

Enolether, XIX<sup>1)</sup>

## Untersuchungen zur Autoxidation und zur Umlagerung von $[n](2,4)$ Phloroglucinophanen

Franz Effenberger\*, Bernd Spachmann<sup>2a,b)</sup> und Karl-Heinz Schönwälder<sup>2c)</sup>Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart,  
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

Eingegangen am 23. März 1989

**Key Words:** Enol ethers /  $[n](2,4)$ Phloroglucinophanes / Autoxidation

Bei der Autoxidation von  $[n](2,4)$ Phloroglucinophanen **3** können in einigen Fällen Hydroperoxide **7** als erste Oxidationsprodukte isoliert werden, die unterschiedlich rasch in die stabileren monohydroxylierten Verbindungen **8** übergehen. Acylphloroglucinophane **5** reagieren mit Luftsauerstoff dagegen zu den zweifach hydroxylierten Verbindungen **9**. Die Geschwindigkeit der Autoxidation ist bei den Phloroglucinophanen **3**, **5** deutlich größer als bei den 2,4-Diethylphloroglucinen **6**. Im alkalischen Medium lagern sich die Hydroxyverbindungen **8** in die Dihydroxycyclopentenone **12** um, wobei für die Geschwindigkeit der Umlagerung eine Korrelation mit der Abnahme an Ringspannung gefunden wird.

$[n](2,4)$ Phloroglucinophane, die durch zweifache Acylierung von Enolethern cyclischer Ketone mit Malonyldichlorid einfach zugänglich sind<sup>3)</sup>, zeigen erwartungsgemäß eine starke Abhängigkeit ihres Reaktionsverhaltens von der Ringgröße<sup>3,4)</sup>. Diese Abhängigkeit wurde schon bei ihrer Darstellung – insbesondere bei alkalischer Aufarbeitung – beobachtet und auf die unterschiedliche Autoxidationsgeschwindigkeit der Verbindungen in alkalischem Medium zurückgeführt<sup>3a,b)</sup>.

Die Autoxidationsfähigkeit von Phloroglucinen wird bei ihrer Anwendung als Antioxidantien<sup>5)</sup> genutzt. Ein interessantes Beispiel für die Autoxidation eines natürlich vorkommenden Phloroglucinderivates ist die Oxidation von Deoxyhumulon zu Humulon. Letzteres lagert in alkalischem Medium zu Isohumulon – dem Bitterstoff des Hopfens – um, der während des Brauprozesses entsteht<sup>6)</sup>. An einer Reihe von Alkyl- und Acyl-substituierten Phloroglucinen als Modellverbindungen zu Deoxyhumulon wurde die Abhängigkeit der Autoxidationsgeschwindigkeit von den verschiedenen Strukturparametern untersucht<sup>7)</sup>.

Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über den Einfluß von Substituenten – insbesondere von *meta*-ständigen Po-

### Investigations of the Autoxidation and the Rearrangement of $[n](2,4)$ Phloroglucinophanes

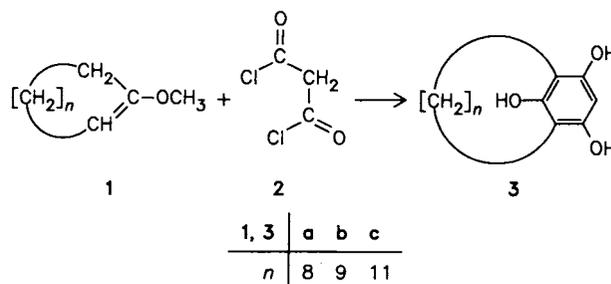
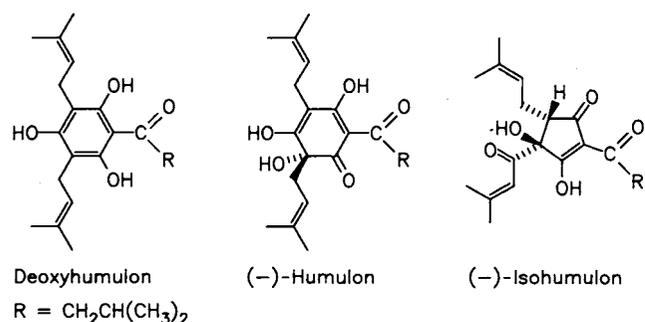
In the autoxidation of  $[n](2,4)$ phloroglucinophanes **3** hydroperoxides **7** are isolated in several cases as the first oxidation products; they react to the more stable monohydroxylated compounds **8** with different rates. Acylphloroglucinophanes **5**, however, react with oxygen to give the dihydroxylated compounds **9**. The autoxidation rate of the phloroglucinophanes **3**, **5** is markedly larger than that of diethylphloroglucinols **6**. In alkaline solution the hydroxy compounds **8** rearrange to the dihydroxycyclopentenones **12**; the rate of rearrangement correlates with the decrease of ring strain.

lymethylenbrücken – auf die Autoxidationsgeschwindigkeit bei Phloroglucinen sowie über Art und Geschwindigkeit der Umlagerung der gebildeten Oxidationsprodukte in Analogie zur Reaktionsfolge Deoxyhumulon → Humulon → Isohumulon.

### Auswahl und Darstellung der Ausgangsverbindungen

Für die Untersuchung des Einflusses der Ringspannung auf die Autoxidationsgeschwindigkeiten von Metaphloroglucinophanen im Vergleich zu Deoxyhumulon mußte gewährleistet sein, daß einerseits der Phloroglucinteil als aromatisches System vorliegt und andererseits eine Variation der Ringgröße (durch Variation der überbrückenden Polymethylenkette) zu einer Änderung der Spannungsenergie führt.

Frühere Untersuchungen hatten gezeigt<sup>3)</sup>, daß in den aus 1-Methoxycycloalkenen **1** mit Malonyldichlorid (**2**) zugänglichen Metaphloroglucinophanen **3** die Planarität des Phloroglucinteils ab einer Kettenlänge von  $n > 8$  gegeben ist.



Für eine Abschätzung der Spannungsenergien in den Verbindungen **3** für  $n \geq 8$  haben wir die für die entsprechenden Cycloalkane gemessenen Werte<sup>8)</sup> herangezogen (Tab. 1).

Tab. 1. Spannungsenergien  $\Delta H_{\text{strain}}$  von Cycloalkanen sowie Autoxidationsgeschwindigkeiten von [n](2,4)Phloroglucinophanen **3** und 2,4-Diethylphloroglucin (**6**)<sup>a)</sup>

$\Delta H_{\text{strain}}$ Cycloalkan <sup>c)</sup> Cyclo-	(kcal/mol)	3	n	$pK_s$ <sup>d)</sup>	Autoxi- dation <sup>b)</sup> (%)
-undecan	(11.6)	<b>3a</b>	8	<9.9 <sup>d)</sup>	47
-dodecan	(4.4)	<b>3b</b>	9	9.5	33
-tridecan	(5.5)				
-tetradecan	(12.2)	<b>3c</b>	11	5.5	90
-pentadecan	(2.2)				

a) Zum Vergleich: **6**:  $\Delta H_{\text{strain}} = 0$ , Autoxidation unter analogen Bedingungen <5%. — b) Nach 30 min in Ether/*n*-Pentan/*tert*-Butylalkohol (5:5:1) in Gegenwart von Pyridin. — c) Gemessene Werte nach Lit.<sup>8a)</sup> — d) Gemessene Werte in H<sub>2</sub>O/EtOH (1:1) nach Lit.<sup>9)</sup> — e) Aus  $pK_s^{\text{ keto}} = 12.9$  und  $pK \leq -3$  berechnet nach Lit.<sup>10)</sup>.

