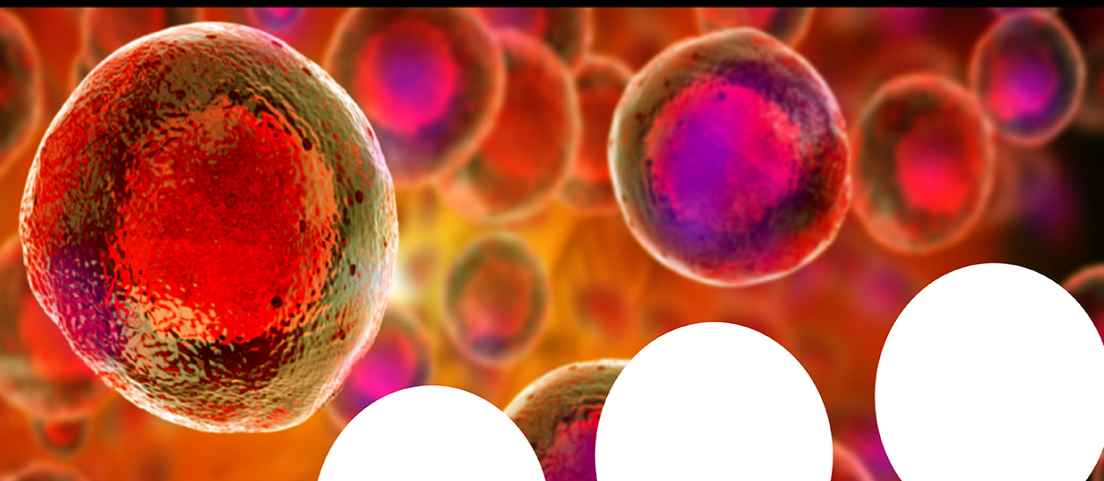


Your research is important and needs to be shared with the world



Benefit from the Chemistry Europe Open Access Advantage

- Articles published open access have higher readership
- Articles are cited more often than comparable subscription-based articles
- All articles freely available to read, download and share.

Submit your paper today.



www.chemistry-europe.org

Cyclisch konjugierte 5- und 7-Ringsysteme, II¹⁾6-AMINO- SOWIE 6-HYDROXY-FULVENE
UND DEREN AZA-ANALOGAVON KLAUS HAFNER, GÜNTER SCHULZ²⁾ und KLAUS WAGNER³⁾

*Herrn Prof. Dr. Hans Meerwein in Verehrung und Dankbarkeit
zum 85. Geburtstag gewidmet*

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität München

Eingegangen am 15. Februar 1964

Durch nucleophile Substitution werden 6-Dialkylamino-fulvene in 6-Amino-fulvene sowie Acylcyclopentadiene oder deren Derivate übergeführt. Mit einigen der von MEERWEIN beschriebenen Carbonium-Oxonium-Immonium-Salzen reagiert Cyclopentadien-natrium unter Bildung von 6,6-disubstituierten Fulvenen. Die Reaktivität sowie die UV-Spektren und Dipolmomente der so erhaltenen, gekreuzt konjugierten Keten-acetale und -aminale zeigen den starken Einfluß von Substituenten am exocyclischen C-Atom auf die cyclische Konjugation der Fulvene. Die leicht zugänglichen, bisher unbekanntenen 6-Amino-6-aza-fulvene — Hydrazone des monomeren Cyclopentadienons — gleichen in ihren Eigenschaften den 6-Amino-fulvenen.

Fulvenen mit funktionellen Gruppen am exocyclischen C-Atom kommt als Ausgangsstoffen für Synthesen zahlreicher, den 5-Ring enthaltender bi- und polycyclisch konjugierter, nicht-benzoider Systeme besonderes Interesse zu⁴⁾. Von einem Studium der chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Fulvene waren weitere Informationen über die Bindungsverhältnisse des gekreuzt konjugierten Systems sowie über den Substituenteneinfluß auf die cyclische Konjugation des carbocyclischen 5-Rings zu erwarten⁴⁻⁶⁾.

¹⁾ I. Mitteilung: K. HAFNER, K. H. VÖPEL, G. PLOSS und C. KÖNIG, Liebigs Ann. Chem. **661**, 52 (1963).

²⁾ Aus der Dissertation G. SCHULZ, Univ. München, in Vorbereitung.

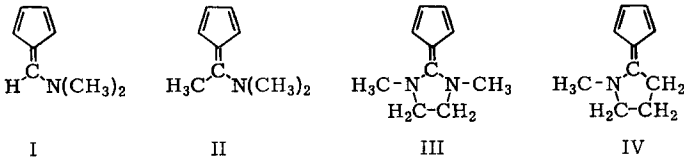
³⁾ Aus der Diplomarbeit K. WAGNER, Univ. München 1963.

⁴⁾ K. HAFNER, K. H. HÄFNER, C. KÖNIG, M. KREUDER, G. PLOSS, G. SCHULZ, E. STURM und K. H. VÖPEL, Angew. Chem. **75**, 35 (1963); Angew. Chem., Internat. Edit. **2**, 123 (1963).

⁵⁾ G. KRESZE und H. GOETZ, Chem. Ber. **90**, 2161 (1957); G. KRESZE, S. RAU, G. SABELUS und H. GOETZ, Liebigs Ann. Chem. **648**, 51, 57 (1961).

⁶⁾ W. J. LINN und W. H. SHARKEY, J. Amer. chem. Soc. **79**, 4970 (1957); H. DOHM, Dissertation Univ. Marburg (Lahn) 1958; R. RIEMSCHEIDER und M. KRÜGER, Mh. Chem. **90**, 573 (1959).

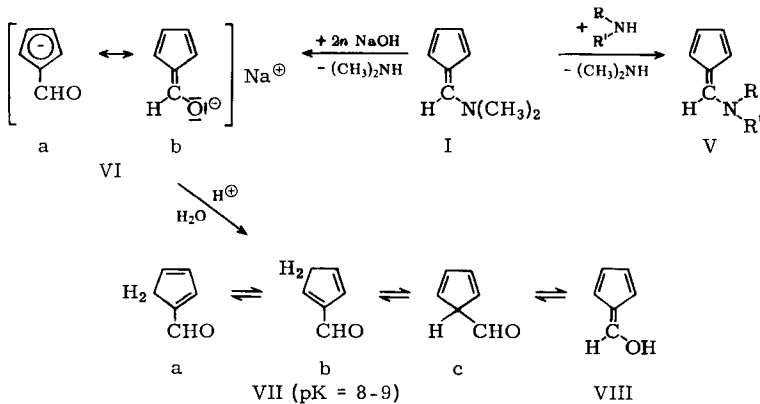
MEERWEIN und Mitarbeitern⁷⁾ gelang es erstmals, beständige monocyclische 6-Amino-fulven-Derivate darzustellen. Durch Kondensation der von diesen Autoren entdeckten Säureamid- und Lactam-acetale mit Cyclopentadien konnten die Fulvene I–IV bereitet werden. In



ihren chemischen Eigenschaften gleichen diese Aminofulvene – insbesondere in ihrem Verhalten gegenüber elektrophilen Agenzien – den entsprechenden isomeren benzoiden Verbindungen⁴⁾. So läßt sich das 6-Dimethylamino-fulven (I) analog seinem benzoiden Isomeren, dem *N,N*-Dimethyl-anilin, im 5-Ring u. a. leicht zu Mono- und Dialdehyden formylieren¹⁾, die erstmals die Synthese des *s*-Indacens^{4,8)}, einiger Thiopin-Derivate⁴⁾, des 5-Aza-azulens^{4,9)} sowie neuer, bisher nicht zugänglicher Azulene^{1,4)} ermöglichten.

