

Chem. Ber. 114, 909–915 (1981)

Neue Synthesemethoden, 3¹⁾

Tetrahydrothiopyran-3-on-1,1-dioxid, ein nützlicher 4-C-Baustein zur stereoselektiven Synthese von (*Z*)- oder (*E*)- γ,δ -ungesättigten Carbonsäuren

Dieter Scholz

Institut für Organische und Pharmazeutische Chemie, Universität Innsbruck,
Innrain 52a, A-6020 Innsbruck, Österreich

Eingegangen am 25. Juni 1980

Tetrahydrothiopyran-3-on-1,1-dioxid (**2**) wird durch Alkylierung und Ringöffnung unter Bromierung zu α -Halosulfon-Zwischenstufen umgesetzt, die durch Ramberg-Backlund-Umlagerung stereoselektiv in γ,δ -ungesättigte Carbonsäuren **5** übergeführt werden.

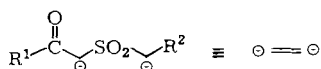
New Synthetic Methods, 3¹⁾

Tetrahydrothiopyran-3-one 1,1-Dioxide, a Useful 4 C Synthon for the Stereoselective Synthesis of (*Z*)- or (*E*)- γ,δ -Unsaturated Carboxylic Acids

By alkylation and ring opening together with bromination, tetrahydrothiopyran-3-one 1,1-dioxide (**2**) is converted into α -halosulfone intermediates, which can be transformed stereoselectively by Ramberg-Backlund rearrangement to (*Z*)- or (*E*)- γ,δ -unsaturated carboxylic acids **5**.

β -Ketosulfone sind allgemein leicht aus Estern²⁾, α -Halogenketonen oder Carbonylverbindungen³⁾ zugänglich. Ihr synthetisches Potential wurde bisher jedoch kaum genutzt⁴⁾.

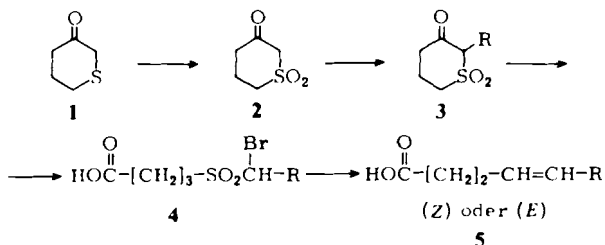
Da β -Ketosulfone in α - und γ -Stellung dimetallierbar (und differenziert dialkylierbar) sind⁴⁾, sollten sie in Verbindung mit der Ramberg-Backlund-Umlagerung⁵⁾ ein synthetisch sehr nützliches Äquivalent für das Dianion der Doppelbindung sein.



Die Bestätigung dieser Überlegungen soll hier als erstes am Beispiel der stereoselektiven Synthese von (*Z*)- und (*E*)- γ,δ -ungesättigten Carbonsäuren – wichtigen Zwischenprodukten verschiedener Pheromonsynthesen⁶⁾ – durch Verwirklichung der Sequenz **1** \rightarrow **5** gezeigt werden.

Das als Ausgangsmaterial benutzte **2** läßt sich leicht durch Oxidation⁷⁾ des bekannten Ketosulfids **1**⁸⁾ darstellen.

Chem. Ber. 114 (1981)



<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 2px 5px;"></td> <td style="padding: 2px 5px; text-align: center;">R</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 2px 5px;">a</td> <td style="padding: 2px 5px;">C₄H₉</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 2px 5px;">b</td> <td style="padding: 2px 5px;">C₈H₁₇</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 2px 5px;">c</td> <td style="padding: 2px 5px;">C₁₀H₂₀CO₂CH₃; H</td> </tr> </table>		R	a	C ₄ H ₉	b	C ₈ H ₁₇	c	C ₁₀ H ₂₀ CO ₂ CH ₃ ; H	<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 2px 5px;"></td> <td style="padding: 2px 5px; text-align: center;">R</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 2px 5px;">d</td> <td style="padding: 2px 5px;">[(CH₂)₂C₆H₅^{*)}</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 2px 5px;">e</td> <td style="padding: 2px 5px;">CH₂CH=CH₂</td> </tr> <tr> <td style="border-right: 1px solid black; padding: 2px 5px;">f</td> <td style="padding: 2px 5px;">CH₂C₆H₅</td> </tr> </table>		R	d	[(CH ₂) ₂ C ₆ H ₅ ^{*)}	e	CH ₂ CH=CH ₂	f	CH ₂ C ₆ H ₅
	R																
a	C ₄ H ₉																
b	C ₈ H ₁₇																
c	C ₁₀ H ₂₀ CO ₂ CH ₃ ; H																
	R																
d	[(CH ₂) ₂ C ₆ H ₅ ^{*)}																
e	CH ₂ CH=CH ₂																
f	CH ₂ C ₆ H ₅																

^{*)}Auf Grund der schlechten Ausbeute (44%) im Alkylierungsschritt nur bis **3** umgesetzt.

