Chem. Ber. 113, 2326 - 2331 (1980)

Reaktionen mit phosphororganischen Verbindungen, XLV<sup>1)</sup>

# Ein neuer Weg zu (2-Oxocycloalkyliden)triphenylphosphoranen

Elisabeth Öhler und Erich Zbiral\*

Institut für Organische Chemie der Universität Wien, Währingerstr. 38, A-1090 Wien 9

Eingegangen am 18. Dezember 1979

#### Reactions with Organophosphorus Compounds, XLV1)

#### A New Synthesis of (2-Oxocycloalkylidene)triphenylphosphoranes

The bromoenolethers 1, upon treatment with triphenylphosphane in nitromethane, yield the cycloalkenylphosphonium salts 4, which on subsequent reaction with hydrochloric acid and sodium carbonate afford the (2-oxocycloalkylidene)phosphoranes 3. With methyl bromide the O-methyl derivatives 4 are reformed from compounds 3; with acetyl azide the condensed acyltriazoles 5 are obtained, which lead to the unsubstituted triazoles 6, when treated with KOH. Reaction of 3b with (SCN)<sub>2</sub> yields the cycloheptene derivative 7b, which can be cyclized to the thiazole 8b.

2-Oxoalkylidenphosphorane ( $C_6H_5$ ) $_3P=C(R^1)-COR^2$  können bekanntlich zu einer Reihe von interessanten Synthesen herangezogen werden  $^{2-5)}$ . Während Verbindungen mit  $R^1=H$  im allgemeinen leicht aus primären Halogenketonen und Triphenylphosphan zugänglich sind, erfordert der Aufbau von Phosphoranen mit  $R \neq H$  kompliziertere Prozeduren. Sekundäre  $\alpha$ -Halogenketone reagieren nämlich mit Triphenylphosphan bevorzugt zu Enolphosphoniumsalzen  $^{6,7)}$  ( $C_6H_5$ ) $_3P-OC(R^2)=CHR^1$   $X^{\odot}$  (Phosphoniumsalzen 2. Art $^8$ ). Dadurch wird speziell der Zugang zu (2-Oxocycloalkyliden)phosphoranen erschwert $^{9-11}$ ). Die Herstellung dieser Verbindungsklasse ist unseres Wissens bisher nur durch Cyclisierung offenkettiger Vorläufer gelungen  $^{12,13)}$ :

Ausgehend von den entsprechenden Cycloalkanonen wurden unter Ringöffnung in einer mehrstufigen Reaktionsfolge ω-Iodester hergestellt, die mit Triphenylphosphan zu den entsprechenden

Phosphoniumsalzen  $(C_6H_5)_3P - [CH_2]_n - CO_2Et \ 1^{\odot}$  umgesetzt wurden. Im letzten Syntheseschritt wurden durch intramolekulare Acylierung die cyclischen Strukturen wieder aufgebaut <sup>12)</sup>.

Im folgenden berichten wir über einen neuen und kürzeren Weg zu den (2-Oxocycloalkyliden)phosphoranen 3a und b, der ebenfalls von den Cycloalkanonen ausgeht, bei dem aber keine Ringöffnung erforderlich ist.

2-Brom-1,1-dimethoxycyclohexan und das entsprechende Cycloheptanderivat reagieren unter Säurekatalyse zu den Enolethern 1<sup>14)</sup>, die mit Triphenylphosphan in wasserfreiem Nitromethan direkt zu den 1-Cycloalken-1-ylphosphoniumsalzen 4 umgesetzt werden können. Die primär gebildeten 2-Cycloalken-1-ylderivate 2 lagern sich offenbar bereits unter den Reaktionsbedingungen zu den Vinylisomeren um<sup>15)</sup>. Die Enoletherfunktionen in den Verbindungen 4 werden mit Salzsäure leicht gespalten. Aus den dabei gebildeten (2-Oxocycloalkyl)phosphoniumsalzen erhält man durch Deprotonierung die Phosphorane 3. Diese reagieren mit Methylbromid unter

