

Stereoselektive Synthesen von Alkoholen, I

C–C-Verknüpfende Synthese von Allylalkoholen aus Aldehyden und Ketonen

Reinhard W. Hoffmann*, Siegfried Goldmann, Norbert Maak, Rainer Gerlach, Fritz Frickel und Gertrud Steinbach

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,
Lahnberge, D-3550 Marburg an der Lahn

Eingegangen am 25. Mai 1979

Die Umwandlung von Aldehyden und Ketonen **2** in die um ein C-Atom reicheren Allylalkohole **3** gelingt durch Umsetzung zu den Vinylsulfoxiden **7**, deren Isomerisierung zu den Allylsulfoxiden **9** und nachfolgende [2,3]sigmatrope Umlagerung.

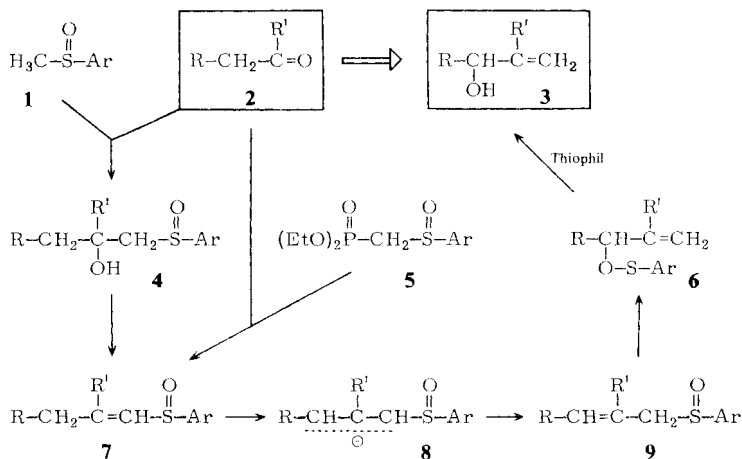
Stereoselective Synthesis of Alcohols, I

Synthesis of One-Carbon Homologous Allyl Alcohols from Aldehydes or Ketones

The high yield conversion of aldehydes and ketones **2** to the one-carbon homologous allyl alcohols **3** is achieved by condensation to the vinyl sulfoxides **7**, isomerisation to the allyl sulfoxides **9**, and subsequent [2,3]sigmatropic rearrangement.

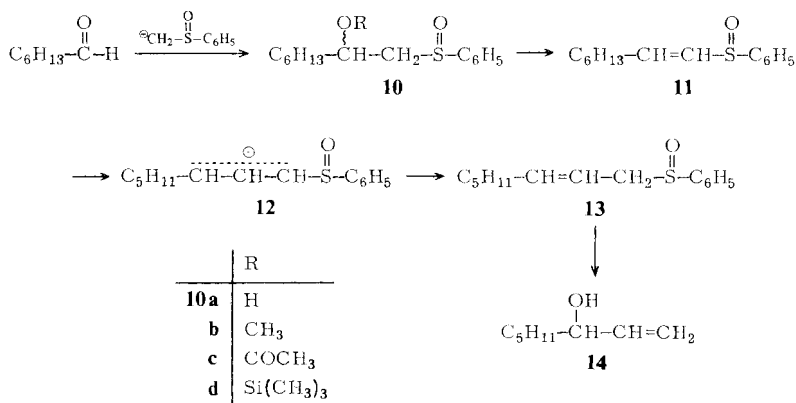
Im Hinblick auf die Synthese chiraler Allylalkohole richtete sich unser Augenmerk auf die von *Mislow*¹⁾ und *Evans*²⁾ entwickelte Umwandlung von Allylsulfoxiden **9** in Allylalkohole **3**, da sie die Möglichkeit eröffnet, im Zuge der [2,3]sigmatropen Umlagerung die Chiralität vom Schwefel auf den Kohlenstoff zu übertragen. Die bisher gebräuchlichen Darstellungen von Allylsulfoxiden **9** aus Allylalkoholen **3**²⁾ oder Allylsulfiden³⁾ eignen sich zum Aufbau chiraler Allylsulfoxide wenig. Daher entwickelten wir Synthesewege, die von den auch chiral leicht zugänglichen Sulfoxiden **1**⁴⁾ bzw. **5**⁵⁾ ausgehen.

Angelpunkt unserer Überlegungen waren die Vinylsulfoxide **7**, die aus **1** und Aldehyden bzw. Ketonen **2** über die β -Hydroxysulfoxide **4**⁶⁾, oder durch Wittig-Horner-Reaktion mit **5**⁷⁾, bzw. eine Peterson-Olefinierung⁸⁾ zugänglich sind. Daneben existieren weitere Zugangswege zu chiralen Vinylsulfoxiden⁹⁾. Da eine basen-katalysierte Isomerisierung von Vinylsulfoxiden **7** zu Allylsulfoxiden **9** bekannt ist¹⁰⁾, planten wir, die Vinylsulfoxide **7** zunächst stöchiometrisch zu den Allylanionen **8** zu deprotonieren, um diese dann kinetisch gelenkt bei tiefer Temperatur zu den Allylsulfoxiden zu protonieren¹¹⁾. Diese Arbeitstechnik ist deswegen wünschenswert, weil die gesuchten chiralen Allylsulfoxide oberhalb von 0°C racemisieren und deshalb nur bei tiefer Temperatur freigesetzt werden können. Wir berichten hier zunächst über unsere orientierenden Untersuchungen in der racemischen Serie.



Allyl- und Vinylsulfoxide aus β -Hydroxysulfoxiden

Metallierung von Methyl-phenyl-sulfoxid (**1**) mit Lithium-diethylamid und Addition an Heptanal lieferte nahezu quantitativ ein 45:55-Diastereomeren-Gemisch der β -Hydroxysulfoxide **10a** als Öl. Durch fraktionierende Kristallisation konnte ein Diastereomeres in 49proz. Ausbeute rein erhalten werden.



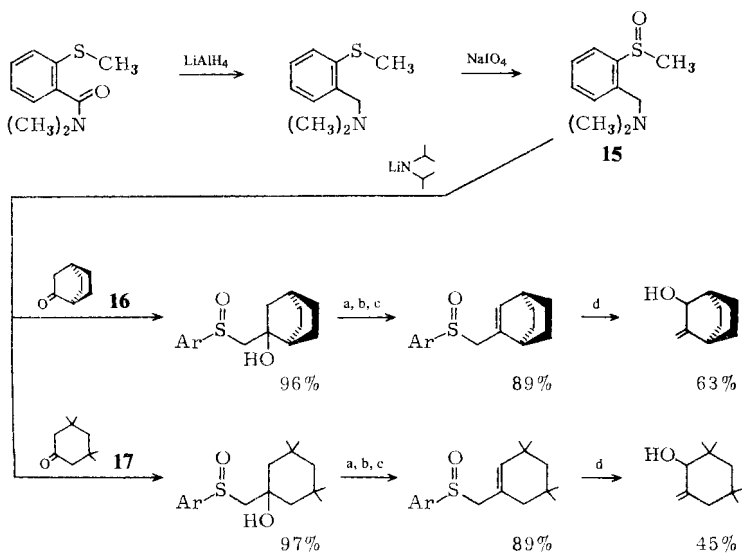
Es lag nahe¹²⁾, **10a** durch Einwirkung überschüssiger Base direkt über **12** in **13** umzuwandeln. Die Umsetzung von **10a** mit 5 Äquivalenten Lithium-diisopropylamid ergab jedoch schwer trennbare Reaktionsgemische, die **13** nur in wechselnden Ausbeuten enthielten. Wir versuchten deshalb, zunächst die Hydroxylgruppe in **10a** abzuwandeln, wobei die Veretherung mit $\text{NaH}/\text{CH}_3\text{I}$ ⁶⁾ aber nur zu einem Gemisch aus **10b**, **11**¹³⁾ und **13** führte. Die Acetylierung von **10a** zu **10c** gelang glatt, sofern man von kristallisiertem **10a** ausging. Am vorteilhaftesten war jedoch die quantitative Silylierung von **10a** zu **10d** mit Bis(trimethylsilyl)acetamid. Denn dazu konnte auch das rohe Diastereomeren-