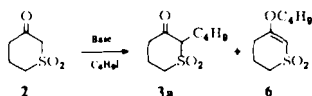
Alkylierung

Wie zu erwarten, mußte bei der Alkylierung von **2** ein klassisches Problem – C- versus O-Alkylierung – beachtet werden. Die bekannte Problematik bei β -Dicarbonylverbindungen wird hier durch die Raumerfüllung der Sulfongruppe⁴⁾ noch verstärkt.

Wie Tab. 1 und 2 zeigen, ist das Verhältnis von C- zu O-Alkylierung sehr stark von den Reaktionsbedingungen und den eingesetzten Alkylierungsmitteln abhängig.

Das beste Verhältnis von C- zu O-Alkylierungsprodukten (3:1) wurde mit Lithiumhydrid als Base und Alkyliodiden als Alkylierungsmittel in den polaren Lösungsmitteln

Tab. 1. Basen- und Lösungsmiteleinfluß auf das Verhältnis von C- zu O-Alkylierung von **2**



Nr.	Base	Lösungsmittel	3a	6
1	LiH	DMF	3	1
2	NaH	DMF	1.8	1
3	KOC(CH ₃) ₃	DMF	1.5	1
4	LiH	DMF/THF (80:20)	1	1
5	NaH	DMF/THF (80:20)	1	1
6	KOC(CH ₃) ₃	DMF/THF (80:20)	1	1
7	LiH	DMSO	2.5	1
8	LiH	THF	0	0
9	NaOEt	EtOH	0	0
10	NaH	HMPT	1	1

Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid erreicht. Beim Einsatz von Alkylchloriden verschiebt sich das Verhältnis stark zugunsten des *O*-Alkylderivates (0.2:1), mit Ausnahme des sehr reaktiven Benzylchlorids und Allylbromids, bei denen kein *O*-Alkylderivat isoliert werden konnte.

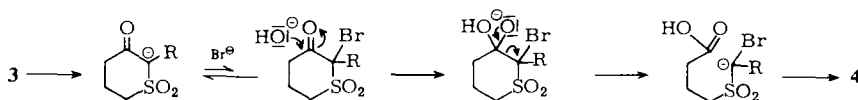
Mit Natriummethylat in Ethanol oder Lithiumhydrid in Tetrahydrofuran konnten überhaupt keine Alkylierungsprodukte gefunden werden.

Tab. 2. Einfluß des Alkylhalogenids auf das Verhältnis von *C*- zu *O*-Alkylierung von **2**

Nr.	R	Halogen	C	: O	Gesamtausbeute
11	n-C ₄ H ₉	I	3	1	88%
12	n-C ₄ H ₉	Br	1.2	1	73%
13	n-C ₄ H ₉	Cl	0.2	1	73%
14	CH ₂ =CHCH ₂	Br	100	0	60%
15	C ₆ H ₅ CH ₂	Cl	100	0	58%

Halogenierung

Während mit *tert*-Butylhypochlorid, Brom in Methylenechlorid, Brom und Aluminiumchlorid, Brom und DBU, *N*-Brom- und *N*-Chlorsuccinimid keine Halogenierung erreicht werden konnte⁹⁾, verläuft die Umsetzung mit Brom in Natronlauge glatt und in sehr guten Ausbeuten unter Ringöffnung zu **4**. Der Reaktionsablauf läßt sich über den skizzierten Mechanismus erklären.

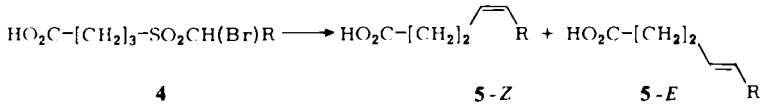


Das primäre Halogenierungsprodukt dürfte sehr instabil sein (reversible Bromierung), so daß nur bei Basen, die eine Ringöffnung ermöglichen, das stabile Produkt **4** isoliert werden kann.