UMSETZUNGEN DER FULVENE I UND II MIT NUCLEOPHILEN AGENZIEN

Mit nucleophilen Partnern reagiert das *Fulven I* unter Verdrängung der Dimethylaminogruppe am exocyclischen C-Atom. Dabei führt die nucleophile Substitution mit primären oder sekundären Aminen zu den entsprechenden *N*-substituierten 6-Amino-fulvenen V. 2n NaOH führt I in der Wärme in das beständige Natriumsalz des resonanzstabilisierten *Formylcyclopentadien-Anions* VI über.



Die vorsichtige saure *Hydrolyse von VI* liefert ein unbeständiges gelbes Öl, bei dem es sich nach IR- und NMR-Spektrum um ein Gemisch der drei tautomeren *Formyl-*

⁷⁾ H. MEERWEIN, W. FLORIAN, N. SCHÖN und G. STOPP, Liebigs Ann. Chem. **641**, 1 (1961).

⁸⁾ K. HAFNER, Angew. Chem. **75**, 1041 (1963); Angew. Chem., Internat. Edit. **3**, 165 (1964).

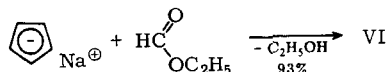
⁹⁾ K. HAFNER und M. KREUDER, Angew. Chem. **73**, 657 (1961).

cyclopentadiene VIIa--c handelt¹⁰⁾. Im Gegensatz zu dem nur in der Enolform cyclisch konjugierten Phenol kommt danach dessen fulvenoidem Isomerem, dem 6-Hydroxyfulven (VIII), allein in der anionischen Ketoform VIa eine Sextettstabilisierung zu.

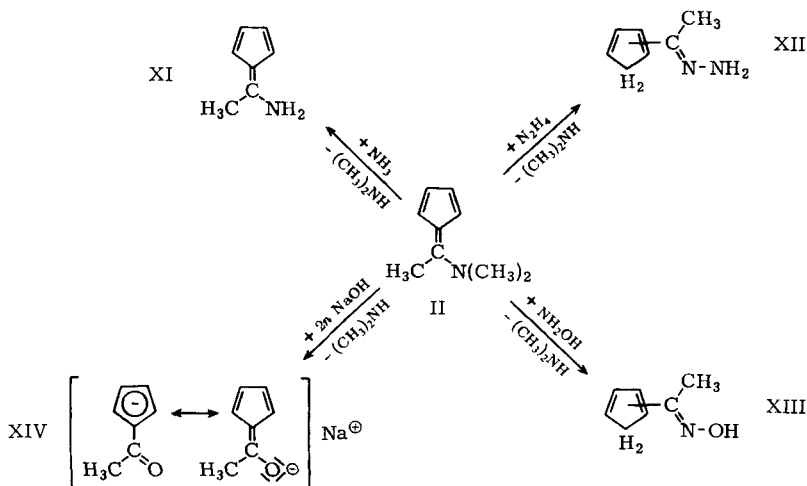
Die mehrfach formylierten Cyclopentadiene IX und X finden dagegen auch in der Enolform durch Wasserstoffbrückenbindung eine genügende Stabilisierung^{1,4,10)}.



VII gleicht in seiner Acidität (pK = 8--9) dem Phenol und ist damit eine sehr viel schwächere Säure als die 6-Hydroxyfulvenaldehyde IX und X¹⁾. Mit 2n NaOH geht es rasch in das energetisch begünstigte Anion VI über, das auch unmittelbar bei der Umsetzung von Cyclopentadien-natrium und Ameisensäureäthylester in guter Ausbeute entsteht:

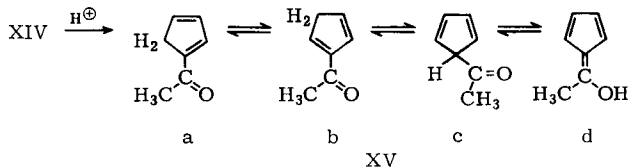


Gleich I reagiert auch das Fulven II mit primären oder sekundären Aminen unter Aminaustausch am exocyclischen C-Atom. Die Umsetzung mit Ammoniak führt zum 6-Amino-6-methylfulven (XI), mit Hydrazin und Hydroxylamin dagegen zum Hydrazone XII bzw. Oxim XIII vom Acetylcyclopentadien. Das UV-Spektrum von XI gleicht dem seines *N,N*-Dimethyl-Derivats II, während die Verbindungen XII und XIII in



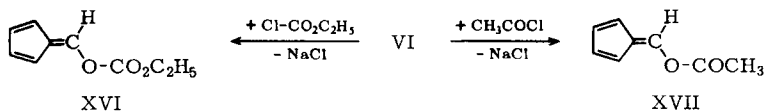
¹⁰⁾ K. HAFNER, H. E. A. KRAMER, H. MUSSO, G. PLOSS und G. SCHULZ, Chem. Ber. 97, 2066 (1964).

ihren UV-Spektren keine Absorption in dem für Fulvene charakteristischen Bereich zeigen. Mit $2n$ NaOH liefert II das Natriumsalz (XIV) des Acetylcyclopentadiens,

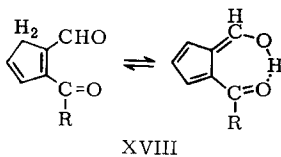


dessen saure Hydrolyse ein gegenüber VII beständigeres Gemisch der drei tautomeren Acetylcyclopentadiene XV a–c ergibt. Die IR- und NMR-Spektren des Gemischs geben, wie im Falle von VII, keinen Hinweis für das Vorliegen der Enolform XV d¹⁰.

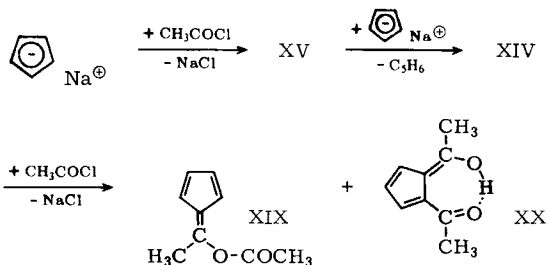
Da offenbar bei dem 6-Hydroxy-fulven (VIII) das Keto-Enol-Gleichgewicht vollständig auf der Seite der Ketoform VII liegt, versuchten wir durch *O*-Alkylierung und *O*-Acylierung zu einem beständigen, einfachen Derivat des Fulvens VIII zu gelangen. Während die *O*-Alkylierung des Natriumsalzes VI mit Methyljodid nicht zum Erfolg führte, konnten bei der *O*-Acylierung von VI sowohl mit Chlorameisensäureäthylester als auch mit Acetylchlorid die beständigen fulvenoiden *O*-Acy-Verbindungen XVI und XVII erhalten werden:



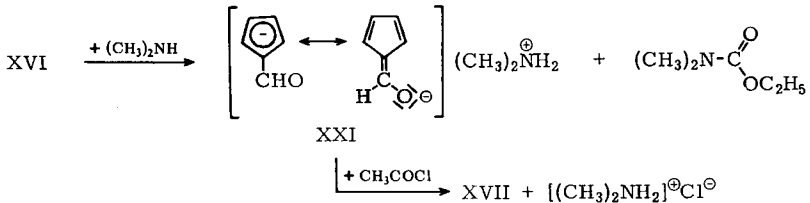
Eine C-Alkylierung unter Bildung von Diacyl-cyclopentadienen des Typs XVIII wurde in keinem Fall beobachtet.



