. Man erhält 0,3 g des Produktes. Durch Umkristallisieren aus Alkohol erhält man ein Produkt mit Fp. = 213–216°C (Kofler). Durch Chromatographieren auf einer Al₂O₃-Schicht wurde festgestellt, daß es sich um ein Gemisch von Cyclisaten handelt, das man durch Cyclisieren von 1-Propionyl-1'-cinnamoylferrocen auf Al₂O₃ und durch Cyclisieren von 1-Propionyl-1'-cinnamoylferrocen durch Einwirkung von KOH in Alkohol erhält.

Falls man auf dieses Gemisch mit Kaliumhydroxid, gelöst in 96%igem Alkohol, unter den in Versuch A angeführten Bedingungen einwirkt, so erhält man ein Produkt mit Fp. = 293–293,5°C (Kofler).

Reduktion der aus 1-Propionyl-1'-cinnamoylferrocen erhaltenen Cyclisate

Die Reduktion haben wir durch Einwirkung von LiAlH₄–AlCl₃ gemäß [16] durchgeführt.

Versuch A

Reduktion des durch Stehenlassen von 1-Propionyl-1'-cinnamoylferrocen auf Al₂O₃ erhaltenen Cyclisats.

In einen mit einem Rührwerk und einem Rückflußkühler mit einem Calciumchlorid-röhrchen versehenen 200 ml Dreihalskolben werden 0,07 g (0,002 Mol) Lithiumalanat in 10 ml absolutem trockenem Tetrahydrofuran eingebracht. Unter Rühren bei Laboratoriumstemperatur werden während 15 Minuten 0,19 g (0,003 Mol) wasserfreies Aluminiumchlorid, gelöst in 15 ml absolutem trockenem Tetrahydrofuran, zugesetzt. Nach weiterem einviertelstündigem Rühren werden im Verlauf 1/2 Std. 0,37 g (0,001 Mol) des Diketons in 30 ml absoluten trockenem Tetrahydrofurans hinzugefügt. Dieses Reaktionsgemisch wird unterm Rückfluß noch 31/2 Stdn. gerührt. Nach dem Abkühlen wird feuchter Äther zugesetzt und das Reaktionsgemisch auf Eis ausgegossen. Die Ätherschicht wird abgetrennt, die Wasserschicht wird mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherlösungen werden mit Wasser durchgewaschen und sodann mit wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird abdestilliert. Der feste Rückstand wird in Benzol gelöst und auf einer Al_2O_3 -Säule (Brockmann II neutral; pH 6,5–7,5; Reanal) in den Dimensionen 25×2 cm chromatographiert. Die Elution erfolgt mit Benzol, und nach dem Abdestillieren des Benzols erhält man 0,30 g des Produktes (d. i. 88% Ausbeute in bezug auf das Ausgangscyclusat). Durch Umkristallisieren aus Petroläther erhält man einen Stoff mit Fp. = 113–115°C (Kofler).

Für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Fe}$ (344,27) berechnet: 76,73% C, 7,02% H, 16,26% Fe; gefunden: 76,71% C, 7,15% H, 16,21% Fe.

Versuch B

Reduktion des aus 1-Propionyl-1'-cinnamoylferrocen durch Einwirkung von KOH erhaltenen Cyclisats.

Die Reduktion haben wir wie in Versuch A durchgeführt. Man erhält 0,3 g des Produktes, gleichbedeutend mit einer Ausbeute von 88% in bezug auf das Ausgangscyclusat. Durch Umkristallisieren aus Petroläther erhält man einen Stoff mit Fp. = 102–104°C (Kofler).

Für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Fe}$ (344,27) berechnet: 76,73% C, 7,02% H, 16,26% Fe; gefunden: 76,70% C, 7,09% H, 16,02% Fe.

Versuch C

Reduktion des Cyclisats, erhalten durch Einwirkung von KOH auf jenes Cyclisat, das aus 1-Propionyl-1'-cinnamoylferrocen auf einer Al_2O_3 -Säule entstanden ist.