Ramberg-Backlund-Umlagerung

α -Halosulfone reagieren mit Basen intramolekular unter Ausbildung cyclischer Sulfone, die unter diesen Bedingungen unter SO₂-Abgabe Olefine bilden⁵⁾.

Dabei ist, wie *Neureiter*¹⁰⁾ fand, die Geometrie der neugeschaffenen Doppelbindung abhängig von der eingesetzten Base. Dies hat sich in unserem Fall voll bestätigt. So gibt z. B. die Umsetzung von **4b** mit 2 N KOH in 72proz. Ausbeute **5b**, bei einem *Z/E*-Verhältnis von 85:15, wohingegen mit Kalium-*tert*-butylat in absolutem *tert*-Butylalkohol bei 85% Ausbeute das *Z/E*-Verhältnis 22:78 beträgt. Analoge Ergebnisse werden mit **4a** und **c** erhalten.

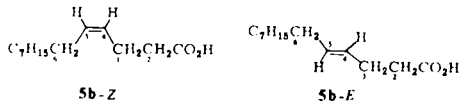


	R	KOH, Z/E	KOC(CH ₃) ₃ Z/E
a	C ₄ H ₉	82/18	24/76
b	C ₈ H ₁₇	85/15	22/78
c	C ₁₀ H ₂₀ CO ₂ H	80/20	25/75

Das Z/E-Verhältnis wurde mittels ¹H-NMR-Spektrum bestimmt. Die Olefin-Protonen-Signale, gemeinsam bei δ = 5.30, lassen sich durch Zugabe von Eu(fod)₃ in zwei deutlich getrennte Signale auflösen.

Das 5-H-Signal der Z-Verbindung wird weniger weit paramagnetisch verschoben als die Signale von 4-H von Z,E und 5-H von E. Dadurch konnten mittels Integration die relativen Mengenverhältnisse bestimmt werden (siehe Tab. 3, 5a und c analog). Die Zuordnung der einzelnen Protonen erfolgte gemäß Lit. ^{6a)}.

Tab. 3. ¹H-NMR-Verschiebungen (δ-Werte, CDCl₃, 60 MHz) und paramagnetische Verschiebungen (Δδ) von 5b durch 0.255 mol-% Eu(fod)₃ in [D₆]Benzol



	2-H	3-H	4-H	5-H (E)	5-H (Z)
δ	2.40	2.40	5.30	5.30	5.30
Δδ	2.60	2.97	1.43	1.43	0.73
Zahl der H	2H, m	2H, m	1H, m	0.15H, m 0.78H, m	0.85H, m 0.22H, m

Das Allyl- 4e und Benzylderivat 4f lassen sich mit Kalilauge nicht nach Ramberg-Backlund umlagern.

Ich danke der *Theodor-Körner-Stiftung* sehr herzlich für die Förderung dieser Arbeit. Ebenso danke ich den Herren *H. Lindner* und *P. Hebeisen* für die Ausführung der Analysen.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: Kofler-Schmelzpunktsapparatur, nicht korrigiert. – ¹H-NMR-Aufnahme: Jeol PMX 60 NMR-Spektrometer. – IR-Aufnahmen: Beckman AccuLab 2.

*Tetrahydrothiopyran-3-on-1,1-dioxid (2)*⁷⁾: Die Lösung von 580 mg (5.0 mmol) Tetrahydrothiopyran-3-on⁸⁾ in 50 ml CH₂Cl₂/5 ml Essigsäure wird auf – 10 °C abgekühlt und portionsweise mit 3.43 g (11 mmol) Benzyltriethylammoniumpermanganat¹¹⁾ versetzt. Es wird 2 h bei Raumtemp. nachgerührt, das Lösungsmittel i. Vak. vollständig abgezogen und der Rückstand mehr-

fach mit heißem Essigester ausgezogen. Die vereinigten Essigesterlösungen werden mit Wasser und gesätt. NaHCO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet, eingeengt und der Rückstand aus Ethanol umkristallisiert. Schmp. 139–141 °C⁷, Ausb. 480 mg (65%).