Geht man davon aus, daß die in Tab. 1 aufgeführten Spannungsenergien von Cycloalkanen auch mit den Spannungsenergien der Metaphloroglucinophane **3** korrelieren, so sollten für die Verbindungen **3a–c** folgende Abhängigkeiten bezüglich ihres Reaktionsverhaltens zu erwarten sein:

1. **3a** und **3c** sollten eine größere Spannungsenergie als **3b** besitzen und müßten daher, wenn die Ringspannung einen Einfluß auf die Reaktivität hat, ein vergleichbares und von **3b** unterschiedliches Reaktionsverhalten zeigen.

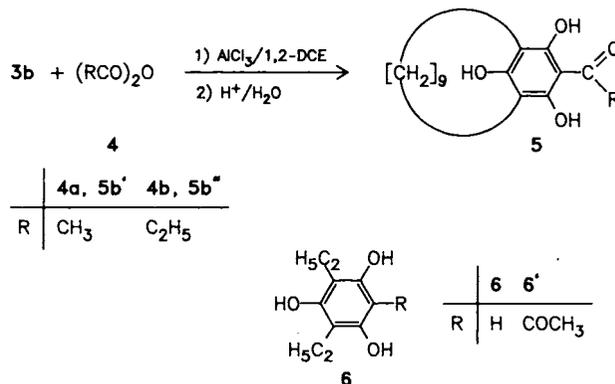
2. Eine der Humulon → Isohumulon vergleichbare Umlagerung der Metaphloroglucinophane **3**<sup>3b)</sup> sollte bei den Verbindungen **3a** und **3c** leichter möglich sein als bei **3b**, da bei einer Umlagerung aus **3a** und **3c** Ringe mit deutlich niedrigerer Spannungsenergie entstehen, während aus **3b** ein Ring mit höherer Spannungsenergie gebildet wird (s. Tab. 1), wobei der Übergang von einem Sechs- in einen Fünfring als energetisch „neutral“ anzusehen ist<sup>8)</sup>.

Die Verbindungen **3a** und **3b** haben wir schon früher dargestellt<sup>3)</sup>; analog haben wir jetzt **3c** in befriedigender Ausbeute aus **1c** und **2** erhalten.

Um einen Vergleich der Autoxidation der Verbindungen **3** mit den Verhältnissen bei der Reaktionsfolge Deoxyhumulon → Humulon → Isohumulon anstellen zu können, haben wir auch versucht, Acylverbindungen der Metaphloroglucinophane **3** darzustellen.

An [9](2,4)Phloroglucinophan (**3b**), in dem nachweislich<sup>3b,c)</sup> der Phloroglucinteil in benzoider Form vorliegt, haben wir verschiedene für derartige Verbindungen gebräuchliche Acylierungen untersucht. Ein Acylierungsprodukt von **3b** konnte jedoch weder unter Houben-Hoesch-Bedingungen<sup>11,12a)</sup> mit Acetonitril, ZnCl<sub>2</sub>/HCl noch unter normalen Friedel-Crafts-Bedingungen mit Acetylchlorid/AlCl<sub>3</sub> in Nitrobenzol nach jeweils wäßriger Aufarbeitung nachgewiesen werden, was auf eine mögliche Reversibilität der Acylierung unter den angewandten Bedingungen zurückzuführen sein dürfte. Erst bei Verwendung der Carbonsäureanhydride **4a, b** und AlCl<sub>3</sub><sup>12b,c)</sup> in 1,2-Dichlorethan als Lö-

sungsmittel gelang die Acylierung von **3b** bei Raumtemperatur zu den Acylierungsprodukten **5b'**, **5b''**.



Bei der Acylierung von **3a** mit Acetanhydrid (**4a**) unter analogen Bedingungen konnte das entsprechende Acylierungsprodukt **5a'** nicht in reiner Form isoliert werden; es wurde deshalb als Rohprodukt der Reaktion mit Luftsauerstoff unterworfen und das erhaltene Oxidationsprodukt als Bleisalz **10a'** isoliert (siehe unten).

#### Oxidation der Metaphloroglucinophane **3** bzw. **5** mit Luftsauerstoff

Die Autoxidation von Phenolen führt in der Regel zu einer Vielzahl von Produkten, die nur schwierig voneinander zu trennen und zu charakterisieren sind. Wir haben deshalb zunächst die Autoxidationsgeschwindigkeiten von [9](2,4)Phloroglucinophan (**3b**), der 6-Acyl-[9](2,4)phloroglucinophane **5b'**, **5b''** sowie von 2,4-Diethylphloroglucin (**6**) und 2-Acetyl-4,6-diethylphloroglucin (**6'**) bestimmt; diese Verbindungen zeigen den Einfluß von ziehenden Gruppen in 6-Stellung und den der Ringspannung auf die Autoxidation. Die Bestimmung der Autoxidationsgeschwindigkeiten erfolgte nach Lit.<sup>7)</sup> (s. exp. Teil).

Tab. 2.  $pK_s$ -Werte, <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopische Daten und Autoxidationsgeschwindigkeiten von [9](2,4)Phloroglucinophan (**3b**), 6-Acetyl- (**5b'**) und 6-Propionyl-[9](2,4)phloroglucinophan (**5b''**) sowie von 2,4-Diethyl- (**6**) und 2-Acetyl-4,6-diethylphloroglucin (**6'**)

	$pK_s$	<sup>13</sup> C-NMR ( $\delta$ , ppm)		Autoxidation in Diethylether/ tiefsied. Petrolether (1:1) Autoxidations- zeit [h] rate (%)	
		C-3	C-6		
<b>3b</b>	9.5	154.5	94.8	0.5	17
<b>5b'</b>	6.4	161.3	105.4	0.5	26
<b>5b''</b>	6.9	160.9	105.0	0.5	46
<b>6</b>	a)	157.4 <sup>b)</sup>	95.5 <sup>b)</sup>	3.0	21
<b>6'</b>	a)	161.6 <sup>b)</sup>	104.8 <sup>b)</sup>	3.0	72

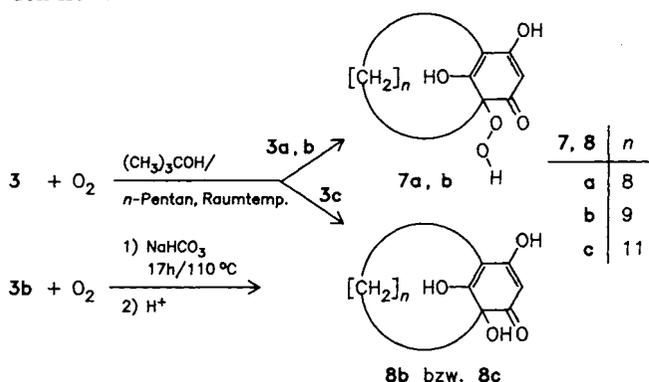
a) Nicht bestimmt. — b) Berechnete Werte nach Lit.<sup>13)</sup>.