Die Reduktion haben wir wie in Versuch A durchgeführt. Man erhält 0,3 g des Produktes, gleichbedeutend mit einer Ausbeute von 88% in bezug auf das Ausgangscyclusat. Durch Umkristallisieren aus Petroläther erhält man einen Stoff mit Fp. = 102–104°C (Kofler).

Für $\text{C}_{22}\text{H}_{24}\text{Fe}$ (344,27) berechnet: 76,73% C, 7,02% H, 16,26% Fe; gefunden: 76,69% C, 7,00% H, 16,15% Fe.

Spektromessungen

Die Ultrarotspektren der Stoffe A, B, C, D_1 , D_2 , E_1 und E_2 wurden auf einem Prismen-Ultrarotspektrophotometer UR-20 der Fa. Zeiss im Bereich $700-4000\text{ cm}^{-1}$ unter Benutzung der NaCl- und LiF-Optik gemessen. Die Wellenzahlskala des Photometers wurde nach dem Standardspektrum des Polystyrols kalibriert. Die Spektren der Stoffe A, B, D_1 und D_2 wurden in einer Chloroformlösung mit einer Konzentration von 0,05 Mol/l bei einer Schichtdicke von 0,05 cm gemessen. Die Spektren der Stoffe C, E_1 und E_2 wurden in einer Kohlenstofftetrachloridlösung mit einer Konzentration von

0,5 Mol/l bei einer Schichtendicke von 0,01 cm gemessen. Die Spektren der benutzten Lösungsmittel wurden durch die gleiche Dicke der absorbierenden Schicht desselben Lösungsmittels kompensiert.

Ergebnisse und Diskussion

In einer unserer Arbeiten [1] haben wir uns mit der Reaktion des Benzaldehyds mit 1,1'-Diacetylferrocen unter Katalyse des Natriumhydroxids beschäftigt. Dabei gelangten wir zur Schlußfolgerung, daß das Reaktionsprodukt das 3-Phenyl[5]-ferrocenophan-1,5-dion ist. Dessen Entstehung haben wir in der Weise erklärt, daß es in der ersten Stufe zu einer Aldolkondensation unter Entstehung des 1-Acetyl-1'-cinnamoylferrocens als Zwi chenprodukt kommt. Dieses cyclisiert in der weiteren Stufe, es wird also eine intramolekulare Michael-Reaktion durchlaufen.

Schlögl [7] und später auch Watts und Barr [10] bestätigten die von uns angenommene Struktur dadurch, daß sie durch Reduktion mit $\text{LiAlH}_4 - \text{AlCl}_3$ das 3-Phenyl[5]ferrocenophan erhielten.

In einer unserer Arbeiten [6] fanden wir abermals unsere Annahmen bestätigt. Aus 1-Acetyl-1'-acryloylferrocen haben wir durch die Michael-Addition das [5]Ferrocenophan-1,5-dion hergestellt, das mit jenem Stoff identisch ist, den wir aus 1,1'-Diacetylferrocen und Formaldehyd unter den obenerwähnten Bedingungen [2] hergestellt haben. Durch Reduktion des [5]Ferrocenophan-1,5-dions mit $\text{LiAlH}_4 - \text{AlCl}_3$ erhielten wir das [5]Ferrocenophan, das ursprünglich von Lüttringhaus und Kullick [8, 9] hergestellt wurde.

Ziel dieser Arbeit war das Studium des Cyclisierens der 1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocene.

Die Ausgangs-1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocene haben wir durch Friedel—Crafts-Acylierung des Cinnamoylferrocens durch Arylessigsäurechloride unter Katalyse von Aluminiumchlorid hergestellt. Die Säurechloride wurden stets knapp vor der Acylierung hergestellt. Die Acylierung verläuft stets ausschließlich am nicht-substituierten Cyclopentadienring des Ferrocens, was vom Gesichtspunkt des Desaktivierungseinflusses der Cinnamoylgruppe auf den substituierten Cyclopentadienring verständlich ist.

