

1,2,3-Cyclohexantrion/2,6-Dihydroxy-2,5-cyclohexadien-1-on- Isomerisierung: Eine einfache Synthese für 2,6-dioxysubstituierte 2,5-Cyclohexa- dien-1-one

Kurt Schank*, Rudolf Blattner und Günter Bouillon

Fachrichtung 14.1 Organische Chemie der Universität des Saarlandes,
D-6600 Saarbrücken

Eingegangen am 29. September 1980

Die bislang unbekanntenen 1,2,3-Cyclohexantrione **5** können in Form ihrer Chlorhydrine **2** oder deren Ester **4** leicht in die entsprechenden 2,6-Dihydroxy-2,5-cyclohexadien-1-one **6** oder deren Ester **8** umgelagert werden.

1,2,3-Cyclohexantrione/2,6-Dihydroxy-2,5-cyclohexadien-1-one Isomerization:

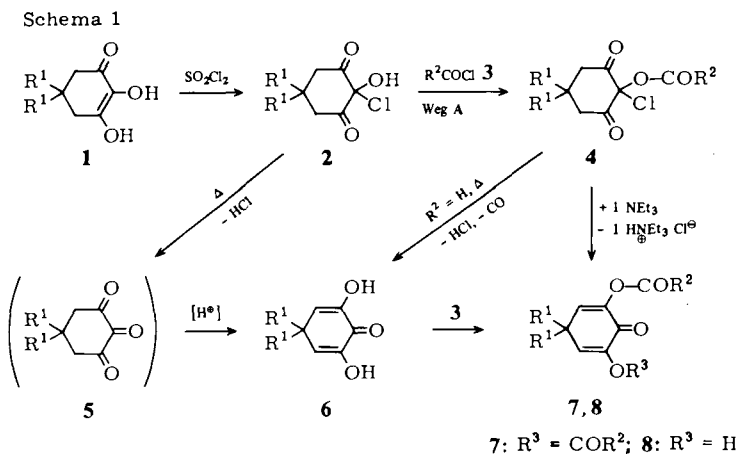
A Facile Synthesis of 2,6-Dioxy-substituted 2,5-Cyclohexadien-1-ones

Hitherto unknown 1,2,3-cyclohexanetriones **5** masked as chlorohydrins **2** or as chlorohydrin esters **4** are easily rearranged yielding the corresponding 2,6-dihydroxy-2,5-cyclohexadien-1-ones **6** or their esters **8**.

1,2,3-Cyclohexantrione mit zum Tricarbonsystem nachbarständigen Methylengruppen konnten bisher in nichtsolvatierter Form noch nicht hergestellt werden¹⁾. Lediglich die an der 2-ständigen Carbonylgruppe hydratisierten Anti-Erlenmeyer-Produkte sind bisher von *Eisterl* und Mitarbb.²⁾ beschrieben worden. Da wir kürzlich aus 2-Hydroxy-Meldrums Säuren auf einfache Weise 2-Oxo-Meldrums Säuren herstellen konnten³⁾, sollte diese Methode auch für die Herstellung der entsprechenden unsolvatisierten 1,2,3-Cyclohexantrione **5** verwendet werden. Völlig unerwartet entstanden jedoch bei der Umsetzung der Reduktone **1** mit Sulfurylchlorid zunächst die überraschend stabilen Chlorhydrine **2**, die erst beim Erhitzen in Toluol Chlorwasserstoff abgaben. Die dabei auftretende Rotfärbung der Lösungen, die allerdings rasch verblaßte und in Gelb überging, ließ auf das intermediäre Auftreten der freien Triketone **5** schließen. Bei der Aufarbeitung konnten jedoch nur noch die isomeren Diendiolone **6** isoliert werden, die mit dem in der Literatur⁴⁾ beschriebenen 3,5-Dihydroxy-2-methyl-4-pyron verwandt sind. Durch Acylierung ließen sich die Chlorhydrine **2** in ihre Ester **4** überführen (Weg A), die Diendiolone **6** in ihre Diester **7**.

