

Kumulierte Ylide, VII¹⁾

Eine Methode zum Aufbau α,β -ungesättigter Carbonsäurederivate

Hans Jürgen Bestmann*, Günter Schmid und Dieter Sandmeier

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 29. Mai 1979

Phosphacumulen-Ylide **1** addieren Alkohole, Thiole und NH-acide Verbindungen zu Phosphoranen **3**, die sich mit Aldehyden zu Estern, Thioleestern, Imidsäureestern, Imidsäurethioestern, Amidinen, Azoliden sowie Sulfonamiden α,β -ungesättigter Carbonsäuren umsetzen lassen.

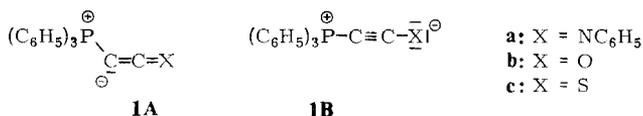
Cumulated Ylides, VII¹⁾

A Method for the Synthesis of α,β -Unsaturated Carboxylic Compounds

Phosphacumulene ylides **1** add alcohols, thiols, and NH-acidic compounds to form phosphoranes **3**, which react with aldehydes to give esters, thiol esters, imidates, thioimidates, amidines, azolides, and sulfonamides of α,β -unsaturated carboxylic acids.

In einem Übersichtsartikel berichten *Matthews und Birum* 1969²⁾, daß Ketenyliidentriphenylphosphoran und sein Thioanaloges Ethanol, Methanthiol, Indol und Malonester addieren. Es fehlen bis heute jedoch jegliche Angaben über diese Anlagerungsprodukte sowie deren Einsatz in weitere Reaktionen. Im Rahmen unserer Untersuchungen über Phosphacumulen-Ylide³⁾ haben wir deren Reaktion mit aciden Verbindungen eingehend studiert.

Die Phosphacumulen-Ylide **1** lassen sich durch die Hauptgrenzformeln **1A** und **1B** beschreiben, die sich in ihrer Elektronenverteilung und Geometrie unterscheiden.



Röntgenstrukturanalysen^{3,4)} zeigen, daß mit zunehmendem Elektronenacceptorcharakter von X und seiner abnehmenden Tendenz, Doppelbindungen auszubilden, die Grenzform **1B** an Gewicht gewinnt. In der Reihenfolge **1a**, **1b**, **1c** wird der P–C_α–C_β-Winkel größer, und der C–C-Doppelbindungsabstand nähert sich dem einer Dreifachbindung. Dies bedeutet, daß die Nucleophilie in gleicher Reihenfolge von **1a** nach **1c** abnehmen muß. Unsere hier geschilderten Untersuchungen bestätigen dies. Während **1a** und **1b** Alkohole, Thiole und NH-acide Verbindungen glatt addieren, reagiert **1c** nur noch gut mit Phenolen und Thiolen, weniger schnell mit Alkoholen und nicht mit NH-aciden Substanzen.

Aufbaumöglichkeiten für Carbonsäurederivate

Bei der Addition von Alkoholen, Thiolen und NH-aciden Verbindungen **2** an **1** entstehen die Phosphorane **3**. Die Tabelle gibt eine Übersicht über die von uns durchgeführten Additionsreaktionen.

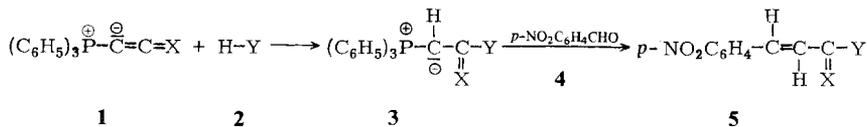
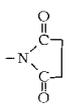
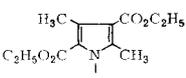
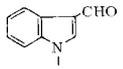
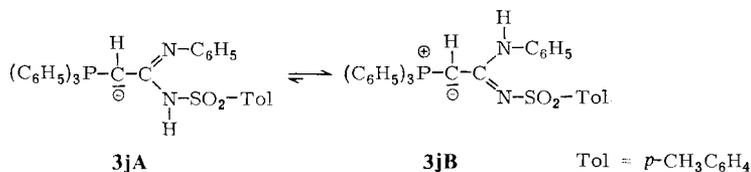