<sup>©</sup> Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980 0009 – 2940/80/0606 – 2326 \$ 02.50/0

O-Alkylierung <sup>16,17)</sup> wieder zu den (Methoxycycloalkenyl)phosphoniumsalzen **4.** Daraus ergibt sich ein zusätzlicher Konstitutionsbeweis für die Methoxyverbindungen **4a** und **b.** Ein nach Lit. <sup>12)</sup> gewonnenes Vergleichspräparat für **3a** reagierte mit Methylbromid ohne weiteres zu **4a**. Diese Reaktionsfolge kann auch zur Reinigung der bei Umsetzung der Enolether **1** mit Triphenylphosphan erhaltenen Rohprodukte dienen, die mit Salzsäure und Sodalösung in die (Oxocycloalkyliden)phosphorane **3** übergeführt, dabei gereinigt und mit Methylbromid wieder zu **4a** und **b** umgesetzt werden können.

Der gezeigte Weg zu den (Oxocycloalkyliden)phosphoranen 3a und b eröffnet, ausgehend von einem vorgegebenen Cycloalkanon, einen attraktiven Zugang zu kondensierten Heterocyclensystemen <sup>4,5)</sup>, wie im folgenden an zwei Beispielen angedeutet werden soll.

Mit Acetylazid reagieren 3a und b den Erwartungen entsprechend  $^{18)}$  zu den bicyclischen Acyltriazolen 5, aus denen mit Alkali die Grundkörper 6 erhalten werden.

Mit Dirhodan reagiert nur 3b in Analogie zu den aus der Literatur bekannten Ergebnissen <sup>19)</sup> Als Hauptprodukt der Reaktion wurde Verbindung 7b erhalten, die mit Alkali zum Mercapto-

Schema 2

N=N
N-COCH<sub>3</sub>

$$CH_3CON_3$$
 $-(C_6H_5)_3PO$ 
 $CCOCH_3$ 
 $OH^{\Theta}$ 
 $CCOCH_3$ 
 $OH^{\Theta}$ 
 $CCOCH_3$ 
 $OH^{\Theta}$ 
 $CCOCH_3$ 
 $OH^{\Theta}$ 
 $OH^$ 

thiazol **8b** cyclisiert werden kann. Das Cyclohexylidenphosphoran **3a** liefert unter analogen Bedingungen nur polymere Reaktionsprodukte.

Wir danken Herrn Dr. A. Nikiforov, Frau Mag. G. E. Lorbeer und Herrn H. Bieler für die Aufnahme der Massenspektren, Frau J. Humpelstetter für die IR-Spektren. Dem Jubiläumsfonds der Österreichischen Nationalbank danken wir für die Mittel zur Anschaffung eines NMR-Spektrometers Varian EM 360 (Projekt Nr. 996).

## **Experimenteller Teil**

DC: Fertigplatten, Kieselgel 60 F<sub>254</sub>, Schichtdicke 0.25 mm (Fa. Merck). – SC: Kieselgel 60, Korngröße 0.063 – 0.200 mm (Fa. Merck). – Schmelzpunkte: Heizmikroskop nach Koffer, unkorrigiert. – <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian EM 360; innerer Standard TMS. – <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Varian XL-100-15; innerer Standard TMS. – MS: Varian CH-7-Gerät. – IR-Spektren: Perkin Elmer 377.

3-Brom-2-methoxy-1-cyclohexen (1a) wurde in Analogie zu Lit. <sup>14)</sup> durch Bromierung von Cyclohexanon in Methanol zu 2-Brom-1,1-dimethoxycyclohexan (Ausb. 88%) und nachfolgende Methanol-Eliminierung zu 1a (Ausb. 90%) hergestellt.