Bei der Luftoxidation von **3a–c** in basischem Medium (Zugabe von Pyridin) haben wir den jeweiligen Autoxidationsgrad in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt und nach 30 Minuten eine Abstufung von **3c** (90%) über **3a** (47%) nach **3b** (33%) gefunden (s. Tab. 1).

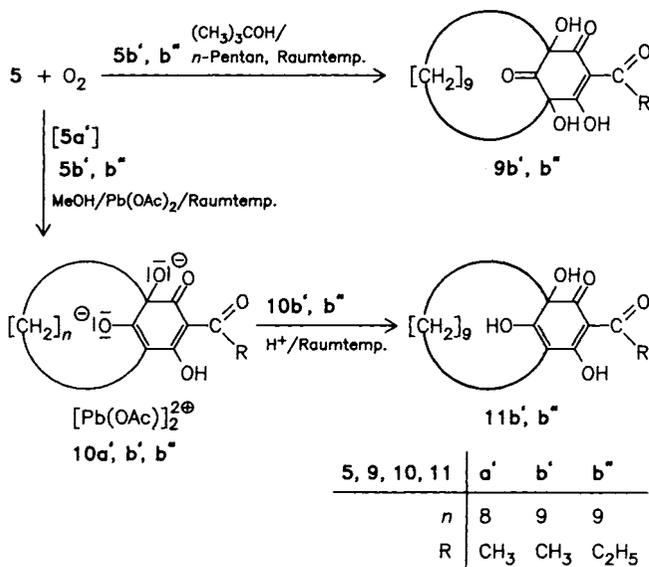
Die präparative Autoxidation in basischem Medium, die wir am Beispiel von **3b** untersucht haben, führte nach 17 Stunden bei 110°C in gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung zur monohydroxylierten Verbindung **8b**.

Shannon et al.<sup>7)</sup> konnten bei der Autoxidation von Deoxyhumulon zu Humulon kein Hydroperoxid nachweisen. Andererseits wurden bei der Lufoxidation von Dimedonen<sup>14a)</sup>, bei Resorcin-Derivaten<sup>14b)</sup> und bei speziell substituierten Phenolen<sup>14c,d)</sup> in zum Teil sehr guten Ausbeuten Hydroperoxide isoliert.

Da Hydroperoxide im basischen Medium leicht zu den entsprechenden Hydroxyverbindungen abgebaut werden<sup>15)</sup>, haben wir die Autoxidation der Verbindungen **3a–c** auch im neutralen Medium untersucht. Bei den Umsetzungen in *tert*-Butylalkohol/*n*-Pentan bei Raumtemperatur isolierten wir aus **3a** und **3b** die Hydroperoxide **7a** und **7b**, aus **3c** jedoch die Hydroxyverbindung **8c**. Offensichtlich ist die Stabilität des aus **3c** gebildeten Hydroperoxids so klein, daß es sofort zur Hydroxyverbindung weiterreagiert, wie dies z. B. auch bei Stereoiden im neutralen Medium beobachtet worden ist<sup>16)</sup>.



Bei der Oxidation der 6-Acyl- $[n]$ (2,4)phloroglucinophane **5** entstehen selbst im neutralen Bereich die zweifach hydroxylierten Verbindungen **9**. Nur in Gegenwart von Blei(II)-Acetat<sup>17)</sup> werden die mit **8** vergleichbaren monohydroxy-



lierten Verbindungen **11** in sehr guten Ausbeuten erhalten, wobei zunächst die schwer löslichen Bleisalze **10** ausfallen, die durch Behandeln mit Säure die Verbindungen **11** ergeben.

Die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten bei der Autoxidation der Phloroglucinderivate **3**, **5** und **6** sind nicht einheitlich zu deuten, da eine starke Abhängigkeit dieser Reaktion vom Gleichgewicht Phenol  $\rightarrow$  Phenolat zu erwarten ist, über das insbesondere in den organischen Lösungsmitteln keine zuverlässige Aussage gemacht werden kann.

Aus den experimentellen Ergebnissen (Tab. 1 und 2) lassen sich jedoch folgende Schlußfolgerungen ziehen:

a) Bei der Autoxidation der Phloroglucinophane **3** in Gegenwart von Pyridin reagiert die Verbindung **3c** mit der größten Ringspannung und der größten Acidität deutlich rascher als **3b**. Eine analoge Aciditätsabstufung in Abhängigkeit von der Ringspannung wurde bereits von Prelog et al.<sup>18)</sup> bei Polymethylen-4-nitrophenolen beschrieben. **3a** kann bezüglich der Ringspannung und der Acidität nicht in diesen Vergleich miteinbezogen werden, weil es hauptsächlich in der Dienon-Struktur und nicht als Phenol vorliegt<sup>3)</sup>.

b) Ein Vergleich der Autoxidation von **3b** mit den entsprechenden acylierten Verbindungen **5b'** bzw. **5b''** im neutralen Medium zeigt, daß die acylierten Derivate etwas leichter oxidierbar sind, was mit ihrer größeren Acidität (Tab. 2) und der dadurch bedingten höheren Phenolatkonzentration erklärt werden könnte. Der elektronenanziehende und damit anionenstabilisierende Einfluß der Acylreste in den Acylderivaten **5b'**, **5b''** ist auch aus den chemischen Verschiebungen der <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zu entnehmen.

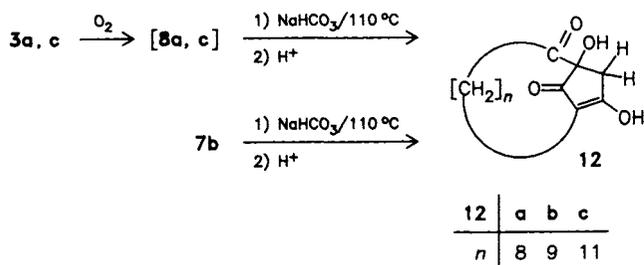
c) Die deutlich größere Autoxidationsgeschwindigkeit der Phloroglucinophane **3b** und **5b'** im Vergleich zu den nicht überbrückten Diethylphloroglucinen **6** und **6'** könnte durch die besonderen Elektronenzustände in Metacyclophanen<sup>18)</sup> bedingt sein. Einfache MO-Rechnungen zeigen, daß in Metacyclophanen die Entartung der beiden obersten besetzten Orbitale aufgehoben ist und daß damit eine Anhebung ihres HOMO im Vergleich zum HOMO des entarteten Benzols die Folge ist<sup>19)</sup>. Geht man davon aus, daß diese Überlegungen auch auf die entsprechenden Anionen zutreffen, so wäre die leichter erfolgende Autoxidation der Phloroglucinophane im Vergleich zu den Phloroglucinen zu verstehen.

### Umlagerung der Oxidationsprodukte **8**

Wie schon einleitend ausgeführt, lagert Humulon im alkalischen Medium leicht zu Isohumulon um<sup>6,7)</sup>. Uns interessierte nun neben den bei der Umlagerung der Oxidationsprodukte **8** entstehenden Hydroxycyclopentenonen<sup>20)</sup> auch der Einfluß der Ringspannung in den Verbindungen **8a–c** auf ihre Umlagerungsgeschwindigkeit.