Im Gegensatz dazu liefert die *Acetylierung von Cyclopentadien-natrium* mit Acetylchlorid unter gleichen Bedingungen sowohl das zu erwartende *O*- als auch das *C*-Acylierungsprodukt XIX bzw. XX unter intermediärer Bildung der Natriumsalze der monoacylierten Verbindung XIV⁶⁾:



Die gekreuzt konjugierten Enolester XVI und XVII werden von Säuren und Basen leicht verseift. Mit Aminen, wie z. B. Dimethylamin, reagiert XVI erwartungsgemäß unter *O-Acylspaltung*, wobei, neben *N,N*-Dimethyl-urethan, das Dimethylammoniumsalz (XXI) des Formylcyclopentadiens entsteht, das z. B. mit Acetylchlorid leicht wieder in den Fulvenester XVII übergeführt werden kann:

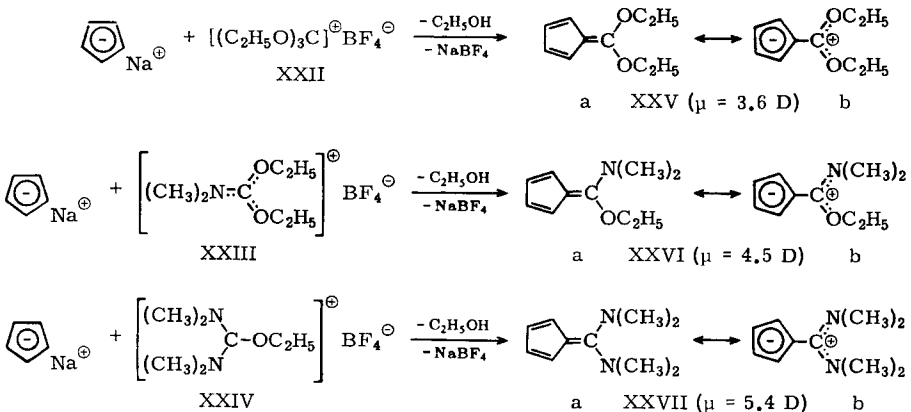


6.6-DIALKOXY- UND BIS-DIALKYLAMINO-FULVENE

Analog der Synthese¹⁾ des 6-Dimethylamino-fulvens (I) aus Cyclopentadien-natrium und Dimethylamino-äthoxy-carboniumfluorborat⁷⁾ sollten auch Fulvene mit zwei funktionellen Gruppen am exocyclischen C-Atom zugänglich sein, deren Untersuchung im Zusammenhang mit der Frage nach dem Substituenteneinfluß auf die Reaktivität von nicht-benzoiden, cyclisch konjugierten Verbindungen von Interesse ist.

Tatsächlich gelingt es, eine Reihe derartiger, bisher unbekannter Fulvene darzustellen, nachdem durch grundlegende Arbeiten MEERWEINS^{7,11)} zahlreiche dafür geeignete resonanzstabilisierte Carbonium-Oxonium- bzw. Carbonium-Oxonium-Immunium-Salze bekannt geworden sind.

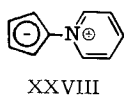
Aus Cyclopentadien-natrium und den Fluorboraten XXII–XXIV^{7,11)} stellten wir die Fulvene XXV–XXVII dar:



¹¹⁾ H. MEERWEIN und Mitarbeiter, *Angew. Chem.* **67**, 375 (1955); *Chem. Ber.* **89**, 2060 (1956); vgl. auch H. BREDERECK, F. EFFENBERGER und G. SIMCHEN, ebenda **96**, 1350 (1963).

Im Gegensatz zum 6.6-Diäthoxy-fulven (XXV), dem Acetal des bei der Photolyse des Chinondiazids als Zwischenstufe auftretenden Cyclopentadienketens¹²⁾, und dem 6-Äthoxy-6-dimethylamino-fulven (XXVI), die sich auch in reiner Form langsam zersetzen, erwies sich das 6.6-Bis-dimethylamino-fulven (XXVII) als thermisch recht stabil. Gegenüber Mineralsäuren sind alle drei Fulvene als Keten-acetale bzw. -aminale bemerkenswert beständig. So wird XXVII auch nach dreistündigem Erhitzen in 50-proz. Schwefelsäure nicht zerstört. Wie I und II zeigen auch diese 6.6-disubstituierten Fulvene keine Tendenz zur DIELS-ALDER-Reaktion.

Während die bisher vergeblichen Versuche zur Synthese von 6-Alkoxy-fulvenen vermuten lassen, daß der Elektronendonator-Charakter einer Alkoxygruppe zur Sextettstabilisierung im 5-Ring nicht ausreicht, vermögen die beiden Äthoxygruppen in XXV eine genügende *Sextettstabilisierung* im Sinne der Grenzstruktur XXVb zu bewirken. Das gleiche gilt in noch stärkerem Maß für die Fulvene XXVI und XXVII. Deren



XXVIII

Dipolmomente (vgl. voranstehendes Formelschema) zeigen die Beteiligung der dipolaren Strukturen XXVb–XXVIIb am Grundzustand dieser Fulvene. Mit steigendem Elektronendonator-Charakter der Substituenten am exocyclischen C-Atom nimmt die Sextettstabilisierung des 5-Rings zu bis zu den Cyclopentadien-yliden vom Typ des Pyridinium-cyclopentadien-ylids (XXVIII), dessen Dipolmoment 13.5 D beträgt¹³⁾.

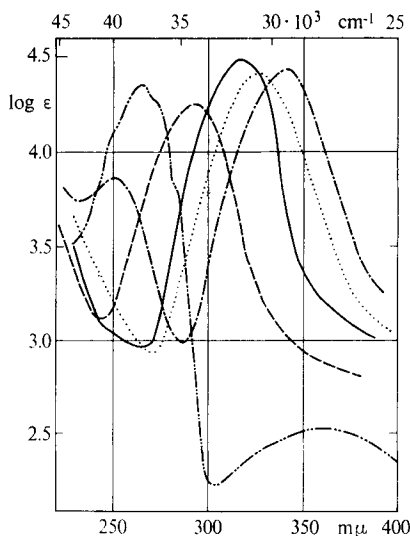


Abbildung 1

Absorptionsspektren (in n-Hexan) von
 - - - - 6-Acetoxy-fulven (XXVII)
 - - - - 6.6-Diäthoxy-fulven (XXV)
 - · - · 6.6-Bis-dimethylamino-fulven (XXVII)
 ——— 6-Dimethylamino-fulven^{1,7)} (I)
 · · · · · 6-Dimethylamino-6-äthoxy-fulven (XXVI)

¹²⁾ O. SÜS, Liebigs Ann. Chem. **556**, 65, 85 (1944).

¹³⁾ D. LLOYD und J. S. SNEEZUM, Chem. and Ind. **1955**, 1221; Tetrahedron [London] **3**, 334 (1958).

Auch in den *UV-Spektren* (Abb. 1) der hier beschriebenen Fulvene macht sich die zunehmende Sextettstabilisierung des 5-Rings beim Übergang vom Enolester XVII zum 6,6-Bis-dimethylamino-fulven (XXVII) durch eine bathochrome Verschiebung der längstwelligeren Absorptionsbande bemerkbar.