3-Brom-2-methoxy-1-cyclohepten (1b): Zu einer Lösung von 22.4 g (0.20 mol) Cycloheptanon in 250 ml wasserfreiem Methanol wurden unter Rühren und Kühlen 32 g (0.20 mol) trockenes Brom so rasch getropft, daß bei nur schwacher Färbung eine Temp. von  $10\,^{\circ}$ C nicht überschritten wurde. Nach 30 min wurde i. Vak. bei Raumtemp. auf die Hälfte des Volumens eingeengt. Dann wurden nacheinander 42.4 g (0.40 mol) Orthoameisensäure-trimethylester und einige Tropfen konz. Schwefelsäure zugefügt. Es wurde 48h bei Raumtemp. stehengelassen, danach langsam über eine Kolonne abdestilliert, bis die Temp. am Kolonnenkopf 70 °C erreichte, und anschließend das rohe 1b i. Vak. der Ölpumpe fraktioniert. Sdp.  $54\,^{\circ}$ C/0.01 Torr. Ausb. 26 g (63 %) laut  $^{1}$ H-NMR einheitliches, bei Raumtemp. unbeständiges 1b, das ohne weitere Reinigung mit Triphenylphosphan umgesetzt wurde.  $^{-1}$ H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.40-2.46$  (m;  $8\,$ H, 4- bis 7-H), 3.53 (s;  $3\,$ H, OCH<sub>3</sub>), 4.79 (mc;  $1\,$ H, 3-H), 4.96 (mc;  $1\,$ H, 1-H).

2-(Triphenylphosphoranyliden)cyclohexanon (3a): Eine Lösung von 2.27 g (5.0 mmol) 4a in 40 ml 1 N HCl wurde 2.5 h auf 60 °C erwärmt, dann mit Benzol und Ether gewaschen und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Extrakte wurden zweimal mit je 10 ml 2 N Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> einige min kräftig geschüttelt, dann über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingeengt. Aus dem Rückstand kristallisierten mit Essigester 1.40 g (78 %) Produkt mit Schmp. 243 – 246 °C/Zers. (aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigester, Lit. <sup>12)</sup> 245 – 247 °C). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.47 – 2.10 (m; 6H, [CH<sub>2</sub>]<sub>3</sub>), 2.10 – 2.47 (m; 2H, CH<sub>2</sub>), 7.20 – 7.90 (m; 15 H, Aromaten-H).

2-(Triphenylphosphoranyliden)cycloheptanon (3b): Eine Lösung von 12.4 g (60 mmol) 1b und 16.0 g (60 mmol) Triphenylphosphan in 100 ml wasserfreiem Nitromethan wurde 3.5h auf 60 °C erwärmt, dann i. Vak. eingedampft und der Rückstand unter leichtem Erwärmen in Wasser gelöst. Die Lösung wurde nacheinander mit Benzol und Ether gewaschen und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Extrakte wurden i. Vak. eingedampft und eine Lösung des rohen 4b in 300 ml 1 NHCl 2.5h auf 60 °C erwärmt. Nach Waschen mit Benzol und Ether wurde die salzsaure Lösung mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Zur Lösung des aus den CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Extrakten erhaltenen Rückstands in ca 500 ml Wasser wurde unter Rühren so lange  $4 \text{NNa}_2\text{CO}_3$  getropft, bis sich kein weiterer Niederschlag mehr bildete. 3b wurde abgesaugt, mit Wasser gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausb. 7.3 g (33 %); aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Essigester hellgelbe Kristalle vom Schmp.  $218-219\,^{\circ}\text{C}$  (Lit.  $^{12}$ )  $205\,^{\circ}\text{C}$ ).  $-^{1}\text{H-NMR}$  (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta=1.3-2.8$  (m; 10H, 3- bis 7-H), 7.2-7.8 (m; 15H, Aromaten-H).