Tabelle: Phosphorane **3** aus Phosphacumulen-Yliden **1** und aciden Verbindungen **2**, sowie *p*-Nitrozimtsäure-Derivate **5** aus **3** und *p*-Nitrobenzaldehyd (**4**)

	X	Y	Schmp. von 3 (°C)	Ausb. an 3 (%)	Schmp. von 5 (°C)	Ausb. an 5 (%)
a	NC ₆ H ₅	OCH ₃	179	72	120	75
b	NC ₆ H ₅	OC ₆ H ₄ OCH ₃ -(<i>p</i>)	159	68		
c	NC ₆ H ₅	SC ₆ H ₅	151 (Zers.)	59	139	80
d	NC ₆ H ₅	SCH ₂ C ₆ H ₅	173	53	84	83
e	NC ₆ H ₅	SCH(CH ₃) ₂	151	52		
f	NC ₆ H ₅		153	72		
g	NC ₆ H ₅		184	75	153	72
h	NC ₆ H ₅		163	79	158	68
i	NC ₆ H ₅		161	70	104	80
j	NC ₆ H ₅	NHSO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ -(<i>p</i>)	206	66		
k	O	SCH ₃	208	68	96	84
l	O	SC ₆ H ₅	186	72	173	65
m	O		197	75	181	68
n	O		185 ^{a)}	71		
o	O	NHSO ₂ C ₆ H ₅	195	83	226	72
p	O	NHSO ₂ C ₆ H ₄ CH ₃ -(<i>p</i>)	260	81	198	75
q	S	OC ₆ H ₅	109	69		

a) Lit.⁷⁾ Schmp. 184 – 186°C.

3j kann in zwei tautomeren Formen **3jA** und **3jB** vorliegen.

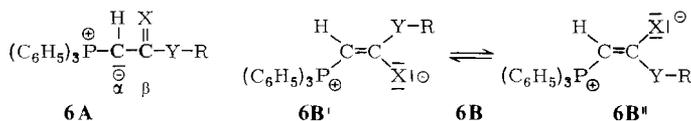


Im ¹H-NMR-Spektrum von **3j** erscheint für das NH-Proton ein Dublett, das durch Kopplung mit dem Phosphoratom zustande kommt (Entkopplungsversuch). Die Basizität des Stickstoffs am Phenylring sollte größer sein als die an der Tosylgruppe. Wir nehmen daher an, daß das Tautomerengleichgewicht weitgehendst auf der Seite von **3jB** liegt. Dafür spricht auch die relativ niedrige NH-Frequenz im IR-Spektrum von **3j** bei 3290 cm⁻¹.

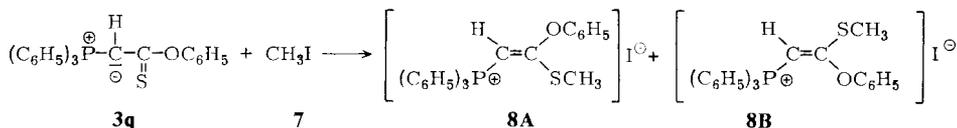
Mit Hilfe der Wittig-Reaktion lassen sich aus den Yliden **3** in großer Variationsbreite Derivate α,β -ungesättigter Carbonsäuren aufbauen. Aus **3a** und **b** bilden sich Imidsäureester, aus **3c – e** Imidsäurethioester⁵⁾, aus **3f – i** Amidine verschiedenster Art. **3k** und **l** liefern mit Aldehyden α,β -ungesättigte Thiocarbonyl-S-ester⁶⁾, **3m** und **n** geben Acylpyrazole bzw. -imidazole⁷⁾ und **3o** und **p** Acylsulfonamide.