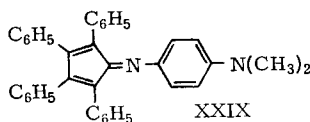
Die *NMR-Spektren* dieser Fulvene zeigen, im Gegensatz zum Singulett der 4 Ringprotonen im Spektrum des 6,6-Dimethyl-fulvens bei 3.6 τ , zwei charakteristische, den vier Ringprotonen zuzuordnende Triplets (A_2B_2) im Frequenzbereich von 3.5–4.1 τ .

Ähnliche Beobachtungen über den Substituenteneinfluß auf die Elektronenstruktur des Fulvensystems machten auch KRESZE und Mitarbeiter⁵⁾ bei Untersuchungen über *p*-substituierte 6-Aryl-fulvene.

6-AMINO-6-AZA-FULVENE

Ebenso wie bei zahlreichen benzoiden Verbindungen der Ersatz einer oder mehrerer Methingruppen des Ringsystems durch Stickstoff oder der Übergang von SCHIFFSchen Basen zu den diesen isosteren Azoverbindungen mit oftmals tiefgreifenden Veränderungen der Feinstruktur und Reaktivität verbunden ist, sollte auch der *Ersatz einer Methingruppe bei gekreuzt konjugierten Systemen* zu Verbindungen führen, die sich von ihren carbocyclischen Analoga charakteristisch unterscheiden.

Zahlreiche Versuche zur Synthese verschiedener Azafulvene, insbesondere der 6-Aza-Derivate, führten nicht zum Erfolg. Eine Ausnahme bildet das von ZIEGLER und SCHNELL¹⁴⁾



durch Kondensation des Tetraphenylcyclopentadiens mit *p*-Dimethylamino-nitrosobenzol erhaltene Fulven XXIX, eine SCHIFFSche Base des Tetracyclons. Entsprechende Derivate des noch unbekanntes Cyclopentadienons¹⁵⁾

zeichnen sich wie dieses durch eine ausgeprägte Tendenz zur Dimerisierung aus und entzogen sich daher bislang ihrer Isolierung.

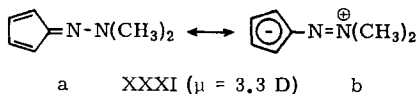
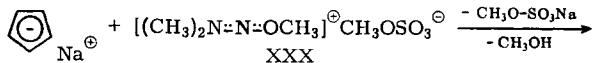
Ebenso wie die Fulvene durch elektronenspendende Substituenten in 6-Stellung eine erhebliche Resonanzstabilisierung erhalten, sollten auch 6-Aza-fulvene durch geeignete Substituenten am exocyclischen N-Atom stabilisiert werden. Um dies zu prüfen, stellten wir das dem Fulven I isostere 6-Dimethylamino-6-aza-fulven (XXXI) dar. Während die direkte Kondensation von Cyclopentadien mit Nitrosodimethylamin nicht gelingt, führt die Umsetzung von Cyclopentadien-natrium mit den durch *O*-Alkylierung des Nitrosodimethylamins (mit Dimethylsulfat oder Trialkyloxonium-Salzen¹⁶⁾)

¹⁴⁾ K. ZIEGLER und B. SCHNELL, Liebigs Ann. Chem. **445**, 266 (1925).

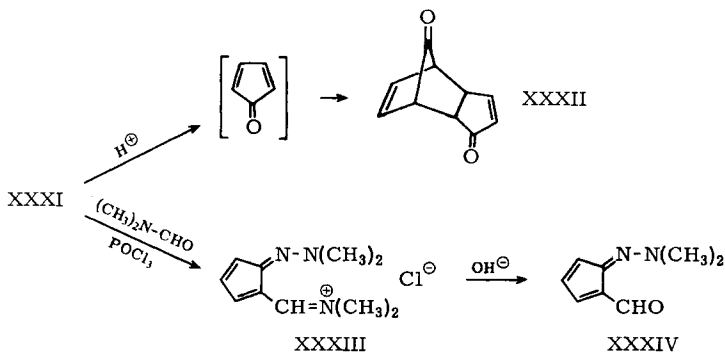
¹⁵⁾ K. HAFNER und K. GOLIASH, Chem. Ber. **94**, 2909 (1961); C. H. DEPUY, M. ISAKS und K. L. EILERS, Chem. and Ind. **1961**, 429; C. H. DEPUY und B. W. PONDER, J. Amer. chem. Soc. **81**, 4629 (1959); C. H. DEPUY und E. F. ZAWESKY, ebenda **81**, 4920 (1959); C. H. DEPUY und E. LYONS, ebenda **82**, 631 (1960); C. H. DEPUY, B. W. PONDER und J. D. FITZPATRICK, Angew. Chem. **74**, 489 (1962); E. VOGEL und E.-G. WYES, ebenda **74**, 489 (1962).

¹⁶⁾ H. MEERWEIN, E. BATTENBERG, H. GOLD, E. PFEIL und G. WILLFANG, J. prakt. Chem. [2] **154**, 83 (1940).

leicht zugänglichen Trialkyl-nitrosimmonium-Salzen ¹⁷⁾ (XXX) in einfacher Weise zu XXXI ¹⁸⁾, das als orangefarbene, bei 14° schmelzende Blättchen anfällt:



XXXI besitzt eine überraschend große *thermische Stabilität*. Es ist im Vakuum unzersetzt destillierbar und zeigt auch bei 200° keine Tendenz zur DIELS-ALDER-Reaktion mit sich selbst oder mit dienophilen Partnern. Damit verhält sich dieses Azafulven gleich seinem C-Analogen I und unterscheidet sich als Cyclopentadienonhydrazon charakteristisch von anderen Derivaten des cyclischen Dienons. Allein die mit 2*n* H₂SO₄ bei erhöhter Temperatur eintretende *Spaltung* von XXXI unter Bildung des dimeren Cyclopentadienons XXXII ¹⁵⁾ erinnert an die nahe Beziehung dieses 6-Azafulvens zu dem cyclischen Dienon.

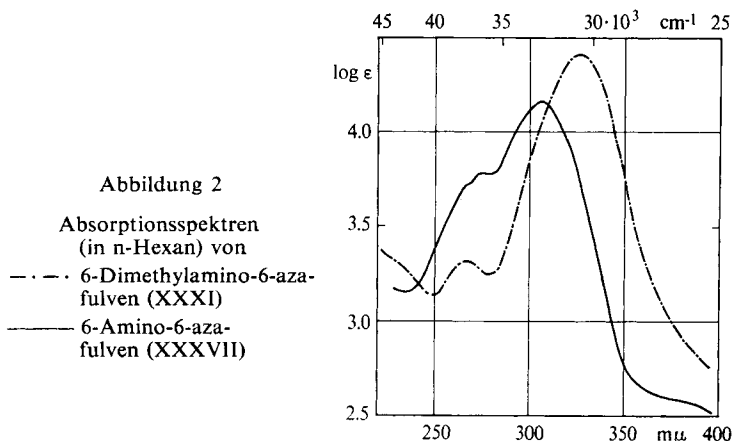


Das zu 3.3 D bestimmte Dipolmoment von XXXI läßt, wie bei den carbocyclischen Fulvenen, auf eine gewisse Beteiligung der dipolaren Resonanzstruktur XXXI b am Grundzustand schließen. Dafür spricht ebenfalls die Fähigkeit dieses Fulvens, *elektrophile Substitutionsreaktionen im 5-Ring* einzugehen. So läßt sich XXXI in 2-Stellung nach VILSMEIER in das resonanzstabilisierte Immoniumsalz XXXIII überführen, dessen Hydrolyse den *Aldehyd XXXIV* liefert. Im Gegensatz zum 6-Dimethylamino-fulven (I), das diese Reaktion bereits bei -60° eingeht und bei 20° von dem VILSMEIER-Komplex aus Dimethylformamid und Phosphoroxchlorid unmittelbar zweifach formyliert wird, reagiert das Aza-Analoge XXXI mit dem Formylierungsreagenz auch oberhalb 0° nur unter Bildung des Monoaldehyds XXXIV.