(2-Methoxy-I-cyclohexen-I-yl)triphenylphosphonium-bromid (4a)

a) Aus 3a: Eine Suspension von 400 mg (1.4 mmol) 3a in 20 ml wasserfreiem Benzol wurde nach Zugabe von 2.0 g (21 mmol) Methylbromid 20h bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde mit 50 ml Wasser versetzt, die wäßrige Lösung nacheinander mit Benzol und Ether gewaschen und mit Methylenchlorid ausgeschüttelt. Aus den über  $Na_2SO_4$  getrockneten  $CH_2Cl_2$ -Extrakten kristallisierten nach Eindampfen i. Vak. und Verreiben mit Essigester 450 mg (72 %) 4a. Aus  $CH_2Cl_2$ /Essigester farblose Kristalle vom Zers.-P. 220 °C, die sich bei ca. 200 °C umwandeln. –  $^1H$ -NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.87$  (mc; 6H, 4- bis 6-H), 2.75 (mc; 2H, 3-H), 3.34 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.33 – 7.93 (m; 15H, Aromaten-H).

C<sub>25</sub>H<sub>26</sub>BrOP (453.4) Ber. C 66.22 H 5.79 Gef. C 66.17 H 5.36

b) Aus 1a: Eine Lösung von 10.0 g (52 mmol) 1a <sup>14)</sup> und 13.10 g (50 mmol) Triphenylphosphan in 200 ml wasserfreiem Nitromethan wurde 4.5h auf 70 °C erwärmt und dann i. Vak. eingedampft. Der Rückstand wurde unter leichtem Erwärmen in Wasser gelöst, die wäßrige Lösung nacheinander mit Benzol und Ether gewaschen und dann mit  $CH_2Cl_2$  ausgeschüttelt. Aus den über  $Na_2SO_4$  getrockneten, i. Vak. eingeengten  $CH_2Cl_2$ -Extrakten kristallisierten mit Essigester 15.1 g (67%) 4a.

(2-Methoxy-1-cyclohepten-1-yl)triphenylphosphonium-bromid (4b): Eine Lösung von 372 mg (1.0 mmol) 3b in 10 ml Methylenchlorid wurde nach Zugabe von 2.0 g (21 mmol) Methylbromid 48h bei Raumtemp. stehengelassen. Dann wurde i. Vak. eingedampft, der Rückstand in Wasser gelöst und, wie bei der Herstellung von 4a aus 3a beschrieben, aufgearbeitet. Ausb. 390 mg (84%); aus  $CH_2Cl_2$ /Essigester farblose Kristalle vom Schmp. 210-212 °C/Zers. - <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.14-2.61$  (m; 8H, 4- bis 7-H), 2.86 (mc; 2H, 3-H), 3.13 (s; 3H, OCH<sub>3</sub>), 7.28-7.85 (m; 15H, Aromaten-H).

C<sub>26</sub>H<sub>28</sub>BrOP (467.4) Ber. C 66.74 H 6.03 P 6.64 Gef. C 66.82 H 6.11 P 6.62

1-Acetyl-4,5,6,7-tetrahydro-1H-benzotriazol (5a): Eine Suspension von 1.0 g (15.4 mmol) Natriumazid in 35 ml wasserfreiem  $CH_2Cl_2$  wurde nach Zugabe von 1.0 g (15.9 mmol) Acetylchlorid 16h bei Raumtemp. gerührt. Nach Zufügen von 1.80 g (5 mmol) 3a wurde 6 Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Das mit 35 ml  $CH_2Cl_2$  verdünnte Reaktionsgemisch wurde nacheinander mit Wasser, gesätt. wäßr. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung und nochmals Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und i. Vak. eingedampft. Zur Abtrennung des Triphenylphosphanoxids wurde der Rückstand über Kieselgel (Laufmittel Essigester) filtriert und dann an der Ölpumpe bei einer Badtemp. von 100 °C/0.01 Torr aus einem Kugelrohr destilliert. Ausb. 600 mg (73 %), aus Ether/Petrolether farblose Nadeln vom Schmp. 69 – 72 °C. –  $^1$ H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.90 (mc; 4H, 5-, 6-H), 2.73 (s; 3H, CH<sub>3</sub>CO), 2.81 (mc; 4H, 4-, 7-H).