Zur Untersuchung der Umlagerung von **8a, c** haben wir **3a, c** drei Stunden bei 20°C in Pentan/*tert*-Butylalkohol mit Sauerstoff oxidiert und nach Entfernen des Lösungsmittels im Hochvakuum die zurückbleibenden Hydroxyverbindungen **8a, c** direkt in gesättigter wäßriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung zwei Stunden auf 110°C erhitzt. Auf diese

Weise wurden die Umlagerungsprodukte **12a, c** in 59- bzw. 57proz. Ausb. isoliert. Dagegen konnten wir bei analoger Reaktionsführung ausgehend von **3b** nur in kleinen Mengen das Umlagerungsprodukt **12b** (von **8b**) dünnschichtchromatographisch nachweisen und erhielten als Endprodukte dieser Umsetzung nur undefinierte Polymerprodukte. Bei der Umsetzung des isolierten Hydroperoxids **7b** in gesättigter wässriger Natriumhydrogencarbonat-Lösung unter analogen Reaktionsbedingungen (2 h, 110°C) gelang es, das Umlagerungsprodukt **12b** mit 32% Ausbeute zu isolieren – ein vollständiger Umsatz war nach dieser Reaktionszeit noch nicht erfolgt.



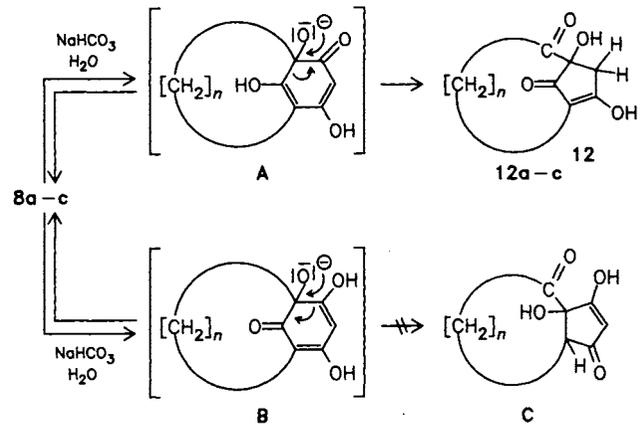
Die tertiär-Ketol- bzw.  $\alpha$ -Oxoalkohol-Umlagerung ist mit der Benzilsäure-Umlagerung vergleichbar<sup>21</sup>. Nach Untersuchungen von W. von Doering et al.<sup>22</sup> sollte sie nur dann stattfinden, wenn eine sterisch bedingte Spannung im Molekül die Aktivierungsenergie für die Umlagerung in ausreichendem Maße herabsetzt. Die Umlagerungen der Verbindungen **8a–c** stellen schöne Beispiele für diese Aussage zur Abhängigkeit der Umlagerungstendenz von der Spannungsenergie dar.

Geht man nun davon aus, daß vergleichbare bzw. keine beachtenswerte Unterschiede in den Spannungsenergien beim Übergang der Sechsringe in den Verbindungen **8** zu den Fünfringen in den Verbindungen **12** auftreten, dann könnten die unterschiedlichen Spannungsenergien im Cyclophanteil der Verbindungen **8** und **12** angenähert aus einem Vergleich der in Tab. 1 für die entsprechenden Cycloalkane angegebenen Werte entnommen werden. Demnach würde der Energiegewinn beim Übergang des Elfringes von **8a** in den Zwölfring von **12a** ca. 7 kcal/mol betragen und beim Übergang des 14gliedrigen Ringes von **8c** in den 15gliedrigen Ring von **12c** ca. 10 kcal/mol, während der Übergang des Zwölfrings von **8b** in den 13gliedrigen Ring von **12b** mit ca. 1 kcal/mol endotherm wäre.

Die deutlich leichter und mit besseren Ausbeuten erfolgende Umlagerung von **8a, c** im Vergleich zu **8b** entspricht demnach den Erwartungen, die man aufgrund der energetischen Verhältnisse hat.

Unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Ringspannungen wird auch leicht verständlich, daß bei den Umlagerungen der Verbindungen **8** in keinem Fall ein der Humulon-Isohumulon-Umlagerung vergleichbares Produkt **C**<sup>6,7</sup> gefunden wurde. Bei der Umsetzung von **8a–c** mit Hydrogencarbonat werden mit vergleichbarer Wahrscheinlichkeit die für die Umlagerungen entscheidenden Anionen **A** und **B** entstehen.

Ausgehend von **A** kommt es dann in allen Fällen zu einer Ringerweiterung im Cyclophanteil, was bei **8a** und **8c** zu einem deutlichen Energiegewinn und damit zur Umlagerung führt. Bei einer Umlagerung der Anionen **B** zu den Verbindungen **C** bleibt jedoch die Ringgröße des Cyclophanteiles in allen Fällen erhalten, womit die treibende Kraft für die Umlagerung fehlt, was das Nichtauftreten der Verbindungen **C** erklärt. Der Beweis für die Struktur der Verbindungen **12** wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse von **12a** erbracht<sup>3a,23</sup>.



Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Unterstützung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Gaschromatographie: Hewlett-Packard, Modell 5700 A und 5710 A, Glassäule: 2.3 m  $\times$  2 mm, Phasen: OV 17 auf Chromosorb W; Carlo Erba Fractovap, Modell GI. Kapillarglassäule 20 m, SE 54. – Gaschromatographie/Massen-Spektren: Carlo Erba Fractovap 2151 AC-Spezial (Fa. Brechbühler AG), Finnigan 4023, Glas-kapillaren: 20 m, Phase SE 54, Bedingungen: CI, Methan. – NMR-Spektren: <sup>1</sup>H: Varian A 60 (60 MHz) und T 60 (60 MHz) sowie Bruker CXP 300 (300 MHz), TMS interner Standard. – <sup>13</sup>C: Bruker CXP 300 (75.45 MHz), TMS interner Standard. – EI-Massenspektren: Varian Massenspektrometer MAT 711.

### [11](2,4)Phloroglucinophan (**3c**)

a) *1-Methoxy-1-cyclotetradecen* (**1c**): Man gibt zu 15.0 g (71.3 mmol) Cyclotetradecanon bei Raumtemp. 8.3 g (78.2 mmol) Orthoameisensäure-trimethylester und 0.14 g (0.8 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure, rührt 36 h bei Raumtemp. und destilliert anschließend aus dem roten Reaktionsgemisch bei Normaldruck über eine Vigreux-Kolonnen die flüchtigen Bestandteile ab. Der Rückstand wird im Wasserstrahlvak. fraktioniert. Die zuletzt übergehende Fraktion wird mit 0.5 g LiAlH<sub>4</sub> versetzt, einige min gerührt, dann wird abfiltriert und i. Vak. destilliert. Ausb. 11.8 g (74%), Sdp. 157–158°C/10 Torr. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.0–2.4 (m, 24H, –[CH<sub>2</sub>]<sub>12</sub>–), 3.5 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 4.4 (t, 1H, C=CH).