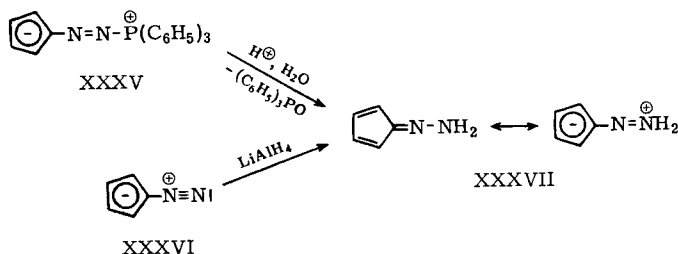
¹⁷⁾ S. HÜNIG, L. GELDERN und E. LÜCKE, *Angew. Chem.* **75**, 476 (1963); A. SCHMIDTPETER, *Tetrahedron Letters* [London] **1963**, 1421; *Chem. Ber.* **96**, 3275 (1963).

¹⁸⁾ K. HAFNER und K. WAGNER, *Angew. Chem.* **75**, 1104 (1963).

Das *UV-Spektrum* von XXXI (Abb. 2) gleicht dem der Verbindung I; das längstwellige Absorptionsmaximum ist gegenüber dem des Fulvens I um 10 m μ bathochrom verschoben. Im NMR-Spektrum liegen die Signale der Ringprotonen als Multipllett bei gleichem Feld (3.5–4.1 τ) wie die entsprechenden Signale im NMR-Spektrum von I.



Die Beständigkeit von XXXI ermutigte zur Synthese des ebenfalls bisher nicht bekannten unsubstituierten 6-Amino-6-aza-fulvens (XXXVII), des Cyclopentadienon-hydrazons selbst. Ein aussichtsreicher Weg zur Darstellung dieser Verbindung bot sich zunächst in der hydrolytischen Spaltung des von RAMIREZ und LEVY¹⁹⁾ beschriebenen Phosphazin-Derivats XXXV, das aus Diazo-cyclopentadien²⁰⁾ (XXXVI) und Triphenylphosphin leicht zugänglich ist²¹⁾. Erwartungsgemäß²²⁾ zerfällt XXXV unter dem Einfluß verdünnter Mineralsäuren in Triphenylphosphinoxyd und das gewünschte Fulven XXXVII (orangefarbene Blättchen vom Schmp. 44–45°; Absorptionsspektrum in Abb. 2), das jedoch nur in 15-proz. Ausbeute isoliert werden kann. Eine sehr viel



¹⁹⁾ F. RAMIREZ und S. LEVY, *J. org. Chemistry* **23**, 2036 (1958).

²⁰⁾ W. VON E. DOERING und C. H. DEPUY, *J. Amer. chem. Soc.* **75**, 5955 (1953).

²¹⁾ TH. WEIL und M. CAIS, *J. org. Chemistry* **28**, 2472 (1963).

²²⁾ Vgl. H. STAUDINGER und J. MEYER, *Helv. chim. Acta* **2**, 619, 635 (1919); H. J. BESTMANN, H. BUCKSCHEWSKI und H. LEUBE, *Chem. Ber.* **92**, 1345 (1959).

einfachere Synthese für XXXVII fanden wir jüngst in der *Reduktion von Diazo-cyclopentadien (XXXVI) mit Lithiumalanat*, wobei das Azafulven in 50-proz. Ausbeute erhalten wird. Im Gegensatz zu seinem *N,N*-Dimethyl-Derivat XXXI zeichnet es sich durch eine geringere thermische Beständigkeit und durch Autoxydationsempfindlichkeit aus.

Ein Vergleich der chemischen Eigenschaften von I mit seinem Aza-Analogen XXXI einerseits sowie von dem bisher noch nicht in Substanz isolierten 6-Amino-fulven mit XXXVII andererseits lehrt, daß der Ersatz der exocyclischen Methingruppe der Fulvene durch Stickstoff zwar mit einer deutlichen Zunahme der Beständigkeit und einer verminderten Reaktionsbereitschaft gegenüber elektrophilen Agenzien verbunden ist, jedoch das fulvenoide Konjugationssystem nicht wesentlich beeinflusst.

Für die Bestimmung der Dipolmomente danken wir Frau Dr. G. HAFNER-SCHNEIDER, für die Aufnahme der UV-Spektren Frll. M. WOSCHÉE. Herrn Prof. K. ZIEGLER, Mülheim/Ruhr, der DEUTSCHEN FORSCHUNGSGEMEINSCHAFT sowie dem FONDS DER CHEMISCHEN INDUSTRIE sind wir für die großzügige Unterstützung dieser Untersuchungen zu Dank verpflichtet.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die *Schmelzpunkte* sind unkorrigiert. — Die *UV-Spektren* wurden mit einem BECKMAN-Spektralphotometer DK 2, die *IR-Spektren* mit einem LEITZ-Spektralphotometer IR III und einem PERKIN-ELMER-Spektralphotometer Modell 421, die *NMR-Spektren* mit einem VARIAN-Spektrometer A-60 an nicht entgasten Lösungen in CCl_4 und mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard aufgenommen. — Die *Dielektrizitätskonstanten*, *Dichten* und *Brechungsindices* der Benzollösungen der Fulvene wurden bei 20° gemessen und die *Dipolmomente* nach GOLDSMITH und WHELAND²³⁾ sowie HEDESTRAND²⁴⁾ errechnet. Für die DK-Messungen diente das Dipolmeter DM 01 der Firma WISSENSCHAFTLICH-TECHNISCHE-WERKSTÄTTEN, Weilheim. — Die *Molekulargewichte* wurden mit dem Osmometer der Firma MECHROLAB bestimmt.

Umsetzungen des Fulvens I mit nucleophilen Agenzien

6-Piperidino-fulven. — 1.21 g (10 mMol) I und 20 ccm frisch dest. *Piperidin* werden 4 Stdn. im N_2 -Strom gekocht. Danach entfernt man das *Piperidin* i. Vak. und kristallisiert den erstarrten, dunkelbraunen Rückstand mehrmals aus Cyclohexan in Gegenwart von Aktivkohle um. Ausbeute 0.5 g (31%) gelbe Blättchen vom Schmp. 67°. — *UV-Spektrum* (in n-Hexan): 322 m μ , log ϵ = 4.50.

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{N}$ (161.2) Ber. C 81.93 H 9.38 N 8.69
Gef. 82.24 9.46 8.74 Mol.-Gew. 156

Formylcyclopentadien (VII). — 2.42 g (20 mMol) I und 50 ccm 2*n* NaOH werden im N_2 -Strom so lange gekocht, bis die Dimethylamin-Entwicklung beendet ist (ca. 3—4 Stdn.). Die dunkelbraune, VI enthaltende Lösung überschichtet man mit Äther und versetzt dann mit 50 ccm 2*n* H_2SO_4 . Nach der Extraktion erhält man eine gelbe äther. Lösung von VII, die

²³⁾ M. GOLDSMITH und G. W. WHELAND, J. Amer. chem. Soc. 70, 2632 (1948).

²⁴⁾ G. HEDESTRAND, J. physic. Chem. 2, 428 (1929).