C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub>O (165.2) Ber. C 58.16 H 6.71 N 25.44 Gef. C 58.00 H 6.50 N 25.12 Molmasse 165 (MS)

4,5,6,7-Tetrahydro-1H-benzotriazol (6a): Eine Lösung von 200 mg (1.2 mmol) 5a und 200 mg (3.6 mmol) KOH in 5 ml wasserfreiem Methanol wurde 1h zum Sieden erhitzt und dann i. Vak. eingedampft. Die Lösung des Rückstands in 10 ml Wasser wurde mit  $2 \times HCl$  neutralisiert und mit Ether ausgeschüttelt. Aus der über  $Na_2SO_4$  getrockneten, i. Vak. eingedampften Etherlösung kristallisierten 110 mg (75%) 6a vom Schmp. 83-84°C (aus Petrolether; Lit.  $^{20}$ ) 74°C, Lit  $^{21}$ ) 82-85°C).  $-C_6H_9N_3$  (123.2) Molmasse 123 (MS).

1,4,5,6,7,8-Hexahydrocycloheptatriazol (**6b**): 1.86 g (5.0 mmol) **3b** wurden, wie bei **5a** angegeben, in Methylenchlorid mit Acetylazid umgesetzt. Nach 5 Tagen wurde aufgearbeitet. Das rohe *1-Acetyl-1,4,5,6,7,8-hexahydrocycloheptatriazol* (**5b**) [630 mg (3.5 mmol, 70%), <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.79$  (mc; 6H, 5- bis 7-H), 2.72 (s; 3H, CH<sub>3</sub>CO), 2.80 (mc; 4H, 4-, 8-H)] wurde,

wie bei 6a angegeben, mit der 3fachen Molmenge KOH behandelt. Ausb. 380 mg (79 %, bezogen auf 5b) 6b. Aus Ether/Petrolether farblose Kristalle vom Schmp. 116-117°C (Lit. 20) 102°C). - MS (70 eV): m/e = 137 (100 %, M<sup>+</sup>), 108 (41, M - HN<sub>2</sub>), 95 (34, M - N<sub>3</sub>).

C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>3</sub> (137.2) Ber. C 61.28 H 8.08 N 30.63 Gef. C 61.36 H 8.36 N 30.19

1-Isothiocyanato-2-thiocyanato-1-cyclohepten (7b): Zu einer Suspension von 1.85 g (5.0 mmol) 3b in 50 ml wasserfreiem Benzol wurde bei Raumtemp, unter Rühren über einen Zeitraum von 20 min eine Lösung von 5.0 mmol (SCN)<sub>2</sub> in 10 ml Benzol getropft. Nach 3.5h wurden 330 mg eines orangeroten Niederschlags abgesaugt. Aus dem i. Vak. eingeengten Filtrat, das durch Filtrieren über Kieselgel (Laufmittel Petrolether/Essigester 9:1) vom Triphenylphosphanoxid befreit wurde, isolierte man 630 mg (60%) eines farblosen Öls, das sich auch i. Hochvak. nicht ohne Zers. destillieren ließ.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.75$  (mc; 6H, 4- bis 6-H), 2.60 (mc; 4H, 3-, 7-H). - <sup>13</sup>C-NMR  $(CDCl_3)$ :  $\delta = 24.89, 25.54, 30.21, 33.19, 36.17 (C-3 bis C-7); 109.35, 120.64, 135.44 (3 H-freie C;$ das vierte C konnte nicht registriert werden). – MS (70 eV):  $m/e = 210 (100 \%, M^+)$ , 152 (13, M - SCN), 125 (14, M - SCN, - HCN), 93 (49, M - SCN, - HNCS). - IR(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): 2160 (scharfe, schwache Bande, SCN), 2040 (sehr intensive, breite Bande, NCS), 1620 cm $^{-1}$  (C=C).