Gemisch von **10a** eingesetzt werden, wobei zugleich das **10a** hartnäckig anhaftende Wasser gebunden wurde. Die nahezu quantitative Umwandlung von **10d** in **11** gelang durch Einwirkung von überschüssigem Lithium-diisopropylamid unterhalb von -30°C . Ein Überschuß an Lithium-diisopropylamid war deswegen nötig, weil die Vinylsulfoxide **11** offensichtlich rascher von Lithium-diisopropylamid in der Vinyl-Position metalliert wurden¹⁴⁾ als der als Vorstufe dienende Silylether **10d**.

Andererseits erwies sich Lithium-diisopropylamid gerade wegen der Metallierung der Vinyl-Position als ungeeignet zur weiteren Umwandlung von **11** in **12**. Bei der Wahl anderer Basen ist die ausgeprägte Tendenz der Vinylsulfoxide zur Michael-Addition von Basen zu beachten^{12,13,15)}. Am besten bewährte sich Kaliumhydrid¹⁶⁾, das **11** in THF zwischen 0 und 20°C glatt zu **12** metallierte. Nach der auch bei tiefen Temperaturen möglichen Hydrolyse gewann man nahezu quantitativ das Allylsulfoxid **13** als 7:3-*E/Z*-Gemisch. *E*-**13** wurde zum Vergleich aus 1-Octen-3-ol (**14**) nach *Evans*²⁾ dargestellt.

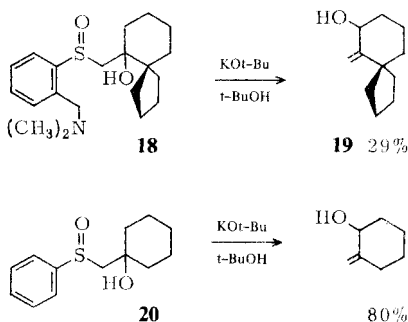
Eine direkte Behandlung von **10d** mit überschüssigem Kaliumhydrid brachte keine Vorteile: Neben dem gewünschten **13** entstanden bis zu 25% an **10a**. Vermutlich wirken Kaliumhydrid oder das ihm anhaftende Kaliumhydroxid desilylierend¹⁷⁾. Ein entsprechendes Ergebnis erhielten wir bei der Behandlung von **10c** mit Kaliumhydrid.

Damit ist die Sequenz **10a** \rightarrow **10d** \rightarrow **11** \rightarrow **13** am günstigsten, die ohne Reinigung der Zwischenprodukte ausgeführt werden kann und an die man die Umwandlung von **13** in Octenol (**14**) nach *Evans*²⁾ unmittelbar anschließen kann. Die hier entwickelte Allylsulfoxid-Darstellung läßt sich gut mit der Technik der intramolekularen thiophilen Spaltung von Sulfensäureestern¹⁸⁾ kombinieren. Dazu wurde das α -Dimethylamino-*o*-tolyl-sulfoxid **15** dargestellt und an die Ketone **16** und **17** addiert.



- a) Trimethylsilylimidazol, CH_2Cl_2 25°C ; b) 3 Äquivv. Lithium-diisopropylamid, THF -78°C , dann H_2O ; c) Kaliumhydrid, THF 20°C , dann H_2O ; d) Dimethylammoniumchlorid, CH_2Cl_2 25°C .

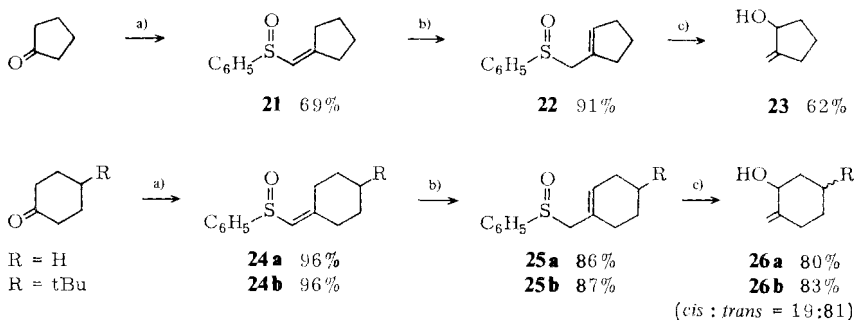
Die erhaltenen tertiären Hydroxysulfoxide wurden mit Trimethylsilylimidazol silyliert – Bis(trimethylsilyl)acetamid reagierte nicht einheitlich – und in einem Zuge zu den Allylkoholen umgesetzt. Die angegebenen Ausbeuten der Endstufen beziehen sich auf gaschromatographisch isoliertes Produkt. Die bei größeren Ansätzen erzielbaren präparativen Ausbeuten dürften erheblich höher liegen (vgl. S. 823).



Das analog erhaltene β -Hydroxysulfoxid **18** ließ sich auch mit Trimethylsilylimidazol nicht silylieren. Zur Gewinnung des Allylkohols **19** behandelten wir **18** in Anlehnung an eine Beobachtung von *O'Connor*¹²⁾ mit Kalium-*tert*-butylat in *tert*-Butylalkohol, wobei nach gaschromatographischer Reinigung 29% **19** erhalten wurde. Für diese Reaktionsführung ist die intramolekulare thiophile Spaltung nicht entscheidend, da bei der analogen Umsetzung von **20** 80% an 2-Methylen-1-cyclohexanol erhalten wurde¹⁹⁾. Denn mindestens im letzteren Fall wurde die Spaltung des intermediär entstehenden Sulfensäureesters (**6**) durch das Kalium-*tert*-butylat bewirkt¹²⁾.

Allyl- und Vinylsulfoxide aus β -Phosphorylsulfoxiden

Die hier als Zwischenstufen interessierenden Vinylsulfoxide sind auch durch Wittig-Horner-Reaktion^{5,7)} von Ketonen mit (Phenylsulfinyl)methanphosphonsäure-diethylester²⁰⁾ in guten Ausbeuten zugänglich. Dies gilt auch für das empfindliche **21**. Aufgrund der Angaben von *Mikolajczyk*⁵⁾ verwundert es nicht, daß bereits ein kleiner Basenüberschuß genügt, um die Isomerisierung zum Allylsulfoxid **22** auszulösen.



a) $\text{C}_6\text{H}_5\text{-SO-CHLi-PO(OEt)}_2$, THF -78°C ; b) Kaliumhydrid, THF 25°C , dann NH_4Cl , H_2O ; c) Trimethylphosphit, Dimethylammoniumchlorid, Methanol 25°C .