über geglühtem Na_2SO_4 getrocknet wird. Nach Entfernung des Äthers i. Vak. werden 1.4 g VII als gelbes Öl erhalten, das rasch unter Bildung eines gelben Harzes polymerisiert. Ein Derivat konnte nicht gewonnen werden. — Das qualitative *UV-Spektrum* von VII (in n-Hexan) zeigt ein starkes Maximum bei 230 $\text{m}\mu$ und weitere Maxima geringerer Intensität bei 278 und 382 $\text{m}\mu$. — *IR-Spektrum* (in CCl_4): CO-Banden bei 1717, 1684 (Schulter), 1676 und 1668 cm^{-1} .

Mit 2n NaOH läßt sich VII wieder in VI überführen.

Formylcyclopentadien-natrium (VI). — In 72 ccm (0.1 mMol) einer 1.42 m Lösung von *Cyclopentadien-natrium* in Tetrahydrofuran tropft man 7.4 g (0.1 mMol) *Ameisensäureäthylester* in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran und kocht 1 Stde. unter Rückfluß. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. verbleiben 10.8 g (93 %) VI als farbloser, krist., hygroskopischer Rückstand, der zur weiteren Reinigung mehrmals mit absol. Äther extrahiert und anschließend i. Vak. getrocknet wird.

$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ (116.1) Ber. Na 19.81 Gef. Na 20.28

Umsetzungen des Fulvens II mit nucleophilen Agenzien

6-Amino-6-methyl-fulven (XI). — 1.35 g (10 mMol) II (dargestellt analog I¹⁾ aus Cyclopentadien-natrium und den Komplexen⁷⁾ von Dimethylacetamid mit Dimethylsulfat oder Triäthylxonium-fluoroborat werden in 30 ccm flüss. NH_3 10 Stdn. bei 45° gehalten (Bombenrohr). Nach Entfernung des NH_3 wird der dunkelbraune Rückstand aus Cyclohexan in Gegenwart von Aktivkohle umkristallisiert. Ausbeute 0.55 g (51 %) XI als hellgelbe Nadeln vom Schmp. 79–81°. — *UV-Spektrum* (in n-Hexan): 316 $\text{m}\mu$, $\log \epsilon = 4.30$.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ (107.2) Ber. C 78.46 H 8.47 N 13.07 Gef. C 78.63 H 8.50 N 13.12

Acetylcyclopentadien-hydrason (XII). — 15 g (0.11 mMol) II und 100 ccm 92-proz. *Hydrazinhydrat* werden unter Rühren ca. 5 Stdn. bei 70° gehalten. Dabei fällt XII als farbloser Niederschlag aus. Zur Reinigung wird dieser mehrmals mit Wasser gewaschen und aus Äthanol umkristallisiert. Ausbeute 9.5 g (70 %) XII als farblose Kristalle vom Schmp. 122–124° (Zers.). *UV-Spektrum* (in Methanol): 258 $\text{m}\mu$, $\log \epsilon = 3.98$.

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{N}_2$ (122.2) Ber. C 68.82 H 8.25 N 22.93 Gef. C 68.51 H 8.30 N 22.88

Acetylcyclopentadien-oxim (XIII). — 2.0 g (14 mMol) II werden mit 5 g *Hydroxylamin* in 50 ccm Methanol 10 Stdn. unter Rückfluß gekocht. Nach Entfernung des Lösungsmittels versetzt man den Rückstand mit Wasser und kristallisiert den dabei ausfallenden farblosen Niederschlag aus Isopropylalkohol um. Ausbeute 0.8 g (44 %) XIII als farblose Kristalle, die sich bei 170–171° zersetzen. — *UV-Spektrum* (in Methanol): 240 $\text{m}\mu$, $\log \epsilon = 3.98$.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{NO}$ (123.2) Ber. C 68.27 H 7.37 N 11.37 Gef. C 68.45 H 7.45 N 11.12

Acetylcyclopentadien (XV). — Es wird analog der Darstellung von VII aus II und 2n NaOH erhalten. Gelbes, leicht zersetzliches Öl vom Sdp._{0.001} 37–38°, $n_D^{25} = 1.5358$; Ausbeute 56 % d. Th. — *UV-Spektrum* (in n-Hexan): 230 (3.82), 278 (2.21) $\text{m}\mu$ ($\log \epsilon$). — *IR-Spektrum* (in CCl_4): CO-Banden bei 1701 und 1671 cm^{-1} .

$\text{C}_7\text{H}_8\text{NO}$ (108.1) Ber. C 77.75 H 7.46 Gef. C 78.00 H 7.65

6-Acetoxy-fulven (XVII). — In die Suspension von 11.7 g (0.1 Mol) VI in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran werden bei –5° langsam unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß 7.8 g

(0.1 Mol) frisch dest. *Acetylchlorid* in 30 ccm absol. Tetrahydrofuran getropft. Nach ca. 30 Min. entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und extrahiert den Rückstand mehrmals mit Äther. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit Wasser neutral gewaschen und über geglühtem Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Äthers wird das dunkelrote Öl (10.6 g) i. Vak. destilliert. Ausbeute 6.2 g (46%) gelbes, stechend riechendes Öl vom Sdp.₁₁ 78–79°, Schmp. 20–22°. — *UV-Spektrum* (in n-Hexan): 266 (4.36), 273 (4.29), 361 (2.54) m μ (log ϵ). — *IR-Spektrum* (als Film): CO-Bande bei 1775 cm^{-1} . — *NMR-Spektrum* (in CCl_4): Je ein Triplett bei 3.52 und 3.66 τ (4 Ringprotonen), Singulett bei 1.87 τ (exocyclisches CH), Singulett bei 7.83 τ (CH_3).

$\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_2$ (136.1) Ber. C 70.57 H 5.92 Gef. C 70.74 H 6.16 Mol.-Gew. 133

6-Fulvenyl-kohlensäureäthylester (XVI). — Analog der Darstellung von XVII erhält man aus VI und *Chlorameisensäureäthylester* ein gelbes Öl vom Sdp._{0.001} 51–52°; Ausbeute 38% d. Th. — *UV-Spektrum* (in n-Hexan): 261 (4.36), 268 (4.30), 357 (2.52) m μ (log ϵ). — *IR-Spektrum* (als Film): CO-Bande bei 1760 cm^{-1} . — *NMR-Spektrum* (in CCl_4): Je ein Triplett bei 3.45 und 3.64 τ (4 Ringprotonen), Singulett bei 2.30 τ (exocyclisches CH), Quadruplett bei 5.76 τ und Triplett bei 8.67 τ (CH_2-CH_3).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_3$ (166.2) Ber. C 65.05 H 6.07 Gef. C 64.70 H 6.14 Mol.-Gew. 168

*Umsetzung von Cyclopentadien-natrium mit Acetylchlorid*⁶⁾: Zu 39.2 g (0.5 Mol) frisch dest. *Acetylchlorid* in 100 ccm absol. Tetrahydrofuran tropft man bei 0° langsam unter Rühren und Reinststickstoff 161 ccm (0.5 Mol) einer 3.11 *m* Lösung von *Cyclopentadien-natrium* in Tetrahydrofuran. Nach ca. 5 Stdn. wird mit Wasser versetzt, das sich abscheidende dunkelbraune Öl in Äther aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über geglühtem Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Äthers wird der Rückstand i. Vak. destilliert. Man erhält 23 g eines gelben Öls (Sdp.₁₂ 92–120°), das bei 0° teilweise erstarrt. Die gelben Kristalle werden abgesaugt und aus wenig Methanol umkristallisiert. Ausbeute 10.5 g (29%) *6-Acetoxy-6-methyl-fulven* (XIX) als gelbe Nadeln vom Schmp. 40–41°, Sdp.₁₂ 99–100°. — *IR-Spektrum* (in CCl_4): CO-Bande bei 1775 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ (150.2) Ber. C 71.98 H 6.71 O 21.31
Gef. 72.07 6.77 21.15 Mol.-Gew. 152

Das Filtrat von XIX wird auf –30° abgekühlt; die dabei erhaltenen Kristalle werden aus wenig Methanol umkristallisiert. Ausbeute 9.8 g (26%) *6-Hydroxy-6-methyl-2-acetyl-fulven* (XX) als gelbe Prismen vom Schmp. 30–31°, Sdp.₁₂ 118–119°. — *IR-Spektrum* (in CCl_4): Breite CO-Bande bei 1570 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ (150.2) Ber. C 71.98 H 6.71 O 21.31 Gef. C 71.68 H 6.70 O 21.32

Semicarbazon von XX: Farblose Nadeln vom Schmp. 173° (aus Äthanol).