C<sub>15</sub>H<sub>28</sub>O (224.4) Ber. C 80.29 H 12.57 Gef. C 80.20 H 12.50

b) Man tropft unter Rühren bei 0°C zu der Lösung von 2.25 g (10.0 mmol) **1c** in 8 ml Diethylether langsam die Lösung von 0.7 g (4.9 mmol) Malonyldichlorid (**2**) in 8 ml Diethylether und rührt 3 h bei 0°C nach. Der ausgefallene farblose Feststoff wird über eine Umkehrfritte abfiltriert und mit absol. Diethylether gewaschen.

Ausb. 0.72 g (45%) [11](2,4)Phloroglucinophan-3-methylether-hydrochlorid, Schmp. 84°C (Zers.).

$C_{18}H_{29}ClO_3$  (328.9) Ber. C 65.74 H 8.89 Cl 10.78  
Gef. C 65.37 H 9.00 Cl 8.89

[11](2,4)Phloroglucinophan-3-methylether:

$C_{18}H_{28}O_3$  Ber. 292.2038, Gef. 292.2038 (MS).

c) Eine Suspension von 0.72 g (2.2 mmol) des vorstehenden Hydrochlorids in 50 ml entgastem Wasser wird 4.5 h unter  $N_2$  gerührt. Der gelbliche Feststoff wird unter  $N_2$  abfiltriert, mit Phosphorpentoxid im Exsiccator getrocknet und aus 5 ml Benzol unter  $N_2$  umkristallisiert. Ausb. 0.60 g (98%) **3c**, Schmp. 160–162°C.

$C_{17}H_{26}O_3$  Ber. 278.1882 Gef. 278.1883 (MS)

6-Acyl-[9](2,4)phloroglucinophane

6-Acetyl-[9](2,4)phloroglucinophan (**5b'**): Zu der Suspension von 0.50 g (1.9 mmol) [9](2,4)-Phloroglucinophan (**3b**)<sup>30</sup> und 1.36 g (9.8 mmol) Aluminiumtrichlorid in 10 ml 1,2-Dichlorethan werden bei 0°C 0.24 g (2.3 mmol) Acetanhydrid (**4a**) gegeben. Es wird 3.5 h bei Raumtemp. gerührt, dann das Gemisch auf 30 ml halbkonz. HCl gegossen, das gelbliche Rohprodukt (0.45 g) abfiltriert, getrocknet und aus 9.5 ml Toluol unter Ar umkristallisiert. Ausb. 0.40 g (68%) grünelbe Kristalle, Schmp. 205–207°C (Zers.). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 0.3 - 2.2$  (m, 14H,  $-\text{[CH}_2\text{]}_7-$ ), 2.4–3.2 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{[CH}_2\text{]}_7\text{CH}_2-$ ), 2.6 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 8.8 (s, 1H, OH), 11.0 (s, 2H, 2 OH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 203.32$  (C=O), 161.29 (C-3), 158.87 (C-1, -5), 107.09 (C-2, -4), 105.39 (C-6), 32.41 (CH<sub>3</sub>), 26.08, 25.15, 25.05 und 23.73 (jeweils 2C von  $-\text{[CH}_2\text{]}_4\text{CH}_2\text{[CH}_2\text{]}_4-$ ), 20.92 ( $-\text{[CH}_2\text{]}_4\text{CH}_2\text{[CH}_2\text{]}_4-$ ).

$C_{17}H_{24}O_4$  (292.4) Ber. C 69.84 H 8.27 Gef. C 69.60 H 8.27

6-Propionyl-[9](2,4)phloroglucinophan (**5b''**): Wie vorstehend beschrieben aus 0.25 g (1.0 mmol) **3b**, 0.68 g (5.1 mmol) AlCl<sub>3</sub> in 5 ml 1,2-Dichlorethan und 0.16 g (1.3 mmol) Propansäureanhydrid (**4b**), jedoch 5stdg. Nachrühren bei Raumtemp. Das Reaktionsgemisch wird auf 20 ml halbkonz. HCl gegossen und die wäbr. Phase mit Dichlormethan ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen werden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand wird mit Phosphorpentoxid getrocknet und in 1 ml Toluol aufgenommen. Ausb. 0.19 g (63%) gelbe Nadeln nach Stehen bei Raumtemp., Schmp. 161–163°C. – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 0.50 - 1.62$  (m, 14H,  $-\text{[CH}_2\text{]}_7-$ ), 1.07 (t, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.65–2.77 (m, 4H,  $-\text{CH}_2\text{[CH}_2\text{]}_7\text{CH}_2-$ ), 3.07 (q, <sup>3</sup>J = 7.2 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 9.22 (s, 1H, OH), 11.39 (s, 2H, OH). – <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO):  $\delta = 206.73$  (C=O), 160.92 (C-3), 158.72 (C-1, -5), 107.11 (C-2, -4), 104.95 (C-6), 36.47 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26.11, 25.15, 25.05 und 23.76 (jeweils 2C von  $-\text{[CH}_2\text{]}_4\text{CH}_2\text{[CH}_2\text{]}_4-$ ), 20.95 ( $-\text{[CH}_2\text{]}_4\text{CH}_2\text{[CH}_2\text{]}_4-$ ), 9.03 (CH<sub>3</sub>).

$C_{18}H_{26}O_4$  (306.4) Ber. C 70.56 H 8.55 Gef. C 70.36 H 8.52

Bestimmung der Autoxidationsgeschwindigkeiten von [9](2,4)-Phloroglucinophan (**3b**), der 6-Acyl-[9](2,4)phloroglucinophane **5b'**, **5b''**, von 2,4-Diethylphloroglucin (**6**)<sup>24</sup> und 2-Acetyl-4,6-diethylphloroglucin (**6'**)<sup>17</sup> nach Lit.<sup>7b)</sup> (zu Tab. 2)

Allgemeines: Substrat und interner Standard werden im Lösungsmittelgemisch gelöst. Die Lösung wird in einem 100-ml-Rundkolben unter Sauerstoff bei Raumtemp. die angegebene Zeit gerührt. Nach Entfernen der Lösungsmittel i. Vak. wird der Rückstand in 0.1 ml Dimethylformamid gelöst. Die Lösung wird mit 0.1 ml Hexamethyldisilazan versetzt, 30 min bei 50°C gerührt und anschließend mit 0.2 ml Dichlormethan verdünnt. Von dieser Lösung werden 2  $\mu$ l gaschromatographisch untersucht. Mit Hilfe des aus Eichmessungen unterschiedlicher Mengen Substrat und konstanter Mengen Standard nach Lit.<sup>25)</sup> bestimmten Eichfaktors  $f_i$  wurde

dann die noch vorhandene Menge Substrat berechnet und der Oxidationsgrad mittels der eingewogenen Menge Substrat bestimmt.

GC/MS (CI: Methan): a) Von 1,3,5-Tris(trimethylsilyloxy)[9]metacyclophan, dargestellt als Vergleichssubstanz aus 5.2 mg [9](2,4)-Phloroglucinophan in 0.1 ml Dimethylformamid und 0.1 ml Hexamethyldisilazan:  $C_{24}H_{46}O_3Si_3$  (466.9), gef.  $M^{+} m/z = 467$ . – b) Von 1,3,5-Tris(trimethylsilyloxy)[11]metacyclophan, analog dargestellt aus 5.2 mg [11](2,4)Phloroglucinophan, 0.1 ml Dimethylformamid und 0.1 ml Hexamethyldisilazan:  $C_{26}H_{50}O_3Si_3$  (494.5), gef.  $M^{+} m/z = 495$ .