5,6,7,8-Tetrahydro-4H-cycloheptathiazol-2-thiol (8b): Eine Lösung von 210 mg (1.0 mmol) 7b und 280 mg (5.0 mmol) KOH in 10 ml wasserfreiem Methanol wurde portionsweise mit 350 mg (9.2 mmol) NaBH<sub>4</sub> versetzt und 6h zum Sieden erhitzt. Danach wurde mit 25 ml Wasser verdünnt, mit 2NHCl angesäuert, i. Vak. auf 3 ml eingeengt und 8b abgesaugt. Ausb. 160 mg (87%); aus Acetonitril farblose Kristalle vom Schmp. 139 – 140°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 1.76 (mc; 6H, 5- bis 7-H), 2.66 (mc; 4H, 3-, 8-H), SH nicht zu lokalisieren. – MS (70 eV): m/e  $= 185 (100\%, M^{+}), 152 (14, M - SH).$ 

> C<sub>8</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>2</sub> (185.2) Ber. C 51.88 H 5.99 N 7.56 S 34.56 Gef. C 51.94 H 6.02 N 7.55 S 34.19

### Literatur

- 1) XLIV. Mitteil.: F. Hammerschmidt und E. Zbiral, Liebigs Ann. Chem. 1979, 492.
- <sup>2)</sup> H. J. Bestmann in Neuere Methoden der präparativen Organischen Chemie (W. Foerst), Bd. V. S. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1968.

  3) H. J. Bestmann und R. Zimmermann, Fortschr. Chem. Forsch. (Top. Curr. Chem.) 20, 1
- (1971).
- 4) E. Zbiral, Synthesis 1974, 775.
- 5) E. Zbiral in Organophosphorus Reagents in Organic Synthesis (J. I. G. Cadogan), S. 223, Academic Press, New York, London 1979.
- 6) R.F. Hudson, Structure and Mechanism in Organophosphorus Chemistry. S. 146ff., Academic Press, London, New York 1965.
- <sup>7)</sup> I. J. Borowitz, K. C. Kirby jr., P. E. Rusek und E. W. R. Casper, J. Org. Chem. 36, 88 (1971), und dort zitierte Literatur.
- 8) H. Hoffmann und H. J. Diehr, Angew. Chem. 76, 944 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 3, 737 (1964).
- 9) I.J. Borowitz und L.J. Grossman, Tetrahedron Lett. 1962, 471.
- 10) P. A. Chopard, R. F. Hudson und G. Klopman, J. Chem. Soc. 1965, 1379.
- 11) I. J. Borowitz, K. C. Kirby jr. und R. Virkhaus, J. Org. Chem. 31, 4031 (1966).
- <sup>12)</sup> H. O. House und H. Babad, J. Org. Chem. 28, 90 (1963).
- 13) L.D. Bergelson, V.A. Vaver, L.I. Barsukov und M.M. Shemyakin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 1963, 1134 [Chem. Abstr. 59, 8607 d (1963)].
- <sup>14)</sup> E. W. Garbisch jr., J. Org. Chem. 30, 2109 (1965).

- 15) Die basenkatalysierte Umlagerung von Allylphosphoniumsalzen in die entsprechenden Vinylisomeren ist mehrfach referiert worden [M. Grayson und P. T. Keough, J. Am. Chem. Soc. 82, 3919 (1960); P. T. Keough und M. Grayson, J. Org. Chem. 29, 631 (1964); J. M. McIntosh, H. B. Goodbrand und G.M. Masse, ebenda 39, 202 (1974)]. Sie wurde kürzlich auch bei (2-Methoxy-2-propenyl)phosphoniumsalzen [E. E. Schweizer, S. De Voe Goff und W. P. Murray, J. Org. Chem. 42, 200 (1977)] und bei (2-Cyclohexen-1-yl)triphenylphosphoniumbromid [J. M. McIntosh und R. S. Steevensz, Can. J. Chem. 55, 2442 (1977)] beobachtet. Eine thermisch ausgelöste Umlagerung ist unseres Wissens erst einmal erwähnt worden [G. Büchi und H. Wüest, Helv. Chim. Acta 54, 1767 (1971)].
- 16) F. Ramirez und S. Dershowitz, J. Org. Chem. 22, 41 (1957).
- 17) St. F. Martin und S. R. Desai, J. Org. Chem. 42, 1665 (1977).
- <sup>18)</sup> E. Zbiral und J. Stroh, Monatsh. Chem. **100**, 1438 (1969).
- 19) E. Zbiral und H. Hengstberger, Liebigs Ann. Chem. 721, 121 (1969).
- <sup>20)</sup> R. Fusco, G. Bianchetti und D. Pocar, Gazz. Chim. Ital. 91, 933 (1961).
- <sup>21)</sup> Geigy AG, Franz. Pat. 1577 580 (8. Aug. 1969) [Chem. Abstr. 72, P 111 480 n (1970)].