Nach der Acylierung haben wir chromatographisch das nichtreagierte Cinnamoylferrocen vom Acylierungsprodukt abgetrennt. Die Stoffe, die wir chromatographisch auf Silikagel (Silikagel CH, Nationalunternehmen Lachema, Brno) isoliert haben, unterschieden sich von jenen Stoffen, die wir durch Chromatographie nach längerem Stehenlassen auf einer Aluminiumoxidsäule (Brockmann II neutral; pH 6,5—7,5; Reanal) isoliert haben. Auf Grund der Elementaranalyse haben wir festgestellt, daß diese Stoffe die gleiche Zusammensetzung aufweisen. Im Hinblick darauf ist es offenkundig, daß die bei der Acylierung entstehenden Stoffe auf der Aluminiumoxidsäule reagieren. Wir haben festgestellt, daß die Stoffe, die wir durch Chromatographie auf Silikagel isoliert haben, durch 12stündiges Stehenlassen auf einer Aluminiumoxidsäule nahezu völlig in Stoffe übergehen, die ursprünglich auf der Aluminiumoxidsäule isoliert wurden.

Zur Feststellung des Einflusses der Alkalität des benutzten Aluminiumoxids auf die Umwandlung der 1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocene verwendeten wir bei 1-(*p*-Bromphenylacetyl)-1'-cinnamoylferrocen ein Aluminiumoxid, das wir durch Durchwaschen mit Schwefelsäure behandelt haben. Dabei haben wir festgestellt,

daß es in einem solchen Falle nach 12 Std. überhaupt zu keiner Umwandlung kommt. Daraus geht hervor, daß die schwache Alkalität des benutzten Aluminiumoxids (pH 6,5—7,5) bei dieser Umwandlung eine entscheidende Rolle spielt.

Davon ausgehend haben wir angenommen, daß die nach der einen und nach der anderen Art isolierten Stoffe die folgenden sein können:

1. 1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocen und das Cyclisat, das durch die Michael-Addition dessen Enolform entstehen würde, wie dies *Mashburn* [17] vorgeschlagen hat;

2. 1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocen und das entsprechend substituierte [5]-Ferrocenophan-1,5-dion, das durch die Michael-Addition entstehen würde, wie wir dies in unserer Arbeit [1] vorgeschlagen haben.

Zum Beweis dafür, daß der durch Stehenlassen des acylierten Cinnamoylferrocens auf Aluminiumoxid (Brockmann II neutral; pH 6,5—7,5; Reanal) entstandene Stoff nicht die von *Mashburn* [17] vorgeschlagene Struktur aufweist, haben wir uns die Reduktion mit $\text{LiAlH}_4\text{—AlCl}_3$ zunutze gemacht. Auf Grund der Elementaranalyse und der Analyse der Ultrarotspektren vermochten wir den Nachweis zu erbringen, daß es sich um das 2,3-disubstituierte [5]Ferrocenophan-1,5-dion handelt.

Bei der Cyclisierung der 1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocene haben wir als Base Kaliumhydroxid verwendet und die Reaktion im Medium 96%igen Äthylalkohols durchgeführt. Der Reaktionsverlauf zeichnete sich durch ein rasches Ausfallen des Cyclisats aus. Da die Michael-Addition eine reversible Reaktion ist, wirkt dieser Faktor auf das Gleichgewicht der Reaktion, die nach rechts zu rückt, günstig ein. Jener Stoff, der durch Einwirkung von Kaliumhydroxid auf 1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocen entstanden ist, unterscheidet sich von dem aus dem gleichen 1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocen durch Stehenlassen auf Aluminiumoxid entstandenen Stoff durch das Aussehen, den Schmelzpunkt und durch eine niedrige Löslichkeit. Auch in diesem Falle haben wir auf Grund der Analyse der Ultrarotspektren nachweisen können, daß es sich um das entsprechend substituierte [5]Ferrocenophan-1,5-dion handelt.