Tab. 3. Ansätze

Substrat (mg)	int. Standard <sup>a)</sup> (mg)	Lösungsmittel <sup>b)</sup> [ml]	Oxidationszeit [h]	Eichfaktor $f_i$	Oxidationsgrad (%)
<b>3b</b> (18.8)	I (10.1)	15	0.5	1.02	17
<b>5b'</b> (23.1)	I (17.0)	15	0.5	1.05	26
<b>5b''</b> (13.0)	I (8.0)	15	0.5	1.10	46
<b>6</b> (17.4)	II (9.4)	15	3.0	0.45	21
<b>6'</b> (4.4)	II (10.0)	10	3.0	0.62	72

<sup>a)</sup> I = Nonadecan, II = Phloroglucin-trimethylether. – <sup>b)</sup> Diethylether/tiefsiedender Petrolether (1:1).

#### Autoxidation der [n](2,4)Phloroglucinophane **3**

##### a) Im neutralen Medium

10-(Hydroperoxy)-13,14-dihydroxybicyclo[8.3.1]tetradeca-1(14),12-dien-11-on (**7a**): Eine Lösung von 90.8 mg (0.40 mmol) **3a** in 30 ml tert-Butylalkohol/n-Pentan (2:1) wird unter Sauerstoff 2.5 h bei Raumtemp. gerührt. Die gelbgrüne Lösung wird dann i. Vak. – zuletzt i. Hochvak. – vom Lösungsmittel befreit und der Rückstand aus wenig Diethylether umkristallisiert. Ausb. 32 mg (30%), Schmp. 70°C (Zers.).

$C_{14}H_{20}O_5$  (268.3) Ber. C 62.67 H 7.51 Gef. C 62.67 H 7.94  
Hydroperoxid-Gehalt: 97% (iodometrisch nach Lit.<sup>26)</sup> bestimmt)

11-(Hydroperoxy)-14,15-dihydroxybicyclo[9.3.1]pentadeca-1(15),13-dien-12-on (**7b**): Eine Lösung von 250.0 mg (1.0 mmol) **3b** in 75 ml tert-Butylalkohol/n-Pentan (2:1) wird unter Sauerstoff 24 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird wie unter **7a** beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 149 mg (53%), Schmp. 122°C (Zers.).

$C_{15}H_{22}O_5$  (282.3) Ber. C 63.81 H 7.85 Gef. C 64.05 H 8.00  
Hydroperoxid-Gehalt: 97% (iodometrisch bestimmt)

13,16,17-Trihydroxybicyclo[11.3.1]heptadeca-1(17),15-dien-14-on (**8c**): Eine Lösung von 14.0 mg (0.05 mmol) **3c** in 20 ml tert-Butylalkohol/n-Pentan (2:1) wird unter Durchleiten eines schwachen Sauerstoffstroms 15 h bei Raumtemp. gerührt. Dann wird wie unter **7a** beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 9.7 mg (66%), Schmp. 160–162°C (Zers.). – Iodometrie: 0% Hydroperoxid.

$C_{17}H_{26}O_4$  (294.4) Ber. C 69.36 H 8.90 Gef. C 69.54 H 9.08

##### b) Im basischem Medium

Bestimmung des Autoxidationsgrades nach Lit.<sup>7)</sup> (s. vorstehend): Zu Beginn der Messungen wurde zu den Lösungen überschüssiges Pyridin (5 Mol-Äquivalente) gegeben, anschließend wurde sofort eine Probe entnommen und wie oben beschrieben silyliert. Nach

30 min. Oxidationszeit wurde eine weitere Probe entnommen und ebenfalls silyliert. Zur Aufarbeitung wurden die Proben mit 5 ml 2 N HCl angesäuert und zweimal mit jeweils 20 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden 1 h unter Ar mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Einengen im Rotationsverdampfer wurde der Rückstand wie bei der Bestimmung des Autoxidationsgrades im neutralen Medium beschrieben (s. vorstehend) aufgearbeitet (Ergebnis s. Tab. 1).

**11,14,15-Trihydroxybicyclo[9.3.1]pentadeca-1(15),13-dien-12-on (8b):** Eine Lösung von 0.25 g (1.0 mmol) **3b** in 60 ml einer ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung wird 17 h unter Rühren und Rückfluß sowie unter Durchleiten eines schwachen Sauerstoffstroms erhitzt. Nach Abkühlen wird die goldgelbe Lösung mit konz. HCl auf pH 1–2 angesäuert und dreimal mit jeweils 40 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die Extrakte werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Rotationsverdampfer vom Lösungsmittel befreit. Der ölige Rückstand wird mit Diethylether versetzt und der ausgefallene farblose Feststoff aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 0.060 g (22%), Schmp. 165–167°C (Zers.). – Iodometrie: 0% Hydroperoxid.

$C_{15}H_{22}O_4$  Ber. 266.1518 Gef. 266.1519 (MS)

**Autoxidation der 6-Acyl-[9](2,4)phloroglucinophane 5b', 5b''**

**13-Acetyl-1,11,14-trihydroxybicyclo[9.3.1]pentadec-13-en-12,15-dion (9b'):** Eine Lösung von 146.0 mg (0.50 mmol) **5b'** in 35 ml *tert*-Butylalkohol/*n*-Pentan (2:1) wird unter Sauerstoff bei Raumtemp. 71 h gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird der Rückstand aus 2.5 ml Toluol umkristallisiert. Ausb. 62 mg (38%) farblose Kristalle, Schmp. 166–167°C (Zers.). –  $^1H$ -NMR ( $[D_6]DMSO$ ):  $\delta$  = 0.90–1.65 (m, 14H,  $-[CH_2]_7-$ ), 1.70–2.05 (m, 4H,  $-CH_2[CH_2]_7-CH_2-$ ), 2.37, 2.54 (2 s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 4.10–7.00 (s, 3H, 3 OH).

$C_{17}H_{24}O_6$  (324.4) Ber. C 62.95 H 7.46 Gef. C 62.90 H 7.25  
Molmasse Ber. 324.1572 Gef. 324.1571 (MS)

**1,11,14-Trihydroxy-13-propionylbicyclo[9.3.1]pentadec-13-en-12,15-dion (9b''):** Aus 77.0 mg (0.25 mmol) **5b''** in 17.5 ml *tert*-Butylalkohol/*n*-Pentan (2:1) wie unter **9b'** beschrieben, jedoch 20 h Rühren. Nach Entfernen der Lösungsmittel im Rotationsverdampfer wird der Rückstand aus Diethylether umkristallisiert. Ausb. 8 mg (10%) farblos Feststoff, Schmp. 158–159°C.