In der Tabelle sind einige Reaktionen mit *p*-Nitrobenzaldehyd aufgeführt, die zu den entsprechenden Derivaten **5** der (*E*)-*p*-Nitrozimtsäure führen. **3q** geht keine Wittig-Reaktion ein.

Phosphor-Ylide vom Typ **6** lassen sich durch die Grenzformeln **6A** und **6B** beschreiben, wobei die Beteiligung von **6B** Anlaß zum Auftreten der *Z/E*-Isomeren **6B'** und **6B''** gibt.



Für X = Y = O konnten wir eine gehinderte Rotation um die C_α – C_β-Bindung relativ zum Phosphor nachweisen⁸⁾. Bei der Alkylierung mit Triäthylphosphoniumtetrafluoroborat erhält man, wenn R ≠ C₂H₅, ein Gemisch der beiden aus **6B'** und **6B''** (X = Y = O) resultierenden geometrischen Isomeren⁹⁾. Für **6** mit X = Y = S liegt nur die Form **6B'** vor. Bei der Reaktion mit Alkylhalogeniden tritt der Alkylrest in *Z*-Stellung zur Triphenylphosphoniogruppe ein¹⁰⁾. Die Verbindung **3q** läßt sich mit Methyljodid am Schwefel methylieren. Man erhält, wie das ¹H-NMR-Spektrum zeigt, ein 1:1-Gemisch der *E*- und *Z*-Isomeren **8A** und **8B**. Dies steht in Übereinstimmung mit Befunden japanischer Autoren¹¹⁾.



Über die Reaktion zwischen Phosphacumulen-Yliden und CH-aciden Verbindungen werden wir gesondert berichten.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

¹H-NMR-Spektren: Spektrometer C 60 H, Firma Jeol, CDCl₃ als Lösungsmittel, Tetramethylsilan als innerer Standard. — IR-Spektren: Accu-Lab A1 bzw. A3, Firma Beckman, in KBr. — Massenspektren: CH 4 B, Fa. Varian.

Additionen an N-Phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)ethanimin (1a): Zu einer Lösung von 7.54 g (20 mmol) **1a** in 50 ml wasserfreiem Benzol gibt man 20 mmol der zu addierenden Verbindung **2**, läßt 12–24 h bei Raumtemp. stehen, vertreibt das Lösungsmittel und kristallisiert den Rückstand aus einem absol. Lösungsmittel um. Bei allen Operationen ist auf Ausschluß von Feuchtigkeit zu achten. Folgende Verbindungen wurden auf diese Weise dargestellt (Ausbeuten und Schmelzpunkte vgl. Tabelle).

N-Phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)acetimid säure-methylester (3a): Aus **1a** und Methanol. Farblose Kristalle aus Essigester. — ¹H-NMR: τ = 2.65 (mc, arom. H), 6.52 (s, OCH₃), 7.58 (d, J_{PH} = 21 Hz, CH).

C₂₇H₂₄NOP (409.5) Ber. C 79.20 H 5.91 N 3.42 Gef. C 79.31 H 5.64 N 2.81

N-Phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)acetimid säure-4-methoxyphenylester (3b): Aus **1a** und 4-Methoxyphenol. Aus Essigester/Benzol (10:1). — ¹H-NMR: τ = 2.95 (mc, arom. H), 6.50 (s, OCH₃), 7.45 (d, J_{PH} = 21 Hz, CH).

C₃₃H₂₈NO₂P (501.6) Ber. C 79.03 H 5.63 N 2.79 Gef. C 78.86 H 5.83 N 2.72

N-Phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)thioacetimid säure-phenylester (3c): Aus **1a** und Thiofenol. Aus Benzol unter Zugabe von Ether. — ¹H-NMR: τ = 2.90 (mc, arom. H), 7.32 (s, CH).

C₃₂H₂₆NPS (487.6) Ber. C 78.82 H 5.37 N 2.94 Gef. C 78.43 H 5.64 N 2.99

N-Phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)thioacetimid säure-benzylester (3d): Aus **1a** und Benzylmercaptan. Elfenbeinfarbene, würfelförmige Kristalle aus Benzol unter Zugabe von Ether. — MS: m/e = 501 (M⁺).