2-Butyltetrahydrothiopyran-3-on-1,1-dioxid (3a): Diese Versuchsbeschreibung ist repräsentativ für alle Versuche in Tab. 1. Die C/O-Verhältnisse wurden über ¹H-NMR-Analyse bestimmt. – Zu 26.4 mg (4.4 mmol) LiH in 50 ml absol. DMF werden 592 mg (4.0 mmol) **2** gegeben, die Lösung wird sorgfältig mit Stickstoff gespült und 2 h auf 50 °C erwärmt. Nach Abkühlen auf Raumtemp. werden 800 mg (4.1 mmol) *n*-Butyliodid auf einmal zugegeben. Es wird 48 h bei Raumtemp. gerührt, anschließend noch 2 h auf 75 °C erwärmt, abgekühlt und in 50 ml 2 N NaOH geschüttet. Die alkalische Lösung wird dreimal mit Ether extrahiert, – hierbei wird das *O*-Alkylprodukt **6** abgetrennt, weitere Aufarbeitung von **6** siehe unten –, angesäuert und dreimal mit Essigester extrahiert (bei **3c** wurde eine andere Aufarbeitung durchgeführt; siehe unten). Es wird getrocknet, eingeengt und der Rückstand aus Essigester/Petrolether umkristallisiert. Man erhält 539 mg (66%) **3a**, Schmp. 54–55 °C. – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.66\text{--}1.15$ (m, 3H), 1.15–1.70 (m, 4H), 1.72–2.83 (m, 6H), 3.33 (t, 2H), 3.86 (t, 1H). – IR (CDCl_3): 2910, 1710, 1435, 1300, 1120, 1052 cm^{-1} .

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ (204.3) Ber. C 52.91 H 7.89 Gef. C 53.28 H 7.94

3-Butoxy-5,6-dihydro-4H-thiopyran-1,1-dioxid (6): Die vorstehend erhaltene Lösung wird getrocknet, eingeengt und der Rückstand aus Essigester/Petrolether umkristallisiert. Ausb. 180 mg (22%), Schmp. 53–55 °C. – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.73\text{--}1.20$ (m, 3H), 1.20–2.00 (m, 6H), 2.30–2.60 (m, 2H), 3.00–3.30 (m, 2H), 3.71 (t, 2H), 5.66 (s, 1H). – IR (CHCl_3): 2940, 1600, 1350, 1268, 1090 cm^{-1} .

Ebenso werden dargestellt:

Tetrahydro-2-octylthiopyran-3-on-1,1-dioxid (3b): Schmp. 62–65 °C, Ausb. 55%. – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.69\text{--}1.50$ (m, 17H), 1.71–2.73 (m, 4H), 3.26 (t, 2H), 3.70 (t, 1H). – IR (CDCl_3): 2900, 2820, 1720, 1305, 1110 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_3\text{S}$ (260.4) Ber. C 59.96 H 9.26 Gef. C 59.37 H 8.57

Tetrahydro-3-oxothiopyran-2-undecansäure-methylester-S,S-dioxid (3c): Nach Beendigung der Alkylierung wird in 50 ml 2 N HCl geschüttet, die wäßrige Lösung viermal mit Essigester extrahiert, der Extrakt mit Wasser und NaHCO_3 -Lösung gewaschen, getrocknet und im Rotationsverdampfer eingeengt. Der Rückstand wird über Kieselgel (Laufmittel CHCl_3 /Essigester 1:1) chromatographiert. R_F 0.55, Schmp. 50–53 °C, Ausb. 61%. – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 0.95\text{--}2.81$ (m, 22H), 3.16–3.50 (m, 4H), 3.61 (s, 3H), 3.70–3.94 (m, 1H). – IR (CDCl_3): 2920, 2840, 1720, 1430, 1310, 1120 cm^{-1} .

$\text{C}_{17}\text{H}_{30}\text{O}_3\text{S}$ (348.2) Ber. C 59.13 H 8.68 Gef. C 59.47 H 8.66

Tetrahydro-2-(2-phenylethyl)thiopyran-3-on-1,1-dioxid (3d): Schmp. 69–72 °C, Ausb. 44%. – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.79\text{--}3.00$ (m, 8H), 3.20 (t, 2H), 3.81 (t, 1H), 7.31 (s, 5H). – IR (CDCl_3): 3000, 2920, 1715, 1480, 1430, 1300, 1115, 1055 cm^{-1} .