Die so gewonnenen Vinylsulfoxide ließen sich wie im vorausgehenden Abschnitt beschrieben problemlos zu den Allylsulfoxiden isomerisieren und in α -Methylencycloalkanole überführen.

Mit der beschriebenen Methodik kann man Aldehyde und Ketone **2** in die um ein C-Atom reicheren Allylalkohole **3** überführen. Die dabei erzielbaren Gesamtausbeuten halten dem Vergleich mit anderen Reaktionssequenzen²¹⁾ für die Umwandlung **2** \rightarrow **3** stand. Weitere Abwandlungen zur Methodik finden sich in der nachstehenden Arbeit²²⁾.

Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die gewährte Unterstützung. S. Goldmann dankt dem *Verband der Chemischen Industrie*, N. Maak der *Konrad-Adenauer-Stiftung* für ein Promotionsstipendium. Die *BASF Aktiengesellschaft*, die *BAYER Aktiengesellschaft* und die *Firma DRAGOCO* halfen uns wiederholt mit Chemikalienspenden, wofür hier herzlich gedankt sei.

Experimenteller Teil

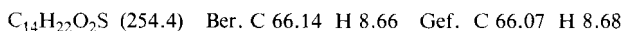
Alle Temperaturangaben sind unkorrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 157 und 457. – NMR-Spektren: Varian T 60, A 60, HA 100, XL 100, CFT 20. – Massenspektren: Varian 711. – Drehwerte: Perkin-Elmer-Polarimeter 141. – CD-Spektren: Jasco J 20. – Gaschromatographische Trennungen: Aerograph A 90–93 (Wilkins Instruments). – Alle Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen wurden unter trockenem Stickstoff ausgeführt.

1. (*2-Hydroxyoctyl*)-phenyl-sulfoxid (**10a**): Aus 19.3 g (265 mmol) Diethylamin und 260 mmol n-Butyllithium in Pentan wurde in 100 ml wasserfreien THF eine Lösung von Lithiumdiethylamid bereitet. Dazu wurden bei -10°C 32.4 g (230 mmol) Methyl-phenyl-sulfoxid²³⁾ in 50 ml THF und 10 min darauf 28.2 g (148 mmol) Heptanal getropft. Nach 5 h bei Raumtemp. wurde in überschüssiges Wasser eingerührt und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit: 60 g rohes **10a** als Öl.

¹³C-NMR: Die Signale von C-2 67.89 und 65.89, von C-1 65.45 und 64.90 sowie von C-3 37.92 und 37.59 (ppm von TMS) der Diastereomeren erscheinen getrennt. Diastereomerenverhältnis 45:55.

Nach Aufnahmen des Öls in Ether und Versetzen mit der gleichen Menge Petrolether kristallisierten 29.9 g (49%) eines einheitlichen Diastereomeren vom Schmp. $55-59^{\circ}\text{C}$. Zur Analyse wurde eine Probe noch einmal umkristallisiert: Schmp. $62-63^{\circ}\text{C}$.

¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.88$ (p, 3H), 1.1–1.8 (m, 10H), 2.7–3.2 (7 Linien eines ABX-Multipletts, 2H), 4.1 (m + s, 2H), 7.4–7.8 (m, 5H). – MS (70 eV): $m/e = M^+$ fehlt, 237 (5%), 129 (4), 127 (3), 126 (100), 125 (10), 124 (5), 123 (5), 111 (5), 78 (95).



2. (*2-Acetoxyoctyl*)-phenyl-sulfoxid (**10c**): 1.27 g (5 mmol) **10a** vom Schmp. $57-59^{\circ}\text{C}$ wurden in 30 ml THF bei -78°C mit 5.9 mmol n-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach Zugabe einer Lösung von 0.93 g (12 mmol) Acetylchlorid in 20 ml THF wurde auftauen gelassen. Das Reaktionsgut wurde in Wasser eingerührt und mit Chloroform extrahiert. Die organische Phase wurde dreimal mit Wasser gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Aus dem zurückbleibenden Öl, das laut ¹H-NMR aus reinem **10c** bestand, ließ sich mit Ether/Petrolether (1:1) 0.9 g (61%) **10c** vom Schmp. $32-33^{\circ}\text{C}$ gewinnen.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.2\text{--}7.7$ (m, 5H), 5.8–6.1 (m, 1H), 2.8–3.1 (d, $J = 6$ Hz, 2H), 0.6–2.0 (m mit s bei 1.75, 16H). – MS (70 eV): $m/e = 298$ (5%), 297 (12), 296 (100), 289 (6), 280 (26), 279 (18), 276 (8), 254 (10), 152 (8), 125 (4), 99 (8).

$\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}$ (296.4) Ber. C 64.83 H 8.16 Gef. C 64.93 H 8.18

3. *Phenyl-[2-(trimethylsilyloxy)octyl]-sulfoxid (10d)*: 1.86 g (7.3 mmol) **10a** vom Schmp. 57–59 °C wurden in 80 ml wasserfreiem Chloroform mit 2.0 g (10 mmol) Bis(trimethylsilyl)-acetamid 1 h unter Rückfluß gekocht. Anderntags wurden die flüchtigen Anteile bei 0.1 Torr und 110 °C abdestilliert. Der ölige Rückstand, 2.35 g (98%), bestand laut $^1\text{H-NMR}$ aus reinem **10d**, das schließlich kristallisierte: Schmp. 44–45 °C.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , relativ zur Trimethylsilyl-Gruppe der Verbindung): $\delta = 7.5$ (s, 5H), 3.8–4.2 (m, 1H), 2.7 (s) und 2.6 (d, zusammen 2H), 0.6–1.8 (m, 13H), 0 (s, 9H). – MS (70 eV): $m/e = 328$ (5%), 327 (15), 326 (100), 311 (15), 310 (10), 309 (21).

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_2\text{SSi}$ (326.6) Ber. C 62.52 H 9.28 Gef. C 62.01 H 8.80

Das Diastereomeren-Gemisch von **10a** ließ sich in gleicher Weise umsetzen. Das Trimethylsilyl-Signal des zweiten Diastereomeren erscheint um 0.15 ppm bei tieferem Feld, die Signalgruppe der S– CH_2 -Gruppierung um 0.15 ppm bei höherem Feld.