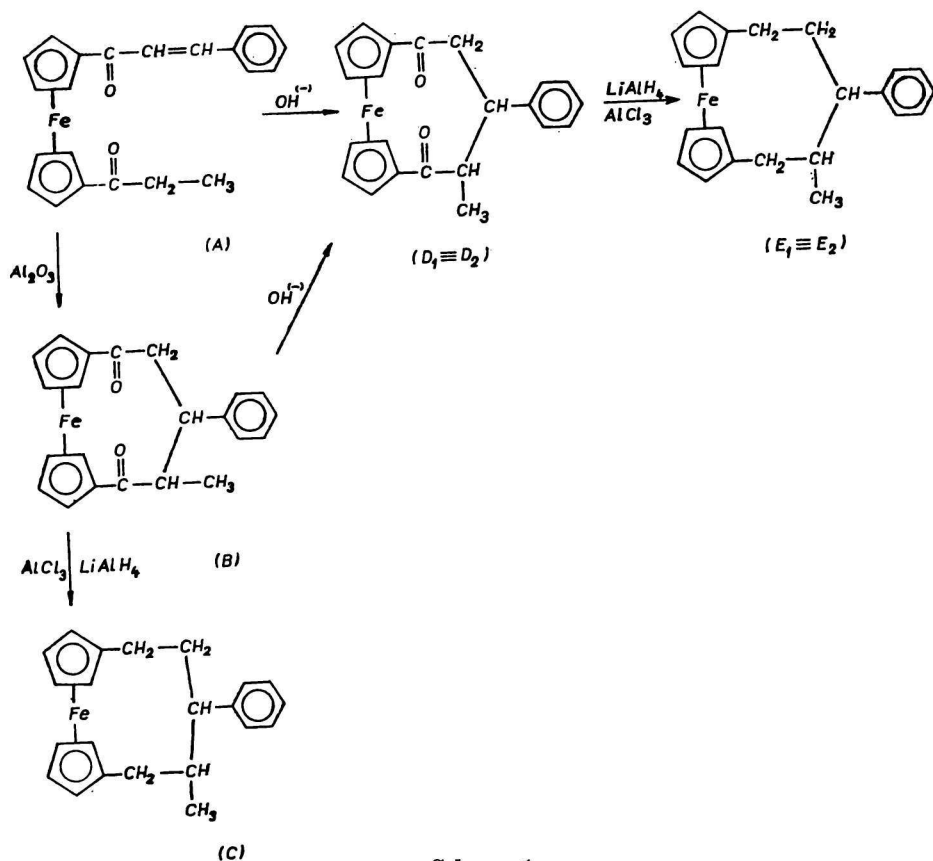
Durch Einwirkung von Kaliumhydroxid im Medium von 96%igem Äthylalkohol auf die durch Stehenlassen auf Aluminiumoxid entstehenden Cyclisate haben wir festgestellt, daß Stoffe entstehen, die mit jenen identisch sind, die bei Einwirkung von Kaliumhydroxid in 96%igem Äthylalkohol auf 1-(Arylacetyl)-1'-cinnamoylferrocene entstehen, wofür durch die Analyse der Ultrarotspektren der auf diese Weise erhaltenen Produkte die Bestätigung erbracht wurde.

Wir nehmen an, daß die durch Einwirkung von Aluminiumoxid (Brockmann II neutral; pH 6,5—7,5; Reanal) und Kaliumhydroxid erhaltenen Produkte die *cis*- und *trans*-Isomeren des 2,3-disubstituierten [5]Ferrocenophan-1,5-dions sind.

In der Literatur werden Fälle des Zerfalls der durch die Michael-Addition entstehenden Addukte beschrieben [18—21]. Bei der Einwirkung von Kaliumhydroxid in Alkohol auf das auf einer Aluminiumoxidsäule (Brockmann II neutral; pH 6,5 bis 7,5; Reanal) erhaltene Addukt, das gut löslich ist, kommt es wahrscheinlich zu dessen Zerfall und es entsteht ein Isomer, das unlöslich ist und aus der Lösung ausgeschieden wird.