C₃₃H₂₈NPS (501.6) Ber. C 79.02 H 5.63 N 2.79 Gef. C 78.58 H 5.42 N 2.96

N-Phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)thioacetimid säure-isopropylester (3e): Aus **1a** und Isopropylmercaptan. Aus Benzol unter Zugabe von Ether. — ¹H-NMR: τ = 2.80 (mc, arom. H), 6.70 (sept, J_{PH} = 7.5 Hz, CH), 8.80 (d, J_{HH} = 7.5 Hz, CH₃), 7.10 (s, CH).

C₂₉H₂₈NPS (453.6) Ber. C 76.69 H 6.22 N 3.09 Gef. C 76.43 H 6.23 N 3.00

1-[1-(Phenylimino)-2-(triphenylphosphoranyliden)ethyl]-2,5-pyrrolidindion (3f): Aus **1a** und Succinimid. Reaktionszeit 24 h, Raumtemperatur. Aus Essigester/Benzol (10:1). — ¹H-NMR: τ = 2.85 (mc, arom. H), 7.70 (s, breit, CH₂), 6.50 (d, J_{PH} = 24 Hz, CH).

C₃₀H₂₅N₂O₂P (476.5) Ber. C 75.62 H 5.25 N 5.29 Gef. C 75.54 H 5.15 N 5.47

1-(1-Benzimidazolyl)-N-phenyl-2-(triphenylphosphoranylidene)ethanimin (3g): Aus **1a** und Benzimidazol. Reaktionszeit 24 h bei Raumtemperatur. Aus Essigester/Benzol (10:1).

$C_{33}H_{26}N_3P$ (495.4) Ber. C 79.98 H 5.19 N 8.48 Gef. C 80.01 H 5.22 N 8.48

3,5-Dimethyl-1-[1-(phenylimino)-2-(triphenylphosphoranylidene)ethyl]-2,4-pyrroldicarbon-säure-diethylester (3h): Aus **1a** und 3,5-Dimethyl-2,4-pyrroldicarbon-säure-diethylester. Reak-tionszeit 24 h, Raumtemperatur. Aus Essigester/Benzol (10:1). — 1H -NMR: $\tau = 2.58$ (mc, arom-at. H), 5.75 (q, $J_{HH} = 6$ Hz, CH_2), 5.85 (q, $J_{HH} = 6$ Hz, CH_2), 7.17 (s, CH_3), 7.53 (s, CH_3), 8.80 (t, $J_{HH} = 6$ Hz, CH_3), 8.88 (t, $J_{HH} = 6$ Hz, CH_3).

$C_{38}H_{37}N_2O_4P$ (616.7) Ber. C 74.01 H 6.05 N 4.54 Gef. C 73.91 H 5.91 N 4.69

1-[1-(Phenylimino)-2-(triphenylphosphoranylidene)ethyl]-3-indolcarbaldehyd (3i): Aus **1a** und 3-Indolcarbaldehyd. Reaktionszeit 1 h bei 70°C. — IR: 1670 cm^{-1} (CO). — 1H -NMR: $\tau = -0.07$ (s, CHO), 2.45 (m, arom. H), 5.60 (d, $J_{PH} = 22$ Hz, CH).

$C_{35}H_{27}N_2OP$ (522.5) Ber. C 80.44 H 5.21 N 5.36 Gef. C 80.56 H 5.29 N 5.54

N¹-(4-Methylphenylsulfonyl)-N²-phenyl-2-(triphenylphosphoranylidene)acetamidin (3j): Aus **1a** und *p*-Toluolsulfonamid. Aus Essigester/Benzol (10:1). — IR: 3290 cm^{-1} (NH). — 1H -NMR: $\tau = 1.07$ (d, $J_{PH} = 8$ Hz, NH), 6.62 (t, $J_{PH} = 21$ Hz, CH), 7.25 (s, CH_3).