4. *(1-Octenyl)-phenyl-sulfoxid (11)*: Aus 2.83 g (28 mmol) Diisopropylamin in 50 ml THF und 25 mmol n-Butyllithium in Hexan wurde bei –5 °C Lithium-diisopropylamid bereitet. Dazu tropfte man bei –30 °C eine Lösung von 1.62 g (5 mmol) des rohen **10d** in 50 ml THF. Nach 5 min bei –30 °C wurde hydrolysiert und viermal mit Methylchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde einmal mit verd. Essigsäure und dreimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das quantitativ anfallende **11** konnte unmittelbar zur Analyse eingesetzt werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 7.2\text{--}7.6$ (m, 5H), 6.4 (d, $J = 15$ Hz von t, $J = 6$ Hz, 1H), 6.15 (d, $J = 15$ Hz, 1H), 1.8–2.3 (m, 2H), 0.6–1.6 (m, 11H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{20}\text{OS}$ (236.4) Ber. C 71.18 H 8.47 Gef. C 71.38 H 8.14

5. *(2-Octenyl)-phenyl-sulfoxid (13)*

a) *Aus (1-Octenyl)-phenyl-sulfoxid (11)*: Zu einer Suspension von 200 mg (5 mmol) Kaliumhydrid in 10 ml THF tropfte man die Lösung von 236 mg (1 mmol) **11** in 10 ml THF. Die Gasentwicklung war nach 45 min beendet. Nach vorsichtiger Hydrolyse wurde dreimal mit Ether extrahiert. Die organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte die Anwesenheit von **13** in >87% Ausbeute. Anhand der Signalgruppe bei $\tau = 6.6$ konnte man erkennen, daß ein 7:3-E/Z-Gemisch vorlag.

b) *Aus 1-Octen-3-ol (14)*: Zu 12.8 g (0.1 mol) **14** (Dragoco, Holzminden) in 100 ml THF wurde bei –78 °C n-Butyllithium in Hexan zugegeben, bis die Farbe des zugesetzten α,α' -Bipyridyls²⁴ nach Rot umschlug. 15 min darauf wurde dazu eine Lösung von 14.5 g (0.1 mol) frisch destilliertem Benzolsulfonylchlorid in 100 ml THF getropft. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopische Verfolgung der Reaktion zeigte, daß die Allylsulfoxid-Bildung bei –10 °C einsetzte und nach 10 min bei –10 °C abgeschlossen war. Nach dem Auftauen wurde mit gesätt. wäßr. Ammoniumchlorid-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über MgSO_4 getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit: 17.0 g (70%) **13** als Öl.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.5$ (s, 5H), 4.9–5.9 (symmetrisches m, 2H), 3.4 (d, $J = 7$ Hz, 2H, die Hochfeldlinie erscheint häufig weiter aufgespalten), 1.8–2.3 (m, 2H), 0.7–1.7 (m, 9H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.5, 21.8, 27.7, 30.4, 31.9, 59.0, 115.0, 123.2, 127.8, 129.9, 139.9, 141.3$. – IR (Film): 2950, 1730, 1470, 1450, 1290, 1090, 1050, 970, 750, 690 cm^{-1} . – MS (70 eV): $m/e = 236$ (M^+ , abwesend), 218 (32%), 182 (8), 154 (8), 143 (15), 126 (100), 109 (47), 78 (51).

Zur Analyse wurde eine Probe **13** mit Chloroform/Essigester (20:1) an Silicagel chromatographiert und über Phosphorpentoxid getrocknet.

$C_{14}H_{20}OS$ (236.4) Ber. C 41.14 H 8.53 S 13.56 Gef. C 41.29 H 8.71 S 13.8

Nach 2 Monaten bei 25 °C hat sich ein *E/Z*-Verhältnis von 8:2 eingestellt. Charakteristische Signale des *Z*-Isomeren im 1H -NMR: $\delta = 3.65$ (d, $J = 8$ Hz); ^{13}C -NMR: 26.6, 28.0, 30.6, 53.9, 114.0, 138.3.

c) Aus *Phenyl-[2-(trimethylsilyloxy)octyl]-sulfoxid* (**10d**): 326 mg (1 mmol) **10d** in 10 ml THF wurden bei Raumtemp. zu einer Suspension von 200 mg Kaliumhydrid in 10 ml THF getropft. Nach Aufarbeitung wie unter 5a): 260 mg eines Öles, das laut 1H -NMR-Spektrum eine 3:1-Mischung aus **13** (*E/Z* = 1:2) und **10a** enthielt.

d) Aus *(2-Acetoxyoctyl)-phenyl-sulfoxid* (**10c**): 400 mg (10 mmol) Kaliumhydrid und 296 mg (1 mmol) **10c** wurden wie unter 5c) umgesetzt: es entstand praktisch quantitativ eine 4:1-Mischung aus **13** (*E/Z* = 1:1) und **10a**.

6. *2-(Methylthio)benzoesäure-dimethylamid*: 33.6 g (200 mmol) 2-(Methylthio)benzoesäure wurden mit 40 ml Thionylchlorid auf dem Wasserbad bis zum Ende der Gasentwicklung erwärmt und vom überschüssigen Thionylchlorid i. Vak. befreit. Der Rückstand wurde in 100 ml THF aufgenommen und innerhalb von 10 min bei 0 °C bis zur basischen Reaktion mit einer 40proz. Lösung von Dimethylamin in Wasser versetzt. Das Reaktionsgut wurde nach 5 min vom THF i. Vak. befreit. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen, mit Salzsäure angesäuert und erschöpfend mit Methylenchlorid extrahiert. Aus den Extrakten gewann man durch Destillation 24.0 g (61.5%) 2-(Methylthio)benzoesäure-dimethylamid vom Sdp. 180 °C/15 Torr (Lit.²⁵): 168–170 °C/10 Torr, Schmp. 50–54 °C.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 7.2$ – 7.6 (m, 4H), 3.1 und 2.8 (2 s, 6H), 2.4 (s, 3H).

7. *N,N-Dimethyl-[2-(methylthio)benzyl]ammoniumbromid*: 9.76 g (50.0 mmol) 2-(Methylthio)benzoesäure-dimethylamid wurden in 150 ml Ether mit 2.09 g (55 mmol) Lithiumalanat 5 h unter Rückfluß gekocht. Nach dem Abkühlen wurde unter Stickstoff durch eine Glasfritte filtriert und der Rückstand zweimal mit Ether gewaschen. Das Filtrat wurde vorsichtig hydrolysiert und mehrfach mit Ether extrahiert. Die Extrakte wurden über Na_2SO_4 getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wurde in Methanol aufgenommen und mit konz. Bromwasserstoffsäure angesäuert. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand aus Aceton umkristallisiert: 10.9 g (83%) *N,N*-Dimethyl[2-(methylthio)benzyl]ammoniumbromid.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 11.9$ (s, NH), 7.8–8.1 (m, 1H), 7.2–7.5 (m, 3H), 4.6 (d, $J = 6$ Hz, 2H), 3.0 (d, $J = 6$ Hz, 6H), 2.6 (s, 3H).

$[C_{10}H_{16}NS]Br$ (262.2) Ber. C 45.81 H 6.15 N 5.34 Gef. C 45.91 H 6.00 N 5.41

8. *[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-methyl-sulfoxid* (**15**): 7.88 g (30.0 mmol) *N,N*-Dimethyl[2-(methylthio)benzyl]ammoniumbromid wurden in 120 ml Wasser bei 0 °C mit 6.74 g (31.5 mmol) Natriummetaperiodat 1 h gerührt. Das Reaktionsgut wurde abgenutscht und der Rückstand mit kaltem Wasser nachgewaschen. Das Filtrat wurde mit 10proz. Natronlauge alkalisch gestellt und erschöpfend mit Methylenchlorid extrahiert. Die Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit: 5.59 g (94.4%) **15** als Öl.