$C_{18}H_{26}O_6$  Ber. 338.1729 Gef. 338.1728 (MS)

**Bleisalze 10**

**Bis(acetylblei)-12-acetyl-11-hydroxy-13-oxobicyclo[8.3.1]tetradeca-10(14),11-dien-1,14-diolat (10a'):** Man gibt bei 0°C zu der Suspension von 1.33 g (10.0 mmol) Aluminiumtrichlorid und 0.47 g (2.0 mmol) **3a** in 10 ml 1,2-Dichlorethan 0.28 g (2.4 mmol) Acetanhydrid (**4a**) und rührt anschließend 4 h bei Raumtemp. Das Gemisch wird dann in 80 ml 1 N Natriumcarbonat-Lösung gegossen. Es wird 20 min. unter Rückfluß erhitzt und von ausgefallenem Aluminiumhydroxid abfiltriert. Die wäßrige Phase wird mit verd. HCl schwach angesäuert und mit Diethylether ausgeschüttelt. Der etherische Extrakt wird mit ges. Natriumchlorid-Lösung gewaschen, mit Magnesiumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel i. Vak. befreit. Der hellgelbe, schaumige Rückstand wird in 10 ml Methanol gelöst. Die Lösung wird zu einer Lösung von 1.52 g (4.0 mmol) Pb(OAc)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O in 10 ml Methanol gegeben. Es wird 21 h bei Raumtemp. unter Sauerstoff gerührt, das ausgefallene gelbe Produkt abfiltriert, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 0.24 g (15%), Schmp. 202–203°C (Zers.).

$C_{20}H_{26}O_9Pb_2$  (824.8) Ber. C 29.13 H 3.18 Gef. C 29.34 H 3.26

**Bis(acetylblei)-13-acetyl-12-hydroxy-14-oxobicyclo[9.3.1]pentadeca-11(15),12-dien-1,15-diolat (10b'):** Man gibt zu der Lösung von 227.6 mg (0.6 mmol) Pb(OAc)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O in 3 ml Methanol die Lösung von 73.1 mg (0.25 mmol) **5b'** in 3 ml Methanol und rührt unter Sauerstoff 26.5 h bei Raumtemp. Der auskristallisierte gelbe Feststoff wird abfiltriert, mit kaltem Methanol gewaschen und getrocknet. Ausb. 180 mg (86%), Schmp. 223–224°C (Zers.).

$C_{21}H_{28}O_9Pb_2$  (838.8) Ber. C 30.07 H 3.36 Gef. C 29.86 H 3.34

**Bis(acetylblei)-12-hydroxy-13-propionyl-14-oxobicyclo[9.3.1]pentadeca-11(15),12-dien-1,15-diolat (10b''):** Wie unter **10b'** beschrieben aus 227.6 mg (0.60 mmol) Pb(OAc)<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O in 3 ml Methanol und 76.6 mg (0.25 mmol) **5b''** in 3 ml Methanol. Ausb. 211 mg (99%), Schmp. 205°C (Zers.).

$C_{22}H_{30}O_9Pb_2$  (852.8) Ber. C 30.98 H 3.55 Gef. C 30.82 H 3.64

**Ketone 11**

**13-Acetyl-11,14,15-trihydroxybicyclo[9.3.1]pentadeca-1(15),13-dien-12-on (11b'):** 180.0 mg (0.21 mmol) **10b'**, 30 ml 0.5 N HCl und 30 ml Diethylether werden 2 h kräftig gerührt, anschließend wird die gelbgrüne organische Phase abgetrennt, mit ges. NaCl-Lösung gewaschen und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels wird der Rückstand aus 2 ml Toluol umkristallisiert. Ausb. 58 mg (89%) gelbgrüne Kristalle, Schmp. 152–153°C. –  $^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.24–1.93 (m, 16H,  $-[CH_2]_8CH_2-$ ), 2.39–2.51 (m, 2H,  $[CH_2]_8CH_2$ ), 2.54 (s, 3H, COCH<sub>3</sub>), 4.20 (s, breit, OH), 11.85 (s, 1H, OH). –  $^{13}C$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 197.16 (C=O), 195.90 (C-14), 191.27 (C-12), 170.19 (C-15), 110.51 (C-10), 105.58 (C-13), 79.39 (C-1), 77.70 (C-2), 43.86 (C-9), 26.61 (CH<sub>3</sub>), 25.89, 25.16, 23.91, 23.25, 22.25, 20.62, 19.99 (C-3 bis C-9).

$C_{17}H_{24}O_5$  (308.4) Ber. C 66.21 H 7.84 Gef. C 66.00 H 7.82

**11,14,15-Trihydroxy-13-propionylbicyclo[9.3.1]pentadeca-1(15),13-dien-12-on (11b''):** Wie vorstehend beschrieben aus 206.7 mg (0.24 mmol) **10b''**, 30 ml 0.5 N HCl und 30 ml Diethylether, jedoch Umkristallisieren aus Diethylether; Ausb. 53 mg (66%) grüngelbe Kristalle, Schmp. 126–127°C.

$C_{18}H_{26}O_5$  (322.4) Ber. C 67.06 H 8.13 Gef. C 67.19 H 8.06

**Umlagerung der Oxidationsprodukte 8 (ausgehend von 3 ohne Isolierung von 8)**

**1,12-Dihydroxybicyclo[9.2.1]tetradec-11-en-2,14-dion (12a):** Eine Lösung von 0.236 g (1.0 mmol) **3a** in 60 ml *tert*-Butylalkohol/*n*-Pentan (2:1) wird unter Durchleiten von Sauerstoff 3 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abdestillieren der Lösungsmittel i. Vak. – zuletzt i. Hochvak. – gibt man zum Rückstand 60 ml einer ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung, erhitzt 2 h unter Rückfluß (110°C), läßt abkühlen, säuert dann mit konz. HCl auf pH 2 an und schüttelt dreimal mit jeweils 30 ml Diethylether aus. Die organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet, dann wird im Rotationsverdampfer eingeeengt, der Rückstand in wenig Diethylether aufgenommen und der ausgefallene Feststoff aus Chloroform umkristallisiert. Ausb. 0.15 g (59%), Schmp. 184–186°C (Zers.) (Lit.<sup>3a</sup> 188–190°C). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 252.1 (68.95) [ $M^{+}$ ], 224.1 (28.35), 140.1 (57.62), 126.0 (100), 125.0 (22.42), 111.0 (13.78), 98.0 (36.53), 43.1 (46.58), 28.0 (21.96).

$C_{14}H_{20}O_4$  Ber. 252.1361 Gef. 252.1361 (MS)

**1,15-Dihydroxybicyclo[12.2.1]heptadec-14-en-2,17-dion (12c):** Eine Lösung von 13.9 mg (0.05 mmol) **3c** in 20 ml ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung wird unter Durchleiten von Sauerstoff 2 h unter Rückfluß (110°C) erhitzt. Nach Abkühlen wird mit konz. HCl auf pH 1–2 angesäuert und wie unter **12a** beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 8.4 mg (57%), Schmp. 183–184°C (CHCl<sub>3</sub>). – MS

(70 eV):  $m/z$  (%) = 294.1 (96.53) [ $M^{+}$ ], 266.1 (53.22), 140.1 (49.61), 126.0 (100), 125.0 (24.44), 111.0 (15.45), 98.0 (26.58), 43.1 (42.00), 28.0 (53.69).  $C_{17}H_{26}O_4$  Ber. 294.1831 Gef. 294.1832 (MS)