In Anbetracht der besseren Löslichkeit der Ausgangsstoffe und auch der übrigen Produkte in den für die Messung der Ultrarotspektren geeigneten Lösungsmitteln, ebenso im Hinblick auf die definierten Schmelzpunkte der durch Einwirkung von Kaliumhydroxid entstehenden Cyclisate, haben wir das 1-Propionyl-1'-cinnamoylferrocen als Modellstoff gewählt. Damit haben wir sämtliche Reaktionen (Schema 1)

durchgeführt und durch die Analyse der Ultrarotspektren unsere Annahmen bestätigt, daß der aus 1-Propionyl-1'-cinnamoylferrocen auf Aluminiumoxid (*B*), und jener durch Einwirkung von Kaliumhydroxid (*D*₁) entstehende Stoff die *cis*- und *trans*-Isomeren des 2,3-disubstituierten [5]Ferrocenophan-1,5-dions sind, und daß die aus ihnen durch Reduktion mit LiAlH₄-AlCl₃ erhaltenen Produkte die *cis*- und *trans*-Isomeren der 2,3-disubstituierten [5]Ferrocenophane darstellen. Ebenso besteht die Tatsache, daß jene Stoffe, die einerseits durch Einwirkung von Kaliumhydroxid auf jenen Stoff, der durch Stehenlassen von 1-Propionyl-1'-cinnamoylferrocen auf Aluminiumoxid (*D*₂), und andererseits durch Einwirkung von Kaliumhydroxid auf 1-Propionyl-1'-cinnamoylferrocen (*D*₁) erhalten werden, identisch sind, und daß gleichfalls die aus ihnen durch Reduktion erhaltenen Produkte *E*₁ und *E*₂ identisch sind.



Schema 1

Wenn man 1-Propionyl-1'-cinnamoylferrocen in der dreifachen Menge trockenen Äthylalkohols cyclisierte, dann schied sich nicht wie üblich das Cyclisat im Verlaufe des Erhitzens aus. Durch das Ausfällen mit Wasser und Umkristallisieren aus Alkohol erhielten wir ein Gemisch der Cyclisate *B* und *D*₁ (wie qualitativ durch Dünnschicht-

chromatographie auf Al_2O_3 festgestellt wurde). Dadurch, daß das Cyclisat D_1 aus der Lösung nicht auszufallen vermochte, verschob sich das Gleichgewicht nicht zu dessen Gunsten und auf diese Weise erhielten wir ein Gemisch der Cyclisate. Aus diesem Gemisch erhielten wir durch Einwirkung von Kaliumhydroxid in üblicher Weise das Cyclisat D_2 , das mit D_1 identisch ist.

Nachträglich haben wir die Cyclisierung des 1-(*m*-Methoxyphenylacetyl)-1'-cinnamoylferrocens bei größerer Verdünnung durchgeführt als dies *Barr* und *Watts* [22] bei der Cyclisierung des 1-Acetyl-1'-cinnamoylferrocens anführen. Analog wie bei der Cyclisierung des 1-Propionyl-1'-cinnamoylferrocens erhielten wir ein Isomergemisch. Durch Chromatographie auf Silikagel haben wir niedriger- und höherschmelzende Isomeren im Verhältnis 3 : 1 isoliert.

Zwecks Bestätigung unserer Annahmen haben wir 1-(Phenylacetyl)-1'-acryloylferrocen, ferner 1-Acetyl-1'-cinnamoylferrocen und 1-Isobutyryl-1'-cinnamoylferrocen synthetisiert. Nach unserer Betrachtungsweise sollten bei der Cyclisierung diese Stoffe nur ein einziges Produkt ergeben, da hier nicht die Möglichkeit der *cis*- und *trans*-Isomerie besteht, denn in der Pentamethylenbrücke befindet sich nur ein Substituent. Im Falle des 1-Isobutyryl-1'-cinnamoylferrocens befinden sich am zweiten Kohlenstoff zwei gleiche Substituenten.

Im Falle des 1-(Phenylacetyl)-1'-acryloylferrocens haben wir direkt nach der Acylierung auf Aluminiumoxid chromatographiert und erhielten unverändertes Acryloylferrocen und Cyclisat.

1-Acetyl-1'-cinnamoylferrocen ergab sowohl durch Stehenlassen auf einer Aluminiumoxidsäule als auch durch Einwirkung von Kaliumhydroxid in Alkohol ein identisches Produkt.