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 8.0$ – 8.2 (m, 1H), 7.0–7.6 (m, 3H), 3.0 und 3.9 (AB, $J = 13$ Hz, 2H), 2.8 (s, 3H), 2.2 (s, 6H).

Zur Analyse des Camphersulfonats s. Lit.²⁶).

9. *[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-[2-(hydroxybicyclo[2.2.2]oct-2-yl)methyl]-sulfoxid*: 3.1 ml (22 mmol) Diisopropylamin wurden in 20 ml wasserfreiem THF bei 0 °C mit 13.5 ml (21 mmol) *n*-Butyllithium (15proz. in Hexan) 5 min gerührt und bei –78 °C mit einer Lösung

von 3.95 g (20.0 mmol) **15** in 20 ml THF versetzt. Nach 15 min bei -78°C wurde eine Lösung von 2.48 g (20.0 mmol) Bicyclo[2.2.2]octan-2-on (**16**)²⁷ in 10 ml THF zugetropft. Nach dem Auftauen wurde mit Wasser hydrolysiert, das Reaktionsgut vom THF befreit und der Rückstand erschöpfend mit Methylenchlorid extrahiert. Die Extrakte wurden über Natriumsulfat getrocknet und vom Lösungsmittel befreit: 6.2 g (96%) eines Diastereomeregemisches, aus dem nach Versetzen mit 60 ml Petrolether (60–70°C) 2.7 g (42%) eines Diastereomeren auskristallisierten. Schmp. 95–97°C (aus Methylenchlorid/Petrolether (60–70°C)).

¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 1.1\text{--}2.1$ (m, 12H), 2.2 (s, 6H), 2.9 (d, $J = 14$ Hz, 1H), 3.0 (d, $J = 13$ Hz, 1H), 3.3 (d, $J = 14$ Hz, 1H), 4.1 (d, $J = 13$ Hz, 1H), 4.5 (s, breit, OH), 7.3–8.0 (m, 3H), 8.3–8.6 (m, 1H).

C₁₈H₂₇NO₂S (321.5) Ber. C 67.25 H 8.47 N 4.36 Gef. C 67.26 H 8.29 N 4.42

10. *[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-[2-trimethylsilyloxybicyclo[2.2.2]oct-2-yl)methyl]-sulfoxid*: 3.21 g (10.0 mmol) des nach 9. bereiteten β -Hydroxysulfoxids wurden in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff mit 1.7 ml (12 mmol) Trimethylsilylimidazol über Nacht bei Raumtemp. belassen. Die flüchtigen Komponenten wurden i. Vak. bei 60°C abgezogen und der Rückstand in 35 ml Petrolether (40–60°C) aufgenommen, worauf das Imidazol im Kühlschrank kristallisierte. Die Mutterlauge hinterließ nach Befreien vom Lösungsmittel 3.86 g (98%) des Silylethers als farbloses Öl.

¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.2$ (s, 9H), 1.1–2.1 (m, 12H), 2.2 (s, 6H), 2.9 (d, $J = 14$ Hz, 1H), 3.1 (d, $J = 14$ Hz, 1H), 3.15 (d, $J = 13$ Hz, 1H), 3.8 (d, $J = 13$ Hz, 1H), 7.3–7.8 (m, 3H), 8.1–8.4 (m, 1H).

C₂₁H₃₅NO₂SSi (393.7) Ber. C 64.07 H 8.96 N 3.56 Gef. C 63.47 H 8.85 N 3.26

11. *[(Bicyclo[2.2.2]oct-2-yliden)methyl]-[2-(dimethylaminomethyl)phenyl]-sulfoxid*: Zu 30 mmol wie unter 9. vorbereitetem Lithium-diisopropylamid in 60 ml wasserfreiem THF tropfte man bei -78°C eine Lösung von 3.94 g (10.0 mmol) des nach 10. hergestellten Trimethylsilylethers in 10 ml THF. Nach 15 min bei -78°C wurde bis zur Entfärbung mit Wasser versetzt. Das Reaktionsgut wurde am Rotavapor vom THF befreit. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen der Extrakte über Na₂SO₄ und Befreien vom Lösungsmittel: 3.0 g (98%) rohes Vinylsulfoxid als hellgelbes Öl, von dem eine Probe zur Analyse mit Aceton an Kieselgel chromatographiert wurde.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 1.3\text{--}2.4$ (m, 10H), 2.2 (s, 6H), 2.8–3.0 (m, 2H), 3.3 (d, $J = 12$ Hz, 1H), 3.75 (d, $J = 12$ Hz, 1H), 6.1 (t, $J = 2$ Hz, 1H), 7.4–7.8 (m, 3H), 8.1–8.4 (m, 1H).

C₁₈H₂₅NOS (303.5) Ber. C 71.24 H 8.30 N 4.62 Gef. C 71.17 H 8.19 N 4.47

12. *[(Bicyclo[2.2.2]oct-2-en-2-yl)methyl]-[2-(dimethylaminomethyl)phenyl]-sulfoxid*: Zu einer Suspension von 0.82 g (20.5 mmol) vom Paraffin befreitem Kaliumhydrid in 10 ml wasserfreiem THF wurde bei 0°C eine Lösung von 3.03 g (10.0 mmol) des Vinylsulfoxids nach 11. in 20 ml THF getropft. Nach 30 min Rühren wurde die Lösung vom überschüssigen Kaliumhydrid abgehoben und in Eiswasser gespritzt. Das Gemisch wurde am Rotavapor vom THF befreit und anschließend mit Methylenchlorid extrahiert. Dies, wie das Trocknen über Na₂SO₄ und Befreien vom Lösungsmittel geschah rasch bei 0°C: 2.95 g (97%) rohes Allylsulfoxid, das sofort weiter verarbeitet wurde.

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.9\text{--}2.7$ (m, 10H), 2.2 (s, 6H), 3.05 (d, $J = 13$ Hz, 1H), 3.25 (d, $J = 13$ Hz, 1H), 3.8 (dd, $J_1 = 13$ Hz, $J_2 = 1$ Hz, 1H), 3.9 (d, $J = 13$ Hz, 1H), 6.1 (d, $J = 7$ Hz, 1H), 7.0–7.7 (m, 3H), 7.9–8.2 (m, 1H).