Die Chlorhydrinester **4** sind mit den 2,2-Bis(acyloxy)-1,3-cyclohexandionen eng verwandt, die durch direkte Bisacyloxylierung von 1,3-Cyclohexandionen mit Diacylperoxid entstehen; bei diesen war beobachtet worden⁵⁾, daß sie durch Basenkatalyse eine simultane Acylwanderung unter Bildung der Diendiolon-monoester **8** und Abspaltung molarer Menge Carbonsäure erfahren. Eine entsprechende Umacylierung zu **8** zeigten

nun auch die Chlorhydrinester **4**, wobei allerdings zur Neutralisation der gleichzeitig gebildeten starken Säure Chlorwasserstoff zumindest die molare Menge einer geeigneten Base eingesetzt werden mußte; die Ausbeuten an **8** waren bei der hier beschriebenen Methode wesentlich besser.

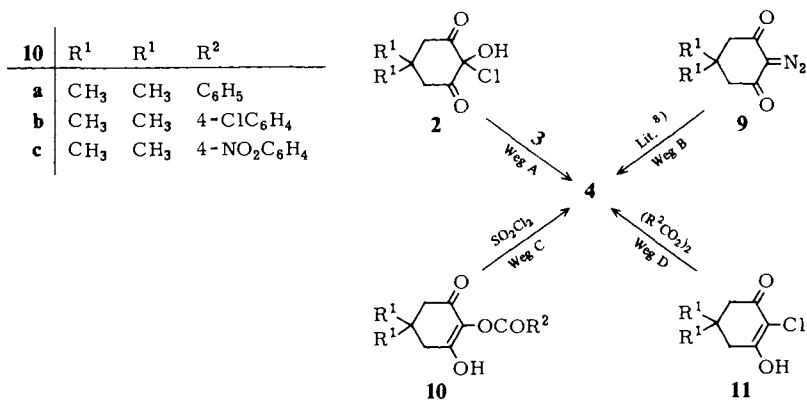


1,2,5,6	R ¹	R ¹	3	R ²	4,8	R ¹	R ¹	R ²
a	CH ₃	CH ₃	a	CH ₃	a	CH ₃	CH ₃	CH ₃
b	-(CH ₂) ₅ -		b	C ₆ H ₅	b	-(CH ₂) ₅ -		CH ₃
			c	4-NO ₂ C ₆ H ₄	c	CH ₃	CH ₃	H
			d	OCH ₂ C ₆ H ₅	d	-(CH ₂) ₅ -		H
					e	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅
					f	CH ₃	CH ₃	4-ClC ₆ H ₄
					g	CH ₃	CH ₃	4-NO ₂ C ₆ H ₄
					h	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ C ₆ H ₅
7	R ¹	R ¹	R ²					
a	CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅					
b	CH ₃	CH ₃	4-NO ₂ C ₆ H ₄					
c	-(CH ₂) ₅ -		4-NO ₂ C ₆ H ₄					
d	CH ₃	CH ₃	OCH ₂ C ₆ H ₅					

Charakteristisch für alle Verbindungen **6** und **8** war die intensive blauviolette Farb-reaktion mit methanolischer FeCl₃-Lösung.

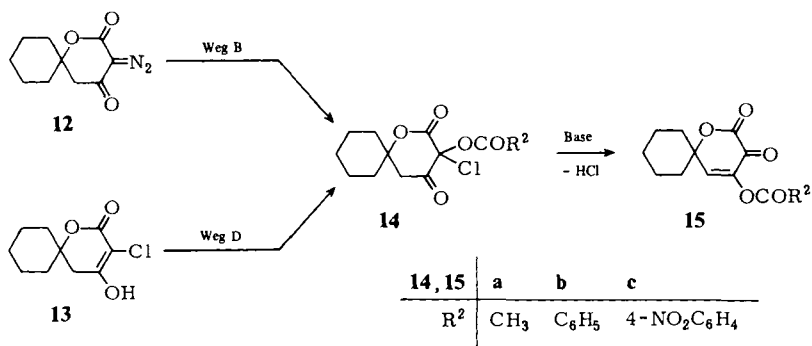
Zur Herstellung vicinaler Tricarbonylverbindungen über Halogenhydrinester wurden in der Literatur schon folgende Wege beschrieben: Bromierung von 2-Acetoxy-1,3-diketonen⁶⁾, Umsetzung von Dibrommalonestern mit Kaliumacetat⁷⁾, Umsetzung von 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen **9** mit *tert*-Butylhypochlorit in Ameisen- oder Essigsäure (Weg B)⁸⁾. Als weitere Methoden wurden im Rahmen dieser Arbeit zur Herstellung von **8** im Hinblick auf die Variabilität in R² noch die Chlorierung der 2-Acyloxy-1,3-cyclohexandione **10**⁹⁾ mittels Sulfurylchlorid (Weg C) und die Acyloxylierung von 2-Chlor-1,3-cyclohexandionen **11** mit Diacylperoxiden (Weg D) durchgeführt. Im Gegensatz zu den Methoden A – C verlangte D die Gegenwart von Base und führte demzufolge schon überwiegend zum Umacylierungsprodukt **8**.