$C_{39}H_{29}N_2O_2PS$ (548.6) Ber. C 72.27 H 5.33 N 5.11 Gef. C 72.03 H 5.17 N 4.88

Additionen an (Triphenylphosphoranylidene)ethanon (1b): Zu einer Lösung von 3.02 g (10 mmol) **1b**¹⁾ in 50 ml absol. Benzol gibt man 10 mmol der zu addierenden Verbindung **2**, kocht 2 h unter Rückfluß und vertreibt das Lösungsmittel. Der Rückstand wird umkristallisiert. Auf diese Weise wurden folgende Verbindungen dargestellt (Schmelzpunkte und Ausbeuten siehe Ta-belle):

(Triphenylphosphoranylidene)thioessigsäure-S-methylester (3k): Aus **1b** und Methylmercaptan. Aus Essigester/Ether (3:1). — IR: 1550 cm^{-1} (CO). — 1H -NMR: $\tau = 2.45$ (m, arom. H), 6.25 (d, $J_{PH} = 22$ Hz, CH), 7.75 (s, SCH_3).

$C_{21}H_{19}OPS$ (350.4) Ber. C 71.87 H 5.46 Gef. C 72.02 H 5.56

(Triphenylphosphoranylidene)thioessigsäure-S-phenylester (3l): Aus **1b** und Thiophenol. Farb-lose Kristalle aus Essigester/Ether (2:1). — IR: 1605 cm^{-1} (CO). — 1H -NMR: $\tau = 2.50$ (m, arom-at. H), 5.60 (t, $J_{PH} = 21$ Hz, CH).

$C_{26}H_{21}OPS$ (412.5) Ber. C 75.71 H 5.13 Gef. C 75.50 H 5.07

1-(1-Pyrazolyl)-2-(triphenylphosphoranylidene)ethanon (3m): Aus **1b** und Pyrazol. Farblose Kristalle aus Essigester. — IR: 1615 cm^{-1} (CO). — 1H -NMR: $\tau = 2.50$ (m, arom. und hetero-cyclische H), 4.62 (d, $J_{PH} = 21$ Hz, CH).

$C_{23}H_{19}N_2OP$ (370.4) Ber. C 74.58 H 5.17 N 7.56 **3 m**: Gef. C 75.16 H 5.35 N 7.27
3 n: Gef. C 74.31 H 5.10 N 7.48

1-(1-Imidazolyl)-2-(triphenylphosphoranylidene)ethanon (3n): Aus **1b** und Imidazol. Farblose Kristalle aus Essigester. — IR: 1620 cm^{-1} (CO). — 1H -NMR: $\tau = 2.50$ (m, arom. und hetero-cyclische H), 6.25 (d, $J_{PH} = 20$ Hz, CH).

N-(Phenylsulfonyl)-2-(triphenylphosphoranylidene)acetamid (3o): Aus **1b** und Benzolsulfon-amid. Farblose Kristalle aus Benzol/Essigester (1:1). — IR: 1615 cm^{-1} (CO).

$C_{26}H_{22}NO_3PS$ (459.5) Ber. C 67.95 H 4.83 N 3.05 Gef. C 68.34 H 4.86 N 3.12

N-(4-Methylphenylsulfonyl)-2-(triphenylphosphoranyliden)acetamid (**3p**): Aus **1b** und *p*-Toluolsulfonamid. Farblose Kristalle aus Essigester (1:1). — IR: 1610 cm⁻¹ (CO).

C₂₇H₂₄NO₃PS (473.5) Ber. C 68.48 H 5.10 N 2.96 Gef. C 68.38 H 5.08 N 2.75

(Triphenylphosphoranyliden)thioessigsäure-*O*-phenylester (**3q**): Die Suspension von 3.18 g (10 mmol) (Triphenylphosphoranyliden)ethenthion (**1c**) und 0.94 g (10 mmol) Phenol in 75 ml absol. Essigester wird 1 h unter Rückfluß gekocht. Es bildet sich eine gelbe Lösung, aus der beim Abkühlen ockerfarbene Kristalle ausfallen. Ausb. u. Schmp. vgl. Tabelle. — MS: *m/e* = 412 (M⁺).