13. *3-Methylenbicyclo[2.2.2]octan-2-ol*: 0.91 g (3.0 mmol) des nach 12. bereiteten Allylsulfoxids wurden in 3 ml Methylenchlorid mit 0.62 g (7.5 mmol) Dimethylammoniumchlorid 14 d bei Raumtemp. belassen. Nach Befreien vom Methylenchlorid wurde der Rückstand mit Wasser-

dampf destilliert und das Destillat mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen über Na_2SO_4 und Befreien vom Lösungsmittel ergab der Rückstand nach Gaschromatographie (2 m \times 0.8 cm-Säule mit Apiezon M auf Chromosorb G-AW-DMCS/60 – 80 mesh, 120°C, 150 ml He/min) 0.26 g (63%) 3-Methylenbicyclo[2.2.2]octan-2-ol; zur Charakterisierung s. Lit.²⁶⁾

14. [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-[(1-hydroxy-3,3,5,5-tetramethylcyclohexyl)methyl]-sulfoxid: 3.95 g (20.0 mmol) **15** wurden mit 2.08 g (20.0 mmol) 3,3,5,5-Tetramethyl-1-cyclohexanon (**17**) analog zu 9. umgesetzt: 6.8 g (97%) farblose Kristalle vom Schmp. 138 – 140°C aus Ether. Zur Charakterisierung s. Lit.²⁸⁾

15. [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-[(3,3,5,5-tetramethyl-1-trimethylsilyloxycyclohexyl)methyl]-sulfoxid: 4.24 g (10.0 mmol) des nach 14. hergestellten β -Hydroxysulfoxids wurden wie unter 10. umgesetzt: 4.19 g (99%) als farbloses Öl. Charakterisierung s. Lit.²⁸⁾

16. [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-[(3,3,5,5-tetramethylcyclohexyliden)methyl]-sulfoxid: 2.12 g (5.0 mmol) des nach 15. bereiteten Trimethylsilyl ethers wurden analog 11. umgesetzt: 1.57 g (94%) als gelbes Öl. Charakterisierung s. Lit.²⁸⁾

17. 2,2,4,4-Tetramethyl-6-methylen-cyclohexanol: 1.0 g (3.0 mmol) des nach 16. bereiteten Vinylsulfoxids wurden analog zu 12. umgesetzt, wobei das anfallende Allylsulfoxid (0.93 g, 93%) sofort wie unter 13. weiter umgesetzt wurde: 0.21 g (45%) 2,2,4,4-Tetramethyl-6-methylen-cyclohexanol als farblose Flüssigkeit. Charakterisierung s. Lit.²⁸⁾

18. [2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-[(6-hydroxy-spiro[4.5]dec-6-yl)methyl]-sulfoxid (**18**): 3.95 g (20 mmol) **15** wurden wie unter 9. mit 3.04 g (20.0 mmol) Spiro[4.5]decan-6-on²⁹⁾ umgesetzt. Das rohe Diastereomergemisch (6.7 g, 96%) wurde in 50 ml Petrolether (40 – 60°C) aufgenommen. Im Kühlschrank kristallisierten 3.1 g (44%) eines Diastereomeren vom Schmp. 106 – 107°C, aus Methylenchlorid/Petrolether (40 – 60°C).

¹H-NMR (CCl_4): δ = 0.8 – 2.2 (m, 16H), 2.1 (s, 6H), 2.65 (d, J = 13 Hz, 1H), 2.95 (d, J = 13 Hz, 1H), 3.4 (d, J = 13 Hz, 1H), 3.95 (d, J = 13 Hz, 1H), 4.4 (s, OH), 7.1 – 7.8 (m, 3H), 8.0 – 8.3 (m, 1H).

$\text{C}_{20}\text{H}_{31}\text{NO}_2\text{S}$ (349.5) Ber. C 68.73 H 8.94 N 4.01 Gef. C 68.85 H 8.86 N 4.13

19. 6-Methylenspiro[4.5]decan-7-ol (**19**): 3.49 g (10.0 mmol) **18** wurden wie unter Lit.²⁸⁾ umgesetzt: 0.48 g (29%) **19** als farblose Flüssigkeit. Charakterisierung s. Lit.²⁸⁾

20. (Cyclopentylidenmethyl)-phenyl-sulfoxid (**21**): Zu einer Lösung von 13.81 g (50 mmol) (Phenylsulfinyl)methanphosphonsäure-diethylester²⁰⁾ in 150 ml wasserfreiem THF tropfte man bei –78°C 29.5 ml (47 mmol) *n*-Butyllithium (15proz. in Hexan) und versetzte nach 1 h mit einer Lösung von 4.2 g (50 mmol) 1-Cyclopentanone in 30 ml wasserfreiem THF. Nach einer weiteren h bei –78°C ließ man auftauen und hielt 1 h bei Raumtemp. Anschließend wurde auf –10°C abgekühlt und die Lösung in 100 ml gesätt. wäßrige Ammoniumchloridlösung eingedrückt. Die organische Phase wurde noch zweimal mit 50 ml gesätt. Ammoniumchloridlösung gewaschen, danach am Rotavapor vom THF befreit. Der Rückstand wurde in 100 ml Wasser aufgenommen und viermal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Nach dem Trocknen über MgSO_4 wurden die flüchtigen Anteile i. Vak. bei 80°C abgezogen. Der Rückstand, 10.9 g eines gelben Öls, bestand laut ¹H-NMR zu 80% aus **21**, 5% aus **22** und 15% (Phenylsulfinyl)methanphosphonsäure-diethylester. Durch Chromatographie von 2 g des Rohproduktes an 50 g Kieselgel mit Ether gewann man 1.3 g **21** vom Schmp. 52 – 54°C.

¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.3 – 2.9 (m, 8H), 6.0 (m, 1H), 7.25 – 7.55 (m, 5H).

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{OS}$ (206.3) Ber. C 69.86 H 6.84 S 15.54 Gef. C 69.93 H 6.96 S 15.57

21. [(1-Cyclopentenyl)methyl]-phenyl-sulfoxid (**22**): 1.2 g des Rohproduktes aus 20. (entspr. 5 mmol **21**) wurden in 20 ml wasserfreiem THF gelöst und bei –10°C zu 300 mg (7.5 mmol) von

Paraffin befreitem Kaliumhydrid gegeben. Nach 1 h Rühren bei 0°C wurde die auf -10°C gekühlte überstehende Reaktionslösung durch eine Kanüle in 30 ml gesätt. wäbr. Ammoniumchloridlösung gedrückt. Die organische Phase wurde zweimal mit 20 ml gesätt. Ammoniumchloridlösung gewaschen. Die wäbr. Phasen wurden noch zweimal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden i. Vak. vom Lösungsmittel befreit: 0.93 g (91%) lt. ¹H-NMR reines **22** als Öl. Nach Kristallisieren aus Ether/Petrolether (1:10) 0.8 g **22** vom Schmp. 56–57°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.1–2.7 (m, 6H), 3.55 (breites s, 2H), 5.45–5.55 (m, 1H), 7.25–7.55 (m, 5H).