Schema 2



Die nach B und D hergestellten Tetrahydropyran-2,4-dione **14** konnten auf entsprechende Weise in die Dihydropyran-2,3-dione **15** umgelagert werden.

Schema 3



Im Gegensatz zu den sehr stabilen Cyclohexadiendiolonestern **8** waren die Lactone **15** relativ instabil und bildeten in Gegenwart von Base eine Reihe bislang nicht identifizierter Zersetzungsprodukte. Über die mit **8** leicht und in hohen Ausbeuten durchführbare Dienon-Phenol-Umlagerung wird an anderer Stelle berichtet.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und der *Bayer AG* für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

Experimenteller Teil

Alle Ausbeuten beziehen sich auf reine Produkte. – Schmelzpunkte: Fus-O-mat, Firma Heraeus. – IR-Spektren: Beckman IR-4230 oder IR-33. – ¹H-NMR-Spektren: Varian A 60 und EM 360. – Elementaranalysen: Nach *Walisch*¹⁰⁾. – Die Reduktone **1** wurden nach Lit.⁵⁾ hergestellt.

Chlorhydrine 2: 1.0 g (6.4 mmol) Redukton **1a** bzw. 1.0 g (5.1 mmol) **1b** wurde bei Raumtemp. und Feuchtigkeitsausschluß zu 10 ml Sulfurylchlorid gegeben und bis zum Ende der Gasentwicklung (ca. 10 min) gerührt. Danach wurde unverbrauchtes Sulfurylchlorid über eine zwischengeschaltete Calciumchloridsäule bei Raumtemp. i. Wasserstrahlvak. abgesaugt. Die in quantitativer Rohausbeute auskristallisierten Chlorhydrine **2** wurden aus absol. CCl_4 unter Feuchtigkeitsausschluß (max. Erwärmung auf 55–60°C) umkristallisiert. So wurden erhalten:

2-Chlor-2-hydroxy-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion (2a): 0.79 g (66%), ab 82°C Zersetzung, zerfließt an der Luft. – IR (CH_2Cl_2): 3445 (OH), 1748, 1722 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 1.03$ (m, 6H, CH_3), 2.3–3.8 (m, 4H, CH_2), 5.27 (s, 1H, OH). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{SO}_2\text{Cl}_2/\text{TMS}$): $\delta = 0.83$ (s, 3H, CH_3), 1.27 (s, 3H, CH_3), 2.53, 3.33 (AB-Spektrum, 4H, CH_2); $J_{\text{AB}} = 14$ Hz), 5.66 (s, 1H, OH).

$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{ClO}_3$ (190.6) Ber. C 50.41 H 5.82 Gef. C 50.06 H 5.88

3-Chlor-3-hydroxyspiro[5.5]undecan-2,4-dion (2b): 0.80 g (68%), ab 64°C Zersetzung; so feuchtigkeitsempfindlich, daß keine Elementaranalyse durchgeführt werden konnte. – IR (CCl_4): 3460 (OH), 1750, 1720 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 1.54$ (s, 10H, CH_2), 2.83, 3.18 (AB-Spektrum, 4H, CH_2); $J_{\text{AB}} = 15$ Hz), 5.25 (s, 1H, OH).