$\text{C}_{10}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}_2$ (207.2) Ber. C 57.96 H 6.32 N 20.28 Gef. C 57.90 H 6.44 N 20.13

Umsetzung von XVI mit Dimethylamin: Zu 2.7 g (6 mMol) *Dimethylamin* in 50 ccm absol. Äther tropft man unter Rühren und Reinststickstoff bei –40° eine Lösung von 4.98 g (3 mMol) XVI in 30 ccm absol. Äther. Aus der roten Lösung fällt XXI als farbloser Niederschlag aus. Nach ca. 2 Stdn. läßt man in die Suspension eine Lösung von 2.4 g (3 mMol) frisch dest. *Acetylchlorid* in 30 ccm absol. Äther tropfen, versetzt mit Wasser und extrahiert mehrmals

mit Äther. Die vereinigten Ätherauszüge werden mit Wasser neutral gewaschen und über geglühtem Na_2SO_4 getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl i. Vak. destilliert: 1. *Fraktion* = 1.4 g (41%) *N,N*-Dimethyl-urethan als gelbliches Öl vom Sdp.₁₀ 37–38°, identisch mit einem authent. Präparat²⁵⁾ (IR-Spektrum). 2. *Fraktion* = 0.4 g (10%) 6-Acetoxy-fulven (XVII) als gelbes Öl vom Sdp.₁₀ 75–78°, das mit dem aus VI und Acetylchlorid bereiteten Produkt identisch ist (IR-Spektrum).

6,6-Disubstituierte Fulvene

6,6-Diäthoxy-fulven (XXV). — In 70 ccm (0.1 Mol) einer 1.34 *m* Lösung von *Cyclopentadien-natrium* in Tetrahydrofuran trägt man unter Rühren und Reinststickstoff 23.4 g (0.1 Mol) *Triäthoxycarbonium-fluorborat*¹¹⁾ bei –5° in kleinen Portionen ein. Nach ca. 2 Stdn. saugt man vom ausgefallenen Natriumfluorborat ab, engt das dunkelrote Filtrat i. Vak. ein und destilliert den öligen Rückstand. Ausbeute 4.2 g (25%) XXV als gelbes Öl vom Sdp._{0.001} 80 bis 82°, $\mu = 3.6$ D ($P_{2\infty} = 332$ ccm; $R_D = 55.8$ ccm). — *UV-Spektrum* (in *n*-Hexan): 293 $m\mu$, $\log \epsilon = 4.26$. — *NMR-Spektrum* (in CCl_4): Je ein Triplett bei 3.55 und 3.90 τ (4 Ringprotonen), Quadruplett bei 5.80 τ und Triplett bei 8.65 τ (C_2H_5).

$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_2$ (166.2) Ber. C 72.26 H 8.49 Gef. C 71.84 H 8.49 Mol.-Gew. 170

6-Äthoxy-6-dimethylamino-fulven (XXVI). — Darstellung analog XXV aus *Cyclopentadien-natrium* und *Diäthoxy-dimethylamino-carboniumfluorborat*⁷⁾. Das nach der Umsetzung erhaltene Öl wird in Ligroin gelöst und auf –50° abgekühlt. Ausbeute 20–25% d. Th. gelbe Nadeln vom Schmp. 19°, Sdp._{0.001} 102–104°; $\mu = 4.5$ D ($P_{2\infty} = 484$ ccm; $R_D = 55.6$ ccm). — *UV-Spektrum* (in *n*-Hexan): 328 $m\mu$, $\log \epsilon = 4.41$. — *NMR-Spektrum* (in CCl_4): Je ein Triplett bei 3.7 und 4.0 τ (4 Ringprotonen), Quadruplett bei 5.85 τ und Triplett bei 8.75 τ (C_2H_5), Singulett bei 7.04 τ (2CH_3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{NO}$ (165.2) Ber. C 72.69 H 9.15 N 8.48

Gef. 72.45 9.20 8.58 Mol.-Gew. 171

6,6-Bis-dimethylamino-fulven (XXVII). — Darstellung analog XXV aus *Cyclopentadien-natrium* und *Bis-dimethylamino-äthoxy-* bzw. *-methoxy-carboniumfluorborat*⁷⁾ oder *-methosulfat*¹¹⁾. Das nach der Umsetzung erhaltene Öl kristallisiert bei 0°. Ausbeute 39% d. Th. gelbe Nadeln vom Schmp. 82–83° (aus Ligroin); $\mu = 5.4$ D ($P_{2\infty} = 674$ ccm; $R_D = 55.2$ ccm). — *UV-Spektrum* (in *n*-Hexan): 251 (3.87), 342 (4.44) $m\mu$ ($\log \epsilon$). — *NMR-Spektrum* (in CCl_4): Multipl. bei 4.05 τ (4 Ringprotonen), Singulett bei 7.04 τ (4CH_3).

$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2$ (164.2) Ber. C 73.12 H 9.82 N 17.06 Gef. C 72.91 H 9.94 N 16.51

6-Aza-fulvene

6-Dimethylamino-6-aza-fulven (XXXI). — 44.4 g (0.6 Mol) *Nitrosodimethylamin* werden unter Feuchtigkeitsausschluß mit 63.6 g (0.6 Mol) frisch dest. *Dimethylsulfat* 2 Stdn. bei 50° gehalten. Man erhält das *Immoniumsalz XXX* als viskoses, ätherunlösliches Öl. Dieses tropft man langsam unter Rühren und Reinststickstoff bei –5 bis +5° in 250 ccm (0.6 Mol) einer 2.4 *m* Lösung von *Cyclopentadien-natrium* in Tetrahydrofuran. Nach ca. 2 Stdn. wird das ausgeschiedene Natriummethosulfat abgesaugt, das Filtrat i. Vak. eingengt und der Rück-

²⁵⁾ L. SCHREINER, J. prakt. Chem. [2] 21, 126 (1880).

stand (dunkelrotes Öl) i. Vak. destilliert. Ausbeute 32 g (44%) XXXI als rotes Öl vom Sdp.₁₀ 107–108°, Schmp. 14°; $\mu = 3.3$ D ($P_{200} = 265$ cm; $R_D = 41.0$ ccm). — *UV-Spektrum* (in n-Hexan): 268 (3.31), 327 (4.41) m μ (log ϵ). — *NMR-Spektrum* (in CCl₄): Multiplett bei 3.5–4.1 τ (4 Ringprotonen), Singulett bei 6.7 τ (2 CH₃).