C₁₂H₁₄OS (206.3) Ber. C 69.86 H 6.84 S 15.54 Gef. C 69.91 H 6.98 S 15.53

22. *2-Methylen-1-cyclopentanol (23)*: Eine Lösung von 6.2 g (30 mmol) eines Isomerengemischs aus **21** und **22** in 50 ml THF wurde bei -10°C zu 1.61 g (40 mmol) vom Paraffin befreitem Kaliumhydrid gegeben. Nach 1 h Rühren bei 0°C wurde bei -10°C die überstehende Lösung in eine Lösung von 5.0 g (40 mmol) Trimethylphosphit und 4.0 g (49 mmol) Dimethylammoniumchlorid in 20 ml Methanol gedrückt. Nach 4 d bei Raumtemp. wurde mit 50 ml gesätt. wäbr. Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und viermal mit je 50 ml Ether extrahiert. Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wurde durch Wasserdampfdestillation weiter gereinigt. Die Destillate wurden je fünfmal mit Chloroform extrahiert. Die Chloroform-Phase wurde über eine Füllkörperkolonne i. Vak. bei Raumtemp. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand bestand lt. ¹H-NMR aus **23**, Trimethylphosphit und Thioanisol. Zur Trennung wurde der Rückstand in 50 ml Methanol mit 6.4 g (30 mmol) Natriummeta-periodat gerührt. Das entstandene Natriumiodat wurde abfiltriert und der Rückstand vom Lösungsmittel befreit: 4.9 g eines gelblichen Öls. 2.45 g davon wurden gaschromatographisch (1.5 m × 0.8-cm-Säule mit 3% Carbowax auf Chromosorb G AW DMCS 60–80 mesh, 100°C, 150 ml He/min) gereinigt: 0.91 g (entspr. 62% im Gesamtansatz) **23** vom Sdp. 59 bis 60°C/12 Torr (Lit.³⁰ 68°C/20 Torr).

C₆H₁₀O (98.2) Ber. C 73.43 H 10.27 Gef. C 73.48 H 10.26

23. *(Cyclohexyldienmethyl)-phenyl-sulfoxid (24a)*: 27.8 g (0.1 mol) (Phenylsulfinyl)methanphosphonsäure-diethylester und 10.3 g (105 mmol) 1-Cyclohexanon wurden wie unter 20. umgesetzt: 21.2 g (96%) **24a** als Öl. Zur Analyse wurde eine Probe aus Ether/Petrolether (60–70°C) umkristallisiert: Schmp. 41–42°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.5–1.9 (m, 6H), 2.0–2.4 (m, 2H), 2.5–2.9 (m, 2H), 6.0 (s, 1H), 7.2 (s, 5H).

C₁₃H₁₆OS (220.3) Ber. C 70.86 H 7.32 S 14.55 Gef. C 71.03 H 7.59 S 14.6

24. *[(1-Cyclohexenyl)methyl]-phenyl-sulfoxid (25a)*: Zu einer Suspension von 473 mg (12 mmol) Kaliumhydrid in 20 ml wasserfreiem THF wurde bei 0°C eine Lösung von 2.2 g (10 mmol) **24a** in 30 ml wasserfreiem THF getropft. Nach 1 h bei Raumtemp. wurde mit 50 ml gesätt. wäbr. Ammoniumchloridlösung und 50 ml Ether versetzt. Die organische Phase wurde bis zur neutralen Reaktion mit Ammoniumchloridlösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand ergab nach Umkristallisieren aus Petrolether (60–70°C) 1.9 g (86%) **25a** vom Schmp. 52.5–53°C.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.4–1.7 (m, 4H), 1.8–2.5 (m, 4H), 3.4 (AB, J = 14 Hz, 2H), 5.6 (br. s, 1H), 7.3–7.9 (m, 5H).

C₁₃H₁₆OS (220.3) Ber. C 70.86 H 7.32 S 14.55 Gef. C 70.97 H 7.46 S 14.7

25. *2-Methylen-1-cyclohexanol (26a)*: 4.5 g (20 mmol) **24a** wurden wie unter 22. umgesetzt. Das nach der Wasserdampfdestillation erhaltene Rohprodukt wurde mit Ether an 80 g Silikagel chromatographiert: 1.8 g (80%) **26a**, Charakterisierung s. Lit.²⁶).

26. [(4-*tert*-Butylcyclohexyliden)methyl]-phenyl-sulfoxid (**24b**): 13.81 g (50 mmol) (Phenylsulfinyl)methanphosphonsäure-diethylester²⁰), 55 mmol *n*-Butyllithium und 7.71 g (50 mmol) 4-*tert*-Butyl-1-cyclohexanon wurden wie unter 20. umgesetzt. Das Rohprodukt wurde bei 80 °C i. Vak. vom Lösungsmittel befreit: 13.3 g (96%) **24b** als gelbliches Öl. Zur Analyse wurde eine Probe mit Ether an Kieselgel chromatographiert.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.7–2.5 (m, 8H), 0.9 (s, 9H), 3.2–3.6 (m mit d, *J* = 12 Hz, 1H), 5.9–6.0 (m, 1H), 7.3–7.7 (m, 5H).

C₁₇H₂₄OS (276.4) Ber. C 73.86 H 8.75 S 11.60 Gef. C 74.21 H 8.71 S 11.45

27. [(4-*tert*-Butyl-1-cyclohexenyl)methyl]-phenyl-sulfoxid (**25b**): 1.38 g (5 mmol) **24b** und 240 mg (6 mmol) Kaliumhydrid wurden wie unter 21. umgesetzt: 1.2 g (87%) eines Diastereomereingemisches vom Schmp. 86–87 °C aus Petrolether (40–50 °C).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9 (s, 9H), 1.0–2.4 (m, 7H), 3.4 (AB, *J* = 14 Hz, 2H), 5.4–5.6 (m, 1H), 7.35–7.75 (m, 5H).

C₁₇H₂₄OS (276.4) Ber. C 73.86 H 8.75 S 11.60 Gef. C 73.75 H 8.77 S 11.49

28. *trans*- und *cis*-5-*tert*-Butyl-2-methylen-1-cyclohexanol (**26b**): 15.2 g (55 mmol) **24b** wurden mit 2.48 g (62 mmol) Kaliumhydrid, 10.2 g (75 mmol) Trimethylphosphit und 5.4 g (66 mmol) Dimethylammoniumchlorid entspr. 22. umgesetzt. Nach Wasserdampfdestillation 10.1 g eines gelblichen Öls, das neben dem Produkt noch Trimethylphosphit und Thioanisol enthielt. Laut Gaschromatogramm (vgl. 13.) lagen *trans*- und *cis*-**26b** im Verhältnis 81.5:18.5 vor.

9.0 g des Rohproduktes wurden an einer Spaltrohrkolonne destilliert. Dabei erhielt man bei 55–61 °C/0.01 Torr insgesamt 6.82 g (83% im Gesamtansatz) verschiedener Mischungen der *cis*-*trans*-isomeren Alkohole. Zur Analyse wurden die Isomeren gaschromatographisch (s. 13.) getrennt.

trans-**26b**: Schmp. 52 °C (Lit.³¹) 35–37 °C). – ¹H-NMR (CDCl₃) δ = 0.9 (s, 9H), 0.8–2.9 (m, 8H), 4.35–4.45 (m, *W*_{1/2} = 6 Hz, 1H), 4.7–4.9 (m, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.5 q, 28.8 t, 30.2 s, 31.9 t, 35.1 t, 40.4 s, 72.6 d, 109.1 t, 150.4 s.

cis-**26b**: Farbloses Öl (Lit.³¹) Schmp. 44–44.5 °C). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.9 (s, 9H), 0.8–2.8 (m, 8H), 3.85–4.25 (m, *W*_{1/2} = 19 Hz, 1H), 4.7–5.0 (m, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.5 q, 28.5 t, 32.3 s, 33.9 t, 38.6 t, 47.0 s, 72.7 d, 103.0 t, 151.9 s.