Chlorhydrinester 4a und b (Weg A): 1.0 g (5.2 mmol) **2a** wurde in 20 ml absol. CCl_4 mit der doppelt molaren Menge Acetylchlorid (**3a**) 30 min unter Rückfluß gekocht, 1.0 g (4.75 mmol) **2b** entsprechend 2 h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Es wurden erhalten: 0.54 g (45%) **2-Acetoxy-2-chlor-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion (4a)**, Schmp. 80°C (Lit.^{8c} 80°C) bzw. 0.54 g (42%) **3-Acetoxy-3-chlorspiro[5.5]undecan-2,4-dion (4b)**, Schmp. 117°C (Lit.^{8c} 115°C).

2,6-Dihydroxy-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadien-1-on (6a)

a) 1.0 g (6.4 mmol) **1a** wurde wie zuvor in **2a** (Rohprodukt) übergeführt. Dann wurden 10 ml absol. Toluol zugegeben, und 30 min wurde unter Rückfluß gekocht. Die in der Kälte farblose Lösung wurde dabei zunächst tiefrot, am Ende war sie gelbbraun. Das Lösungsmittel wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand mittels SC gereinigt (Kieselgelsäule, 2 cm Durchmesser, 10 cm Höhe, Fließmittel Toluol/Essigester 4:1). Das erhaltene gelbliche Öl kristallisierte beim Anreiben und konnte durch Sublimation (60°C, 0.1 Torr) oder Kristallisation aus Cyclohexan rein erhalten werden; Ausb. 0.65 g (65%) gelbe Kristalle, Schmp. 80°C. – IR (KBr): 3500 (OH), 1630 cm^{-1} (C=C–C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 1.32$ (s, 6H, CH_3), 6.12 (s, 2H, OH), 6.28 (s, 2H, CH).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}_3$ (154.2) Ber. C 62.33 H 6.54 Gef. C 61.88 H 6.65

b) 4.0 g (18 mmol) **4c**^{8c} wurden in 150 ml absol. Xylol 3 h (bzw. Toluol 8 h) unter Rückfluß gekocht, wobei Chlorwasserstoff und Kohlenmonoxid entwichen. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der Rückstand war ohne Reinigung über eine Kieselgelsäule nicht zur Kristallisation zu bewegen, obwohl er zu mindestens 83% aus **6a** bestand, wie die Derivatisierung zu **7a**⁵ (Schmp. 121°C aus Cyclohexan) zeigte.

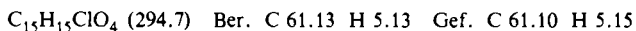
2,4-Dihydroxyspiro[5.5]undeca-1,4-dien-3-on (6b): Aus 1.0 g (5.1 mmol) **1b** wie zuvor unter a). Ausb. 0.59 g (60%), Schmp. 112°C. – IR (KBr): 3350 (OH), 1625 cm^{-1} (C=C–C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3/TMS): $\delta = 1.63$ (s, 10H, CH_2), 6.25 (s, 2H, OH), 6.57 (s, 2H, CH).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$ (194.2) Ber. C 68.02 H 7.27 Gef. C 67.71 H 7.32

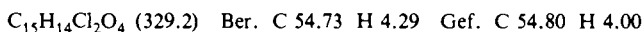
Durch Umsetzung von **6a** bzw. **b** mit der jeweils doppelt molaren Menge Carbonsäurechlorid **3c** und Triethylamin in Acetonitril bzw. CCl_4 als Lösungsmittel wurden auch die schon beschriebenen Diester **7b** (56%, Schmp. 222°C aus Methanol, Lit.⁵ 223°C) bzw. **7c** (52%, Schmp. 208°C aus Acetonitril, Lit.⁵ 208°C) erhalten.

Chlorhydrinester 4a – d (Weg B): Siehe Lit.⁸⁾.

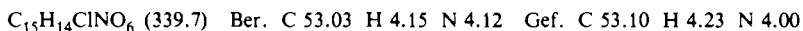
Chlorhydrinester 4e – g (Weg C): Die Suspension von 1.0 g (3.85 mmol) 2-(Benzoyloxy)dimedon (**10a**)⁹⁾ in 30 ml Chloroform wurde bei 10 °C mit 0.60 g (4.44 mmol) Sulfurylchlorid in 10 ml Chloroform versetzt. Es wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt und danach das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der in Methanol aufgenommene Rückstand kristallisierte bei –20 °C; Ausb. 0.94 g (83%) 2-Benzoyloxy-2-chlor-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion (**4e**) vom Schmp. 170 °C.