C₇H₁₀N₂ (122.2) Ber. C 68.82 H 8.25 N 22.93

Gef. 69.11 8.59 22.98 Mol.-Gew. 120

Hydrolyse: 1.2 g (10 mMol) XXXI werden in 15 ccm 2n H₂SO₄ 2 Stdn. bei 80–90° gehalten. Nach einigen Stunden extrahiert man die dunkelbraune Mischung mehrmals mit Äther, wäscht die vereinigten Auszüge mit Wasser neutral, trocknet über geglühtem Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird aus n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute 0.4 g (49%) Dicyclopentadienon (XXXII) als farblose Kristalle vom Schmp. 102–103° (Lit.¹⁵) 103 bis 104°. Das Produkt erwies sich als identisch mit einem Vergleichspräparat¹⁵) (Mischprobe, UV-Spektrum).

6-Dimethylamino-6-aza-2-formyl-fulven (XXXIV). — Zu 2.56 g (21 mMol) XXXI in 50 ccm absol. Tetrahydrofuran wird unter Rühren und Feuchtigkeitsausschluß bei 10° langsam eine Lösung von 1.55 g (20 mMol) absol. Dimethylformamid + 3.1 g (20 mMol) Phosphoroxchlorid in 20 ccm absol. Tetrahydrofuran getropft. Nach ca. 1 Stde. wird das ausgefallene Immoniumsalz XXXIII abgesaugt, in Methanol gelöst und durch Zugabe einer Lösung von 5.6 g NaClO₄ in 16 ccm Methanol in das Perchlorat übergeführt: Ausbeute 4.3 g (74%) gelbe Nadeln vom Schmp. 135° (Zers.; aus 70-proz. Äthanol)

C₁₀H₁₆ClN₃O₄ (277.7) Ber. C 43.25 H 5.81 N 15.13 Gef. C 43.29 H 6.02 N 14.93

Wird das zunächst erhaltene Immonium-dichlorophosphat in Wasser gelöst und mit 2n NaOH versetzt, so fällt der Aldehyd XXXIV in gelben Kristallen teilweise aus. Man extrahiert mehrmals mit Methylenchlorid, wäscht die vereinigten CH₂Cl₂-Auszüge neutral und entfernt das Lösungsmittel. Ausbeute 1.5 g (48%) XXXIV als orangefarbene Nadeln vom Schmp. 65° [aus Isopropylalkohol/Petroläther (50–70°)]. — *UV-Spektrum* (in Methanol): 252 (4.18), 374 (4.35) m μ (log ϵ). — *IR-Spektrum* (in KBr): CO-Bande bei 1648 cm⁻¹.

C₈H₁₀N₂O (150.2) Ber. C 63.98 H 6.71 N 18.65 Gef. C 64.20 H 6.97 N 18.36

6-Amino-6-aza-fulven (XXXVII). — a) *Durch Hydrolyse von XXXV*: Eine Lösung von 35.4 g (0.1 Mol) XXXV^{19, 21}) in 100 ccm Tetrahydrofuran + 50 ccm Methanol + 30 ccm Wasser und 2 ccm Eisessig wird 8 Tage bei 20° gerührt, anschließend i. Vak. eingengt und der Rückstand mehrmals mit Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherauszüge wäscht man mit Wasser neutral, trocknet über geglühtem Na₂SO₄ und kühlt die Lösung auf –40° ab. Das sich abscheidende Triphenylphosphinoxid wird abgesaugt, das Filtrat vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand i. Hochvak. unter Reinststickstoff destilliert. Ausbeute 1.5 g (15%) XXXVII als orangefarbene Nadeln vom Schmp. 44–45°. — *UV-Spektrum* (in n-Hexan): 276 (3.77), 307 (4.16) m μ (log ϵ).

C₅H₆N₂ (94.1) Ber. C 63.81 H 6.43 N 29.77

Gef. 63.77 6.39 29.66 Mol.-Gew. 99

b) *Durch Reduktion von XXXVI*: Zu einer Lösung von XXXVI in Petroläther (40–60°), nach der Vorschrift von WEIL und CAIS²¹) aus 6.6 g (0.1 Mol) monomeren Cyclopentadien und 19.7 g (0.1 Mol) Tosylazid bereitet, werden unter intensivem Rühren und Reinststickstoff

36 ccm einer 0.7 m äther. $LiAlH_4$ -Lösung bei 5° getropft. Nach beendeter Umsetzung wird 30 Min. bei 20° nachgerührt und anschließend mit Methanol, danach mit Wasser versetzt. Nach mehrmaliger Extraktion mit Äther wäscht man die vereinigten Auszüge mit Wasser, trocknet über geglühtem Na_2SO_4 und entfernt das Lösungsmittel (i. Vak.). Der krist., orange-farbene Rückstand wird i. Hochvak. unter Reinststickstoff destilliert oder aus Petroläther (60–70°) umkristallisiert. Ausbeute 2.3 g (50%, bez. auf eingesetztes Cyclopentadien) orange-farbene Nadeln vom Schmp. 44–45°, die mit dem unter a) beschriebenen XXXVII identisch sind.

Spirocyclische Verbindungen, III¹⁾

TRI-, TETRA- UND PENTASPIRANE SOWIE OLIGO- UND POLYSPIRAN-KOHLLENWASSERSTOFFE

von EMIL BUCHTA und KURT GEIBEL²⁾

Aus dem Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg

Eingegangen am 4. November 1963

Nach dem in der I. Mitteilung beschriebenen Verfahren werden weitere Tri- und Tetraspirane sowie Pentaspirane mit Cyclobutan-Ringen dargestellt. Die Kohlenwasserstoffe XXIX–XXXVI entstehen durch Dimerisierung der aus den Säurechloriden (Ib, II f, III f, IV b und IX–XII) durch HCl-Abspaltung intermediär gebildeten Ketene zu Oligo- und Polyspiranen (XIII–XX) mit zentralem Cyclobutandion-(1.3)-Ring. Diese werden mit Dithioäthylenglykol in Gegenwart von BF_3 -ätherat zu den Tetrathia-Verbindungen XXI–XXVIII umgesetzt, deren Entschwefelung nach WOLFROM-KARABINOS gelingt.

TRI-, TETRA- UND PENTASPIRANE

2.2-Bis-hydroxymethyl-dispiro[3.1.5.1]dodecan-ditosylat³⁾ (Ia) wurde mit Natrium-malonsäurediäthylester zum Trispiro[3.1.1.5.1.1]pentadecan-dicarbonsäure-(2.2)-diäthylester (IIa) kondensiert. Dessen Verseifung lieferte die Dicarbonsäure IIb, die beim Schmelzpunkt unter Decarboxylierung *Trispiro[3.1.1.5.1.1]pentadecan-carbonsäure-(2)* (IIc) ergab.

Durch $LiAlH_4$ -Reduktion von IIa gelangten wir zum 2.2-Bis-hydroxymethyl-trispiro[3.1.1.5.1.1]pentadecan (II d). Dessen Tosylat IIe wurde analog Ia mit Natrium-malonsäurediäthylester zum Tetraspiro[3.1.1.1.5.1.1.1]octadecan-dicarbon-

¹⁾ II. Mitteilung: E. BUCHTA und W. THEUER, Liebigs Ann. Chem. **666**, 81 (1963).

²⁾ Teil der Dissertation K. GEIBEL, Univ. Erlangen-Nürnberg 1963; vgl. Vorträge von E. BUCHTA auf der Chemiedozenten-Tagung in Greifswald am 24. 4. 1963 und im Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Bukarest am 16. 9. 1963.

³⁾ E. BUCHTA und K. GEIBEL, Liebigs Ann. Chem. **648**, 36 (1961).