C₁₁H₂₀O (168.3) Ber. C 78.51 H 11.98 *trans*-**26b**: Gef. C 78.60 H 12.03

cis-**26b**: Gef. C 78.46 H 11.86

Literatur

- ¹) P. Bickart, F. W. Carson, J. Jacobus, E. G. Miller und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4869 (1968).
- ²) D. A. Evans und G. C. Andrews, Acc. Chem. Res. **7**, 147 (1974).
- ³) K. Kondo, T. Umemoto, Y. Takahatake und D. Tunemoto, Tetrahedron Lett. **1977**, 113; P. Brownbridge und S. Warren, J. Chem. Soc., Perkin Trans. **1** **1977**, 1131; M. Kodama, S. Shimada und S. Itô, Tetrahedron Lett. **1977**, 2763; H. O. Huisman, Pure Appl. Chem. **49**, 1307 (1977); P. R. Ortiz de Montellano und C. K. Hsu, Tetrahedron Lett. **1976**, 4215.
- ⁴) K. K. Andersen, Tetrahedron Lett. **1962**, 93; R. E. Estep und D. F. Tavares, Int. J. Sulfur Chem. **8**, 279 (1973).
- ⁵) M. Mikolajczyk, W. Midura, S. Grzejszczak, A. Zatorski und A. Chęfczyńska, J. Org. Chem. **43**, 473 (1978).
- ⁶) G. A. Russell, E. Sabourin und G. J. Mikol, J. Org. Chem. **31**, 2854 (1966); G. A. Russell und G. J. Mikol, J. Am. Chem. Soc. **88**, 5498 (1966); K. Seki, T. Ohnuma, T. Oishi und Y. Ban, Tetrahedron Lett. **1975**, 723; R. Tanikaga, H. Sugihara, K. Tanaka und A. Kaji, Synthesis **1977**, 299; E. Guittet und S. Julia, Tetrahedron Lett. **1978**, 1155; W. Reppe und Mitarb., Liebig's Ann. Chem. **601**, 81 (1956).

- 7) *M. Mikolajczyk, S. Grzejszczak und A. Zatorski*, *J. Org. Chem.* **40**, 1979 (1975).
- 8) *F. A. Carey und O. Hernandez*, *J. Org. Chem.* **38**, 2670 (1973).
- 9) *W. E. Truce und M. J. Lusch*, *J. Org. Chem.* **43**, 2252 (1978); *G. H. Posner und P. W. Tang*, ebenda **43**, 4131 (1978).
- 10) *H. Kosugi, H. Uda und S. Yamagiwa*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 192; *B. M. Trost und J. H. Rigby*, *J. Org. Chem.* **43**, 2938 (1978); *C. D. Broaddus*, *Acc. Chem. Res.* **1**, 231 (1968); *D. J. Abbott und C. J. M. Stirling*, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 818; *Y. Gaoni*, *Phosphorus and Sulfur* **6**, 101 (1979); *V. Saváta, M. Procházka und V. Bakos*, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **43**, 2619 (1978); *M. Kakimoto, T. Yamamoto und M. Okawara*, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 623.
- 11) Vgl. Kurzmitteil. *R. W. Hoffmann und N. Maak*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2237.
- 12) Vgl. *D. E. O'Connor und W. I. Lyness*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 3840 (1964). S. dort Fußnote²²⁾.
- 13) Vgl. *G. Tsuchihashi, S. Mitamura, S. Inoue und K. Ogura*, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 323.
- 14) *R. C. Cookson und P. J. Parsons*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 822; *H. Okamura, Y. Mitsuhiro, M. Miura und H. Takei*, *Chem. Lett.* **1978**, 517; *G. H. Posner, P. W. Tang und J. P. Mallamo*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3995.
- 15) *D. J. Abbott, C. J. M. Stirling*, *J. Chem. Soc. C* **1969**, 818; *M. Cinquini, S. Colonna, D. Landini und A. M. Maia*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1976**, 996; *M. Watanabe, K. Shirai und T. Kumamoto*, *Chem. Lett.* **1975**, 855; *G. A. Koppel, M. D. Kinnick*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1975**, 473; *G. Tsuchihashi, S. Mitamura und K. Ogura*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 855; *T. Kaneko und T. Inui*, *Nippon Kagaku Zasshi* **76**, 309 (1955) [*Chem. Abstr.* **51**, 17748 e (1957)]; *J. F. Carson und R. E. Lundin*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1976**, 1195, und frühere Arbeiten; *D. J. Abbott, S. Colonna und C. J. M. Stirling*, *J. Chem. Soc. D* **1971**, 471.
- 16) *P. A. Bartlett*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 3305 (1976).
- 17) *S. auch D. P. Bauer und R. S. Macomber*, *J. Org. Chem.* **41**, 2640 (1976).
- 18) *R. W. Hoffmann und S. Goldmann*, *Chem. Ber.* **111**, 2716 (1978).
- 19) *S. Goldmann*, Manuskript in Vorbereitung.
- 20) *M. Mikolajczyk und A. Zatorski*, *Synthesis* **1973**, 669.
- 21) *J. S. Dutcher, J. G. Macmillan und C. H. Heathcock*, *J. Org. Chem.* **41**, 2663 (1976); *S. Masamune*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 290 (1964); *W. Nagata, M. Narisada, T. Wakabayashi und T. Sugawara*, ebenda **89**, 1499 (1967); vgl. auch *J. A. Marshall, C. P. Hagan und G. A. Flynn*, *J. Org. Chem.* **40**, 1162 (1975); *P. J. Kocienski und J. Tideswell*, *Synth. Commun.* **1979**, 411; dort weitere Lit.
- 22) *S. Goldmann, R. W. Hoffmann, N. Maak und K. J. Geueke*, *Chem. Ber.* **113**, 831 (1980), nachstehend.
- 23) *C. R. Johnson und J. E. Keiser*, *Org. Synth.* **46**, 78 (1966).
- 24) *S. C. Watson und J. F. Eastham*, *J. Organomet. Chem.* **9**, 165 (1967).
- 25) *E. W. McClelland und C. E. Salkeld*, *J. Chem. Soc.* **1936**, 1143.
- 26) *R. W. Hoffmann, S. Goldmann, R. Gerlach und N. Maak*, *Chem. Ber.* **113**, 845 (1980).
- 27) *W. C. Wildman und D. R. Saunders*, *J. Org. Chem.* **19**, 381 (1954).
- 28) *R. W. Hoffmann, R. Gerlach und S. Goldmann*, *Chem. Ber.* **113**, 856 (1980).
- 29) *H. Christol, A. P. Krapcho und F. Pietrasanta*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1969**, 4059.
- 30) *H. G. Kuivila und P. P. Patnode*, *J. Organomet. Chem.* **129**, 145 (1977).
- 31) *R. S. Brown und R. W. Marcinko*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5721 (1978).