Auf analoge Weise wurden erhalten: aus 1.0 g (3.39 mmol) 2-(4-Chlorbenzoyloxy)dimedon (**10b**) 0.92 g (82%) 2-Chlor-2-(4-chlorbenzoyloxy)-5,5-dimethyl-1,3-cyclohexandion (**4f**) vom Schmp. 154.5 °C.



Aus 4.0 g (13 mmol) 2-(4-Nitrobenzoyloxy)dimedon (**10c**)⁹⁾ in 150 ml Chloroform und 1.8 g (13 mmol) Sulfurylchlorid in 20 ml Chloroform 3.8 g (86%) 2-Chlor-5,5-dimethyl-2-(4-nitrobenzoyloxy)-1,3-cyclohexandion (**4g**) vom Schmp. 169 °C.



Tab. 1. Charakteristische spektroskopische Daten von **4e – g**

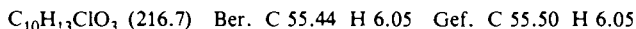
	IR (KBr) [cm ⁻¹] C=O	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS), δ		J [Hz]
		CH ₃	CH ₃	
4e	1750, 1723	1.22 (s, 6H)	3.20, 2.65 (4H)	15
4f	1759, 1726, 1680	1.26 (s, 6H)	3.21, 2.65 (4H)	15.6
4g	1760, 1725	1.22 (s, 3H) 1.26 (s, 3H)	3.20, 2.62 (4H)	15.6

a) AA'XX'-Spektren in 1. Näherung wie ein AB-System ausgewertet.

2-Chlor-1,3-dicarbonylverbindungen **11** (R¹ = CH₃) und **13**: 0.20 mol Dimedon bzw. 4-Hydroxy-1-oxaspiro[5.5]undec-3-en-2-on^{2c)} wurden in 300 ml Chloroform bei 10–15 °C unter Rühren tropfenweise mit der äquimolaren Menge Sulfurylchlorid versetzt. Nach der Zugabe wurde noch 2 h bei Raumtemp. gerührt, dann auf –20 °C gekühlt. Die auskristallisierten Produkte wurden abgesaugt und **11** aus Ethanol/Wasser, **13** aus Essigester/Benzin A umkristallisiert. Es wurden erhalten:

28 g (80%) 2-Chlordimedon (**11**, R¹ = CH₃), Schmp. 163 °C (Lit.¹¹⁾ 161 °C).

38 g (88%) 3-Chlor-4-hydroxy-1-oxaspiro[5.5]undec-3-en-2-on (**13**), Schmp. 141 °C. – IR (KBr): 2200–2300 (breite OH), 1590 cm⁻¹ (breit, C=C–C=O). – ¹H-NMR (CDCl₃/TMS): δ = 1.0–2.35 (m, 10H, CH₂), 2.78 (s, 2H, CH₂CO), 8.69 (s, 1H, OH).



Chlorhydrinester 4e, f (Weg D): 5.0 g (29 mmol) 2-Chlordimedon (**11**, R¹ = CH₃) wurden mit 0.72 g (30 mmol) Natriumhydrid in 150 ml absol. Acetonitril bei 40 °C unter Stickstoff bis zur Beendigung der Wasserstoffentwicklung gerührt. Dann wurde auf 10 °C gekühlt, und 30 mmol Dibenzoylperoxid bzw. Bis(4-chlorbenzoyl)peroxid wurden so zugegeben, daß die Temperatur im Reaktionsgemisch nicht über 20 °C stieg. Nach 2–3 h wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand durch SC getrennt (Kieselgelsäule, 2.9 cm Durchmesser, 120 cm Länge, Fließmittel Toluol/Essigester 4:1). Es wurden erhalten: **4e** (10%) neben dem Umlagerungsprodukt **8e** (40%) sowie **4f** (5%) neben dem Umlagerungsprodukt **8f** (55%). Wurde die Reaktion nicht recht-

zeitig (DC-Kontrolle) abgebrochen, so konnten nur noch die Umlagerungsprodukte **8** isoliert werden.