C₂₆H₂₁OPS (412.5) Ber. C 75.71 H 5.13 Gef. C 75.59 H 5.04

Säurederivate der (*E*)-4-Nitrozimtsäure (**5**): Man gibt zu einer Lösung von 5 mmol eines Ylids **3** in 25 ml absol. Benzol 0.75 g (5 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd und läßt, wie bei den einzelnen Beispielen angegeben, reagieren. Anschließend wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand umkristallisiert. Folgende Verbindungen wurden auf diese Weise dargestellt (Schmp. u. Ausb. s. Tabelle):

(*E*)-3-(4-Nitrophenyl)-*N*-phenyl-2-propenimidsäure-methylester (**5a**): Aus **3a**. Reaktionszeit 12 h, Raumtemperatur. — MS: *m/e* = 282 (M⁺).

C₁₆H₁₄N₂O₃ (282.3) Ber. C 68.07 H 5.00 N 9.92 Gef. C 68.01 H 5.02 N 9.80

(*E*)-3-(4-Nitrophenyl)-*N*-phenyl-2-propenthioimidsäure-phenylester (**5c**): Aus **3c**. Reaktionszeit 12 h, Raumtemperatur. Gelbe Nadeln aus Methanol. — MS: *m/e* = 360 (M⁺).

C₂₁H₁₆N₂O₂S (360.4) Ber. C 69.98 H 4.48 N 7.77 Gef. C 70.02 H 4.62 N 7.82

(*E*)-3-(4-Nitrophenyl)-*N*-phenyl-2-propenthioimidsäure-benzylester (**5d**): Aus **3d**. Reaktionszeit 12 h, Raumtemperatur. Gelbe Kristalle aus Methanol. — ¹H-NMR: τ = 2.68 (m, arom. und olefin. H), 5.65 (s, CH₂).

C₂₂H₁₈N₂O₂S (374.5) Ber. C 70.57 H 4.85 N 7.48 Gef. C 70.84 H 4.85 N 7.61

(*E*)-1-(1-Benzimidazolyl)-3-(4-nitrophenyl)-*N*-phenyl-2-propen-1-imin (**5g**): Aus **3g**. Reaktionszeit 12 h, Raumtemperatur. Gelbe Kristalle aus Methanol/Benzol (6:1). — MS: *m/e* = 368 (M⁺).

C₂₂H₁₆N₄O₂ (368.4) Ber. C 71.73 H 4.38 N 15.21 Gef. C 71.45 H 4.51 N 14.98

(*E*)-3,5-Dimethyl-1-[3-(4-nitrophenyl)-1-(phenylimino)-2-propenyl]-2,4-pyrroldicarbonsäure-diethylester (**5h**): Aus **3h**. Reaktionszeit 12 h, Raumtemperatur. Gelbe Nadeln aus Methanol/Benzol (6:1). — IR (KBr): 1695 cm⁻¹ (CO). — MS: *m/e* = 489 (M⁺).

C₂₇H₂₇N₃O₆ (489.5) Ber. C 66.25 H 5.56 N 8.58 Gef. C 66.43 H 5.61 N 8.23

(*E*)-1-[3-(4-Nitrophenyl)-1-(phenylimino)-2-propenyl]-3-indolcarbaldehyd (**5i**): Aus **3i**. Reaktionszeit 12 h, Raumtemperatur. Hellgelbe Nadeln aus Methanol/Benzol (6:1). — IR: 1670 cm⁻¹ (C=O). — ¹H-NMR: τ = -0.30 (s, CH), 2.15 (mc, arom. H).

C₂₄H₁₇N₃O₃ (395.4) Ber. C 72.90 H 4.33 N 10.63 Gef. C 72.79 H 4.28 N 10.45

(*E*)-3-(4-Nitrophenyl)-2-propenthiosäure-*S*-methylester (**5k**): Aus **3k**. Reaktionszeit 30 min, 70°C. Schwachgelbe Kristalle aus Isopropylalkohol. — IR: 1693 cm⁻¹ (CO). — MS: *m/e* = 223 (M⁺).