1-Isobutyryl-1'-cinnamoylferrocen ergab durch Stehenlassen auf einer Aluminiumoxidsäule ein Cyclisat in geringer Ausbeute. Bei der Einwirkung von Kaliumhydroxid in Alkohol auf 1-Isobutyryl-1'-cinnamoylferrocen und auch auf das Cyclisat, das durch Stehenlassen auf einer Aluminiumoxidsäule erhalten wurde, ist es uns nur gelungen, unreaktiertes 1-Isobutyryl-1'-cinnamoylferrocen und einen polymeren Stoff zu erfassen.

Auf dem Ultrarotspektrum des Stoffs D_1 befindet sich die Absorptionsbande der Carbonylgruppen bei der Wellenzahl um 1680 cm^{-1} . Die Absorptionsbande der Doppelbindung fehlt jedoch auf diesem Spektrum. Damit ist der Beweis erbracht, daß die Cyclisierung gemäß den Voraussetzungen verlaufen ist. Der Stoff D_2 , der aus Stoff *B* erhalten wurde, weist ein Spektrum auf, das mit jenem des Stoffs D_1 identisch ist. Die Identität dieser beiden Stoffe wurde auch durch die Schmelzpunkte nachgewiesen.

Das Ultrarotspektrum des Stoffs *B*, der durch Cyclisieren auf Aluminiumoxid erhalten wurde, ist dem Spektrum des Stoffs D_1 sehr ähnlich, das wiederum mit dem Spektrum des Stoffs D_2 identisch ist. Auch trotz dieser Ähnlichkeit kann von einer völligen Identität dieser Spektren nicht die Rede sein. Die Absorptionsbanden unterscheiden sich voneinander durch kleine Verschiebungen in den Wellenzahlen und durch das gegenseitige Verhältnis der Intensitäten einiger Banden. Derartige Unterschiede in den Ultrarotspektren können nicht groben Strukturabweichungen entsprechen. Daraus kann die Schlußfolgerung abgeleitet werden, daß es sich bei Stoff *B* um ein Cyclisat handelt, welches das Isomer des Stoffs D_1 ist, der mit Stoff D_2 identisch ist.

Auf dem Spektrum des Stoffs E_1 im Bereich der Carbonylschwingungen kann man bereits keine ausgeprägte Absorption wahrnehmen. Das Gesamtaussehen des Spek-

trums, insbesondere im Bereich der C—H-Schwingungen, ist analog dem Spektrum des [5]Ferrocenophans [6], wodurch der Nachweis der völligen Reduktion der beiden Carbonylgruppen erbracht ist.

Weiterhin haben wir durch Ultrarotspektren die Identität der Stoffe E_1 und E_2 nachgewiesen, was verständlich ist, da wir von den Stoffen D_1 und D_2 ausgegangen sind, deren Identität wir bereits vorher unter Beweis gestellt haben.

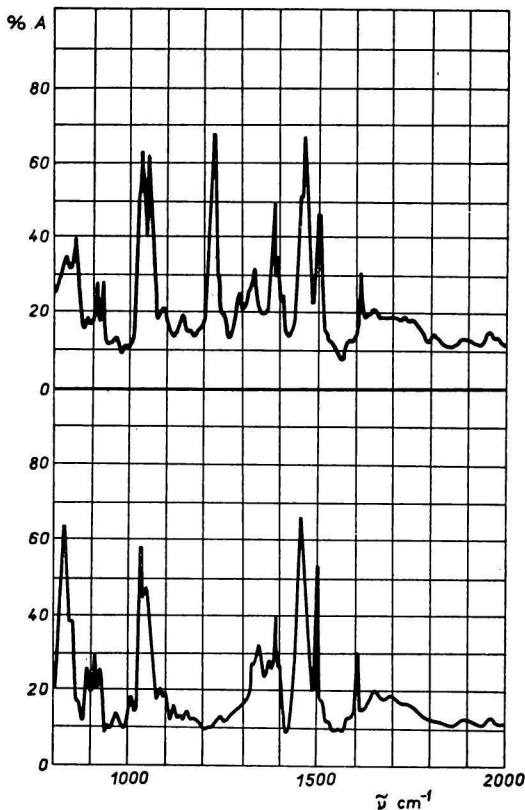


Abb. 1. Ultrarotspektrum des Stoffs C (oben) und des Stoffs $E_1 \equiv E_2$ (unten).