[431/79]

© Verlag Chemie, GmbH, D-6940 Weinheim, 1980 - Printed in West Germany.

Verantwortlich für den Inhalt: Prof. Dr. Hans Musso, Karlsruhe. Redaktion: Dr. Hermann Zahn, München.

Anzeigenleitung: H. Both, verantwortlich für den Anzeigenteil: R. J. Roth, Weinheim.

Verlag Chemie, GmbH (Geschäftsführer Jürgen Kreuzhage und Hans Schermer), Pappelallee 3, Postfach 1260/1280, D-6940 Weinheim.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen und dgl. in dieser Zeitschrift berechtigt nicht zu der Annahme, daß solche Namen ohne weiteres von jedermann benutzt werden dürfen. Vielmehr handelt es sich häufig um gesetzlich geschützte eingetragene Warenzeichen, auch wenn sie nicht als solche gekennzeichnet sind.

Alle Rechte, insbesondere die der Übersetzung in fremde Sprachen, vorbehalten. Kein Teil dieser Zeitschrift darf ohne schriftliche Genehmigung des Verlages in irgendeiner Form – durch Photokopie, Mikrofilm oder irgendein anderes Verfahren – reproduziert oder in eine von Maschiuen, insbesondere von Datenverarbeitungsmaschiene vermedhare Sprache übertragen oder übersetzt werden. – All rights reserved (including those of translation into foreign languages). No part of this issue may be reproduced in any form – by photoprint, microfilm, or any other means – nor transmitted or translated into a machine language without the permission in writing of the publishers. – Von einzelnen Beiträgen oder Teilen von inen dürfen nur einzelne Vervielfältigungsstücke für den persönlichen und sonstigen eigenen Gebrauch hergestellt werden. Jede im Bereich eines gewerblichen Unternehmens hergestellte oder benutzte Kopie dient gewerblichen Zwecken gem. § 54(2) UrhG und verpflichtet zur Gebührenzahlung an die VG WORT, Abteilung Wissenschaft, Goethestr. 49, 8000 München 2, von der die einzelnen Zahlungsmodalitäten zu erfragen sind. Die Weitergabe von Vervielfältigungen, gleichgültig zu welchem Zweck sie hergestellt werden, ist eine Urheberrechtsverletzung.

Valid for users in the USA: The appearance of the code at the bottom of the first page of an article in this journal (serial) indicates the copyright owner's consent that copies of the article may be made for personal or internal use, or for the personal or internal use of specific clients. This consent is given on the condition, however, that the copier pay the stated percopy fee through the Copyright Clearance Center, Inc., for copying beyond that permitted by Sections 107 or 108 of the U.S. Copyright Law. This consent does not extend to other kinds of copying, such as copying for general distribution, for advertising or promotional purposes, for creating new collective work, or for resale. For copying from back volumes of this journal see »Permissions to Photo-Copy: Publisher's Fee List« of the CCC.

In der Zeitschrift werden keine Rezensionen veröffentlicht; zur Besprechung eingehende Bücher werden nicht zurückgesandt. Druck: Werk- und Feindruckerei Dr. Alexander Krebs, Hemsbach/Bergstr.