C₁₀H₉NO₃S (223.3) Ber. C 53.79 H 4.07 N 6.28 Gef. C 53.69 H 3.99 N 6.33

(*E*)-3-(4-Nitrophenyl)-2-propenthiosäure-S-phenylester (**5l**): Aus **3l**. Reaktionszeit 30 min, 70°C. Hellgelbe Plättchen aus Isopropylalkohol. — IR: 1698 cm⁻¹ (CO). — MS: *m/e* = 285 (M⁺).

C₁₅H₁₁NO₃S (285.3) Ber. C 63.14 H 3.89 N 4.91 Gef. C 62.5 H 3.81 N 5.06

(*E*)-3-(4-Nitrophenyl)-1-(1-pyrrolyl)-2-propen-1-on (**5m**): Aus **3m**. Reaktionszeit 30 min, 70°C. Farblose Kristalle aus Methanol. — IR: 1710 cm⁻¹ (CO). — MS: *m/e* = 243 (M⁺).

C₁₂H₉N₃O₃ (243.2) Ber. C 59.62 H 3.73 N 17.28 Gef. C 59.06 H 3.69 N 17.37

(*E*)-3-(4-Nitrophenyl)-N-(phenylsulfonyl)-2-propenamid (**5o**): Aus **3o**. Reaktionszeit 24 h, Rückfluß. Hellgelbe Kristalle aus Benzol. — IR: 3245 (NH), 1720 cm⁻¹ (CO). — MS: *m/e* = 332 (M⁺).

C₁₅H₁₂N₂O₅S (332.3) Ber. C 54.21 H 3.64 N 8.43 Gef. C 54.04 H 3.55 N 8.35

(*E*)-N-(4-Methylphenylsulfonyl)-3-(4-nitrophenyl)-2-propenamid (**5p**): Aus **3p**. Reaktionszeit 24 h, Rückfluß. Hellgelbe Nadeln aus Benzol. — IR: 3240 (NH), 1718 cm⁻¹ (CO). — MS: *m/e* = 346 (M⁺).

C₁₆H₁₄N₂O₅S (346.3) Ber. C 55.48 H 4.07 N 8.09 Gef. C 55.59 H 4.22 N 8.06

Literatur

- 1) VI. Mitteil.: H. J. Bestmann und D. Sandmeier, Chem. Ber. **113**, 274 (1980).
- 2) C. N. Matthews und G. H. Birum, Acc. Chem. Res. **2**, 373 (1969). Diese Arbeiten wurden von den Autoren seitdem nicht mehr weitergeführt. C. N. Matthews, persönliche Mitteilung.
- 3) H. J. Bestmann, Angew. Chem. **89**, 361 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 349 (1977).
- 4) H. J. Burzloff, E. Wilhelm und H. J. Bestmann, Chem. Ber. **110**, 3168 (1977).
- 5) H. J. Bestmann und S. Pfohl, Angew. Chem. **81**, 750 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 762 (1968).
- 6) Vgl. dazu auch H. J. Bestmann und R. Zimmermann, Fortschr. Chem. Forsch. **20**, 84 (1971).
- 7) H. A. Staab und N. Sommer, Angew. Chem. **74**, 294 (1962); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **1**, 270 (1962).
- 8) H. J. Bestmann, G. Joachim, I. Lengyel, J. F. M. Oth, R. Merényi und H. Weitkamp, Tetrahedron Lett. **1966**, 3355; H. I. Zeliger, J. P. Snyder und H. J. Bestmann, ebenda **1969**, 2199.
- 9) H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank und J. P. Snyder, Angew. Chem. **81**, 227 (1969); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **8**, 216 (1969).
- 10) H. J. Bestmann, R. Engler, H. Hartung und K. Roth, Chem. Ber. **112**, 28 (1979).
- 11) H. Joshida, M. Matsoura, T. Ogata und S. Isohawa, Chem. Lett. **1974**, 1064; Bull. Chem. Soc. Jpn. **48**, 2907 (1975).