Analog wie im Falle des Stoffs B und des Stoffs D_1 , der mit Stoff D_2 identisch ist, sind die Ultrarotspektren des reduzierten Produktes C und des Produktes E_1 , das mit E_2 identisch ist, sehr ähnlich. Die Unterschiede in den Spektren sind wiederum nur von sehr feiner Wesensart, was uns zur Annahme berechtigt, daß der Stoff C und der Stoff E_1 , der mit Stoff E_2 identisch ist, Isomeren darstellen (Abb. 1).

Die weitere Lösung der Struktur der entstehenden Isomeren wird den Gegenstand unserer weiteren Arbeiten bilden.

Mein Dank gebührt Frau Dipl.-Ing. E. Greiplová aus dem Chemischen Institut der Komenský-Universität, Bratislava, für die Durchführung der Analysen, sowie Herrn RNDr. A. Perjéssy für die Messung und Auswertung der Ultrarotspektren.

Literatur

1. Furdík M., Toma Š., Suchý J., Elečko P., *Chem. Zvesti* **15**, 45 (1961).
2. Furdík M., Toma Š., Suchý J., *Chem. Zvesti* **16**, 449 (1962).
3. Furdík M., Toma Š., Suchý J., *Chem. Zvesti* **15**, 789 (1961).
4. Furdík M., Toma Š., *Acta Facult. Rer. Natur. Univ. Comenianae (Chimia)*, Tom. **7**, Fasc. 10, 545 (1963).
5. Furdík M., Dzurilla M., Toma Š., Suchý J., *Acta Facult. Rer. Natur. Univ. Comenianae (Chimia)*, Tom. **8**, Fasc. 10, 569 (1964).
6. Furdík M., Elečko P., Kováč Š., *Chem. Zvesti* **21**, 501 (1967).
7. Schlögl K., ASO-TDR-62-372; Smith B. N., *Bridged Aromatic Compounds*, S. 766. Academic Press, New York-London 1964.
8. Lüttringhaus A., Kullick W., *Angew. Chem.* **70**, 438 (1958).
9. Lüttringhaus A., Kullick W., *Makromol. Chem.* **44-46**, 669 (1961).
10. Watts W. E., Barr T. H., *J. Organometal. Chem.* **9**, P3-P4 (1967).
11. Hrnčiar P., *Chem. Zvesti* **14**, 119 (1960).
12. Swenk E., Bloche J., *J. Amer. Chem. Soc.* **64**, 3051 (1942).
13. King J. A., Mc Millan F. H., *J. Amer. Chem. Soc.* **68**, 2335 (1946).
14. Egger K., Schlögl K., *J. Organometal. Chem.* **2**, 398 (1964).
15. Brown H. C., *J. Amer. Chem. Soc.* **60**, 1325 (1938).
16. Rinehart K. L., Jr., Curby R. J., Jr., Gustafson D. H., Harrison K. G., Bozak R. E., Bublitz D. H., *J. Amer. Chem. Soc.* **84**, 3283 (1962).
17. Mashburn T. P., Jr., Cain C. E., Hauser C. R., *J. Org. Chem.* **25**, 1962 (1960).
18. Patai S., Weinstein S., Rapport Z., *J. Chem. Soc.* **1962**, 1741.
19. Ingold C. K., *Otázky struktury a mechanismu v organické chemii. (Fragen der Struktur und des Mechanismus in der organischen Chemie.)* S. 622. Verlag der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag 1957.
20. Hine J., Kaplan L. A., *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 2915 (1960).
21. Finley K. T., Call D. R., Sovocool G. V., Hayles W. J., *Can. J. Chem.* **45**, 571 (1967).
22. Barr T. H., Watts W. E., *Tetrahedron* **24**, 3219 (1968).
23. Goldberg I. S., Loeble D. W., Tidwell T. T., *J. Org. Chem.* **32**, 4071 (1967).

Übersetzt von K. Ullrich