Zur unmittelbaren Herstellung der Cyclohexadiendiolon-monoester **8e–h**⁵⁾ wurde wegen der höheren Reaktionsgeschwindigkeit jeweils mit dem gleichen Ansatz mit dem entsprechenden Diacylperoxid in 150 ml absol. DMF umgesetzt. Nach völligem Verbrauch des Peroxids wurde das Lösungsmittel i. Vak. abdestilliert, der Rückstand mit Essigester extrahiert und (ohne Säulentrennung) wie üblich aufgearbeitet. Hierbei wurden erhalten: **8a** (79%), **8f** (81%), **8g** (85%) sowie **8h**, das nicht kristallisierte. Deshalb wurde die Ausb. durch Zweitacylierung mit Chlorameisensäure-benzylester zum kristallisierten **7d**⁵⁾ zu 65% ermittelt. Analog konnten auch die Diester **7a, b, c** (s. oben) aus den entsprechenden Monoestern **8** und den entsprechenden Carbonsäurechloriden wie schon beschrieben⁷⁾ erhalten werden.

Umlagerung der Chlorhydrinester 4 zu den Cyclohexadiendiolon-monoestern 8: 7.0 mmol **4** wurden in 30–50 ml absol. Acetonitril gelöst (suspendiert) und nach Zugabe von 0.81 g (8.0 mmol) Triethylamin ca. 1–4 h (DC-Kontrolle) bei 30–40°C gerührt. Vom gebildeten Triethylaminhydrochlorid wurde abfiltriert und das Filtrat vom Lösungsmittel befreit. Die in quantitativer Rohausb. angefallenen Umacylierungsprodukte **8** wurden umkristallisiert. Erhalten wurden:

2-Acetoxy-6-hydroxy-4,4-dimethyl-2,5-cyclohexadien-1-on (**8a**) aus **4a**, Ausb. 75%, Schmp. 69°C (Essigester/Benzin A).

C₁₀H₁₂O₄ (196.2) Ber. C 61.22 H 6.17 Gef. C 61.20 H 6.23

2-Acetoxy-4-hydroxyspiro[5.5]undeca-1,4-dien-3-on (**8b**) aus **4b**, Ausb. 80%, Schmp. 86°C (Essigester/Benzin A).

C₁₃H₁₆O₄ (236.3) Ber. C 66.09 H 6.83 Gef. C 66.47 H 6.94

Aus **4e** mit 80% Ausb. **8e**⁵⁾, aus **4f** und **g** mit jeweils 90% Ausb. **8f**⁵⁾ und **8g**⁵⁾.

Tab. 2. Charakteristische spektroskopische Daten von **8a, b**

	IR (KBr) [cm ⁻¹]		¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS), δ				
	OH	C=C, C=O	CH ₃ (s, 6H)	CH ₂ (s, 10H)	CH ₃ CO (s, 3H)	CH (2H) ^{a)}	OH (1H)
8a	3355	1747, 1656	1.36	—	2.30	6.69; 6.21	6.1–6.25
8b	3410	1760, 1644	—	1.65	2.30	6.95; 6.50	6.1–6.35

a) AX-Spektrum mit J_{AX} = 2.4 Hz; zur Auswertung vgl. Lit.¹²⁾.

Tetrahydropyanderivate 14: **14a** wurde nach Weg B auf bekannte Weise^{8c)} hergestellt. **14b, c** traten bei der Acyloxylierung von **13** nach Weg D nur als Zwischenprodukte auf und wurden unmittelbar in **15b, c** umgewandelt.

Dihydropyanderivate 15

a) **14a** wurde nach der allgemeinen Vorschrift zur Umlagerung von **4** in **8** mittels Triethylamin in 70proz. Ausb. zu 4-Acetoxy-1-oxaspiro[5.5]undec-4-en-2,3-dion (**15a**) vom Schmp. 123°C (Essigester/n-Hexan) umgelagert.