#### Umlagerung von 7b

1,13-Dihydroxybicyclo[10.2.1]pentadec-12-en-2,15-dion (**12b**): Aus 70.6 mg (0.25 mmol) **7b** in 30 ml ges. Natriumhydrogencarbonat-Lösung wie bei der Umlagerung von **3a**, **c** beschrieben. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. bleibt ein gelbliches Öl zurück, das in wenig Diethylether aufgenommen wird. In der Kälte fallen 21 mg (32%) farblose Kristalle aus, Schmp. 160–161°C (Zers.). – MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 266.2 (100) [ $M^{+}$ ], 238.2 (29.66), 140.1 (37.20), 126.0 (83.09), 125.0 (18.64), 111.1 (10.42), 98.1 (20.54), 43.1 (35.57).  $C_{15}H_{22}O_4$  Ber. 266.1518 Gef. 266.1519 (MS)

#### CAS-Registry-Nummern

**1c**: 121329-50-8 / **2**: 1663-67-8 / **3a**: 83436-40-2 / **3b**: 82436-42-4 / **3c**: 121329-49-5 / **5b'**: 121329-53-1 / **5b''**: 121329-54-2 / **7a**: 121329-57-5 / **7b**: 121329-58-6 / **8b**: 121329-60-0 / **8c**: 121329-59-7 / **9b'**: 121329-61-1 / **9b''**: 121329-62-2 / **10a'**: 121329-63-3 / **10b'**: 121329-64-4 / **10b''**: 121329-65-5 / **11b'**: 121329-66-6 / **11b''**: 121329-67-7 / **12a**: 83436-43-5 / **12b**: 121329-68-8 / **12c**: 121351-45-9 / Cyclotetradecanon: 3603-99-4 / [11](2,4)Phloroglucinophan-3-methyletherhydrochlorid: 121329-51-9 / [11](2,4)Phloroglucinophan-3-methylether: 121329-52-0 / 1,3,5-Tris(trimethylsiloxy)[9]metacyclophan: 121329-55-3 / 1,3,5-Tris(trimethylsiloxy)[11]metacyclophan: 121329-56-4

<sup>1)</sup> XVIII. Mitteilung: Th. Ziegler, H. Möhler, F. Effenberger, *Chem. Ber.* **120** (1987) 373.

<sup>2)</sup> <sup>2a)</sup> B. Spachmann, *Diplomarbeit*, Univ. Stuttgart, 1984. – <sup>2b)</sup> B. Spachmann, *Dissertation*, Univ. Stuttgart, 1987. – <sup>2c)</sup> K. H. Schönwälder, *Dissertation*, Univ. Stuttgart, 1982.

<sup>3)</sup> <sup>3a)</sup> F. Effenberger, K. H. Schönwälder, J. J. Stezowski, *Angew. Chem.* **94** (1982) 1863; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 871; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1833–1844. – <sup>3b)</sup> K. H. Schönwälder, P. Kollat, J. J. Stezowski, F. Effenberger, *Chem. Ber.* **117** (1984) 3280.

<sup>4)</sup> F. Effenberger, F. Reisinger, K. H. Schönwälder, P. Bäuerle, J. J. Stezowski, K. H. Jogun, K. Schöllkopf, W.-D. Stohrer, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 882.

<sup>5)</sup> W. Kurze in *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, Bd. 8, 4. Aufl., S. 31, Verlag Chemie, Weinheim 1974.

<sup>6)</sup> <sup>6a)</sup> R. Stevens, *Chem. Rev.* **67** (1967) 19. – <sup>6b)</sup> A. Vogler, H. Kunkely, *J. Chem. Educ.* **59** (1982) 25.

<sup>7)</sup> <sup>7a)</sup> E. Collins, G. D. John, P. V. R. Shannon, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1975**, 96. – <sup>7b)</sup> M. R. Cann, A.-M. Davis, P. V. R. Shannon, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1984**, 1413.

<sup>8)</sup> <sup>8a)</sup> M. A. Winnik, *Chem. Rev.* **81** (1981) 491. – <sup>8b)</sup> J. F. Liebmann, A. Greenberg, *Chem. Rev.* **76** (1976) 311.

<sup>9)</sup> A. Albert, E. P. Serjeant, *Ionization Constants of Acids and Bases*, A. Laboratory Manual, 3<sup>rd</sup> ed., S. 70ff, Methuen and Co., London and Wiley, New York 1962.

<sup>10)</sup> <sup>10a)</sup> J. P. Guthrie, *Can. J. Chem.* **57** (1979) 1177. – <sup>10b)</sup> M. Capponi, I. Gut, J. Wirz, *Angew. Chem.* **98** (1986) 358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 344.

<sup>11)</sup> K. C. Gulati, S. R. Seth, K. Venkataraman, *Org. Synth.*, Coll. Vol. **2** (1943) 522.

<sup>12)</sup> <sup>12a)</sup> F. M. Dean, A. Robertson, *J. Chem. Soc.* **1953**, 1241. – <sup>12b)</sup> A. S. R. Anjaneyulu, U. V. Mallavadhani, Y. Vankateswarlu, A. V. Rama Prasad, *Indian J. Chem.* **26B** (1987) 823.

<sup>13)</sup> M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., S. 228ff., Thieme Verlag, Stuttgart 1984.

<sup>14)</sup> <sup>14a)</sup> H. Bredereck, G. Bauer, *Liebigs Ann. Chem.* **739** (1970) 117. – <sup>14b)</sup> H. Musso, D. Maaßen, *Liebigs Ann. Chem.* **689** (1965) 93. – <sup>14c)</sup> A. Nishinaga, A. Rieker, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4667. – <sup>14d)</sup> H. R. Gersmann, A. F. Bickel, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2711.

<sup>15)</sup> <sup>15a)</sup> H. Hock, F. Depke, G. Knauel, *Chem. Ber.* **83** (1950) 238. – <sup>15b)</sup> Y. Sprinzak, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 5449.

<sup>16)</sup> R. Y. Kirdani, D. S. Layne, *Biochem.* **4** (1965) 330.

<sup>17)</sup> S. J. Shaw, P. J. Smith, *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, 1882.

<sup>18)</sup> V. Prelog, K. Wiesner, W. Ingold, O. Häfliger, *Helv. Chim. Acta* **31** (1948) 1325.

<sup>19)</sup> <sup>19a)</sup> A. Greenberg, J. F. Liebman in *Organic Chemistry*, Bd. 38, *Strained Organic Molecules*, S. 65, Academic Press, New York und London 1978. – <sup>19b)</sup> E. Wasserman, R. S. Hutton, F. B. Bramwell, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 7429.

<sup>20)</sup> C. Santelli-Rouvier, M. Santelli, *Synthesis* **1983**, 429.

<sup>21)</sup> S. Selman, J. F. Eastham, *Quarterly Rev.* **14** (1960) 221.

<sup>22)</sup> W. von E. Doering, R. S. Urban, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 5938.

<sup>23)</sup> Wir danken Prof. Dr. J. J. Stezowski für die Mithilfe bei der Strukturermittlung.

<sup>24)</sup> W. Gruber, F. Traub, *Monatsh. Chem.* **77** (1947) 414.

<sup>25)</sup> R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase* Bd. 4, S. 206ff, Bibliographisches Institut, Mannheim 1965.

<sup>26)</sup> R. D. Mair, A. J. Graupner, *Anal. Chem.* **36** (1964) 194.