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$ (252.3) Ber. C 61.88 H 6.39 Gef. C 61.90 H 6.26

2-Allyltetrahydrothiopyran-3-on-1,1-dioxid (3e): Schmp. 98–99.5 °C, Ausb. 60%. – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.95\text{--}3.00$ (m, 6H), 3.11–3.59 (m, 2H), 3.18–4.16 (t, 1H), 4.90–5.40 (m, 2H), 5.40–6.29 (m, 1H). – IR (CDCl_3): 3060, 2900, 1710, 1620, 1410, 1300, 1100 cm^{-1} .

$\text{C}_8\text{H}_{12}\text{O}_3\text{S}$ (188.3) Ber. C 51.04 H 6.43 Gef. C 50.99 H 6.55

2-Benzyltetrahydrothiopyran-3-on-1,1-dioxid (3f): Schmp. 114–116 °C, Ausb. 58%. – ¹H-NMR (CDCl_3): $\delta = 1.75\text{--}2.72$ (m, 4H), 3.10–3.59 (m, 4H), 3.99–4.39 (m, 1H), 7.16 (s, 5H). – IR (CDCl_3): 3020, 2920, 1715, 1590, 1480, 1420, 1300, 1118 cm^{-1} .

$\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}_3\text{S}$ (238.3) Ber. C 60.48 H 5.92 Gef. C 60.48 H 5.81

4-(1-Brompentylsulfonyl)buttersäure (4a): 102 mg (0.50 mmol) **3a** werden zu einer Lösung von 80 mg (2.0 mmol) Natriumhydroxid in 20 ml Wasser gegeben. Bei 0°C wird mit 100 mg (0.625 mmol) Brom versetzt. Man rührt 2 h bei 0°C nach, säuert mit verd. Salzsäure an und extrahiert dreimal mit Essigester. Nach Trocknen und Einengen wird der Rückstand aus Ether/Petrolether umgefällt. Ausb. 140 mg (92%), Schmp. 103–104°C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.60–1.30 (m, 3H), 1.30–1.80 (m, 6H), 2.01–2.50 (m, 2H), 2.50–2.90 (m, 2H), 3.40 (t, 2H), 4.70 (dd, 1H), 10.26 (s, 1H). – IR (CHCl₃): 2980, 1715, 1320, 1120 cm⁻¹.

C₉H₁₇BrO₄S (301.2) Ber. C 35.88 H 5.68 Gef. C 36.20 H 5.65

Analog wurden dargestellt:

4-(1-Bromnonylsulfonyl)buttersäure (4b): Schmp. 75–78°C, Ausb. 90%. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.88–1.90 (m, 15H), 1.90–2.83 (m, 6H), 3.33 (t, 2H), 4.63 (dd, 1H), 9.99 (s, 1H). – IR (CDCl₃): 2900, 2840, 1700, 1400, 1300, 1220, 1105 cm⁻¹.

C₁₃H₂₅BrO₄S (357.3) Ber. C 43.70 H 7.05 Gef. C 44.04 H 7.20

12-Brom-12-(3-carboxypropylsulfonyl)dodecansäure (4c): Schmp. 121–124°C, Ausb. 88.5%. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10–1.81 (m, 18H), 1.99–2.66 (m, 6H), 3.33 (t, 2H), 4.70 (dd, 1H), 7.80 (bs, 2H). – IR (CDCl₃): 2900, 1710, 1400, 1300, 1220, 1105 cm⁻¹.

C₁₆H₂₉BrO₆S (429.4) Ber. C 44.76 H 6.80 Gef. C 44.81 H 6.92

4-(1-Brom-3-butenylsulfonyl)buttersäure (4e): Schmp. 65–69°C, Ausb. 82%. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.00–3.56 (m, 8H), 4.70 (dd, 1H), 5.00–6.06 (m, 3H), 10.02 (s, 1H). – IR (CDCl₃): 3000, 1700, 1400, 1300, 1105 cm⁻¹.

C₈H₁₃BrO₄S (285.2) Ber. C 33.69 H 4.59 Gef. C 34.10 H 4.66

4-(1-Brom-2-phenylethylsulfonyl)buttersäure (4f): Schmp. 117–120°C, Ausb. 82%. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.01–2.81 (m, 4H), 3.00–4.09 (m, 4H), 4.83 (dd, 1H), 7.10–7.56 (m, 5H), 10.33 (s, 1H). – IR (CHCl₃): 3000, 1705, 1400, 1310, 1120 cm⁻¹.