C₁₂H₁₄O₅ (238.2) Ber. C 60.50 H 5.92 Gef. C 60.20 H 5.84

b) 6.0 g (28 mmol) **13** wurden mit 0.60 g (28 mmol) Natriumhydrid in 150 ml absol. Acetonitril unter Stickstoff 30 min auf 50°C erwärmt. Nach Abkühlen auf 0–10°C wurden 6.8 g (28 mmol)

Dibenzoylperoxid und 80 ml Acetonitril auf einmal zugegeben, und 12 h wurde bei Raumtemp. gerührt. Anschließend gab man 200 ml Essigester zu und extrahierte mit 700 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung. Nach Trocknen über $MgSO_4$ wurde das Lösungsmittel entfernt und der Rückstand aus Essigester/Benzin A umkristallisiert; Ausb. 2.1 g (25%) *4-Benzoyloxy-1-oxaspiro[5.5]undec-4-en-2,3-dion* (**15b**), Schmp. 165 °C.

$C_{17}H_{16}O_5$ (300.3) Ber. C 67.99 H 5.37 Gef. C 67.80 H 5.23

4-(4-Nitrobenzoyloxy)-1-oxaspiro[5.5]undec-4-en-2,3-dion (**15c**): Auf gleiche Weise wurden aus 4.0 g (18.5 mmol) **13**, 0.44 g (18.5 mmol) Natriumhydrid und 6.1 g (18.5 mmol) Bis(4-nitrobenzoyl)peroxid in 150 ml absol. Acetonitril nach 7 h 1.1 g (17%) **15c** vom Schmp. 183 °C (aus Methanol) erhalten.

$C_{17}H_{15}NO_7$ (345.3) Ber. C 59.13 H 4.38 N 4.06 Gef. C 58.80 H 4.53 N 3.90

Tab. 3. Charakteristische spektroskopische Daten von **15a** – **c**

	IR (KBr) [cm^{-1}] C=C, C=O	1H -NMR ($CDCl_3/TMS$), δ		
		CH_2 (m, 10H)	CH_3 (s, 3H)	CH (s, 1H)
15a	1754, 1703, 1654	1.45 – 2.10	2.31	7.12
15b	1745, 1700, 1655	1.29 – 2.29	–	7.24
15c	1755, 1738, 1703, 1652	1.51 – 2.27	–	7.35

- ¹⁾ M. B. Rubin, Chem. Rev. **75**, 177 (1975).
²⁾ ^{2a)} B. Eistert, H. Elias, E. Kosch und R. Wollheim, Chem. Ber. **92**, 130 (1959). – ^{2b)} B. Eistert, G. Bock, E. Kosch und F. Spalink, Chem. Ber. **93**, 1451 (1960). – ^{2c)} B. Eistert und G. Heck, Liebigs Ann. Chem. **681**, 123 (1965).
³⁾ G. Bouillon und K. Schank, Chem. Ber. **113**, 2630 (1980).
⁴⁾ G. A. M. Ouweland und H. G. Peer, Synth. Commun. **1**, 111 (1971).
⁵⁾ K. Schank, R. Blattner, V. Schmidt und H. Hasenfratz, Chem. Ber. **114**, 1938 (1981), vorstehend.
⁶⁾ R. de Neufville und H. von Pechmann, Ber. Dtsch. Chem. Ges. **23**, 3375 (1890).
⁷⁾ J. Faust und R. Mayer, Synthesis **1976**, 411.
⁸⁾ ^{8a)} M. Regitz und H.-G. Adolph, Z. Naturforsch., Teil B **23**, 1269 (1968). – ^{8b)} M. Regitz und H.-G. Adolph, Liebigs Ann. Chem. **723**, 47 (1969). – ^{8c)} K. Schank und R. Blattner, Chem. Ber. **114**, 1958 (1981), nachstehend.
⁹⁾ G. Bouillon und K. Schank, Chem. Ber. **112**, 2332 (1979).
¹⁰⁾ W. Walisch, Chem. Ber. **94**, 2314 (1961).
¹¹⁾ D. Vorländer und M. Kohlmann, Liebigs Ann. Chem. **322**, 246 (1962).
¹²⁾ ^{12a)} A. J. Waring in Advances in Alicyclic Chemistry (Ed. H. Hart und G. J. Karabatsos), Vol. 1, S. 190, Academic Press, New York, London 1966. – ^{12b)} H. Günther, NMR-Spektroskopie, G. Thieme, Stuttgart 1973.

[315/80]