C₁₂H₁₅BrO₄S (335.1) Ber. C 43.01 H 4.48 Gef. C 42.76 H 4.25

4-Tridecensäure (5b)

Methode A: 714 mg (2.0 mmol) **4b** werden zu einer Lösung von 276 mg (12 mmol) Kaliumhydroxid in 6 ml Wasser gegeben. Es wird 3 h auf 100°C erwärmt. Nach Abkühlen wird zweimal mit Ether extrahiert, angesäuert, dreimal mit Essigester extrahiert, die Essigesterphase getrocknet, eingengt und der ölige Rückstand über Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel gereinigt. Man erhält 305 mg (72%) **5b** als Isomerenmischung mit 85% Z- und 15% E-Form.

Methode B: 714 mg (2.0 mmol) **4b** werden in einer Lösung von 500 mg (5.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 20 ml frisch absolutiertem *tert*-Butylalkohol unter Stickstoff 4 h unter Rückfluß gekocht. Die abgekühlte Lösung wird in Wasser geschüttet, dann wird angesäuert und dreimal mit Essigester extrahiert. Nach Reinigung wie bei Methode A Ausb. 360 mg (85%) **5b** als Isomerenmischung mit 22% Z- und 78% E-Form. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.66–1.47 (m, 15H), 1.71–2.16 (m, 2H), 2.16–2.51 (m, 4H), 5.13–5.51 (m, 2H), 10.55 (bs, 1H). – IR (CHCl₃): 2900, 2840, 1700, 1450 cm⁻¹.

C₁₃H₂₄O₂ (212.2) Ber. C 73.59 H 11.32 Gef. C 75.54 H 10.54

Analog wurden erhalten:

4-Nonencarbonsäure (5a): Methode A: Ausb. 74%, Z/E = 82/18, Methode B: Ausb. 83%, Z/E = 24/76, Sdp. 90°C/0.1 Torr. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.73–1.10 (m, 3H), 1.10–1.66 (m, 4H), 1.80–2.26 (m, 2H), 2.26–2.60 (m, 4H), 5.20–5.56 (m, 2H), 10.20 (s, 1H). – IR (CDCl₃): 2900, 1690, 1390, 1265 cm⁻¹.

C₉H₁₆O₂ (156.2) Ber. C 69.19 H 10.32 Gef. C 68.95 H 10.19

4-Hexadecendisäure (5c): Methode A: Ausb. 65%, Z/E = 80/20, Methode B: Ausb. 68%, Z/E = 25/75, Schmp. 82–95 °C. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03–2.63 (m, 24 H), 5.29–5.51 (m, 2H), 10.19 (bs, 2H). – IR (CDCl₃): 2940, 2860, 1700, 1410 cm⁻¹.

C₁₆H₂₈O₄ (284.4) Ber. C 67.57 H 9.92 Gef. C 66.35 H 9.38

-
- ¹⁾ 2. Mittel.: *D. Scholz*, *Monatsh. Chem.* **110**, 1471 (1979).
²⁾ *E. J. Corey* und *M. Chaykovsky*, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1345 (1965).
³⁾ *B. M. Trost*, *Chem. Rev.* **78**, 363 (1978).
⁴⁾ *P. D. Magnus*, *Tetrahedron* **33**, 2019 (1977).
⁵⁾ Review: *L. A. Paquette*, *Organic Reactions*, Vol. 25, S. 1, Wiley, New York 1977.
⁶⁾ ^{6a)} *W. Seidel*, *J. Knolle* und *H. J. Schäfer*, *Chem. Ber.* **110**, 3544 (1977). – ^{6b)} *H. J. Bestmann*, *K. H. Koschatzky*, *W. Strausky* und *O. Vostrowsky*, *Tetrahedron Lett.* **1967**, 353.
⁷⁾ Siehe auch *D. Scholz*, *Monatsh. Chem.* (1980), im Druck.
⁸⁾ *E. A. Fehnel*, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1569 (1952).
⁹⁾ *J. Ficini* und *G. Stork*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 723.
¹⁰⁾ *N. P. Neureiter*, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 558 (1966).
¹¹⁾ *H. J. Schmidt* und *H. J. Schäfer*, *Angew. Chem.* **91**, 77 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 68 (1979).

[204/80]