

Über die Selektivität bei der Umsetzung von Carbokationen mit Nucleophilen

Antonio García Martínez*, Iluminada Espada Ríos, José Osío Barcina und Manuel Montero Hernando

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense, Ciudad Universitaria, Madrid-3, Spanien

Eingegangen am 17. Mai 1983

Das Problem der Selektivität beim nucleophilen Angriff an Carbokationen wird im Rahmen des HSAB-Prinzips am Beispiel der Solvolysen in Ether von 7,7-Bis(trifluormethylsulfonyloxy)norbornan (**2**) und 7,7-Bis(trifluormethylsulfonyloxy)-2-norbornen (**4**) in Anwesenheit von Dimethylmagnesium, Magnesiumiodid und Methylmagnesiumiodid erörtert. Die Nucleophile und die als Zwischenstufen auftretenden Carbokationen werden auf der Hart-weich-Skala eingeordnet, wobei die Ergebnisse erklärt werden können.

On the Selectivity of the Reaction of Carbocations with Nucleophiles

The problem of the selectivity of the nucleophilic attack on carbocations according to the HSAB-principle is discussed in relation to the solvolysis in ether of 7,7-bis(trifluoromethylsulfonyloxy)-norbornane (**2**) and 7,7-bis(trifluoromethylsulfonyloxy)-2-norborene (**4**) in presence of dimethylmagnesium, magnesium iodide and methylmagnesium iodide. The nucleophiles and carbocations are arranged according to the hard-soft-scale, so our results can be explained.

Das Selektivitäts-Problem bei der Umsetzung von Carbokationen mit Nucleophilen pflegt man nach der Selektivitäts-Reaktivitätsbeziehung¹⁾ zu behandeln. Die beobachtete Korrelation zwischen Solvolysesgeschwindigkeit und Selektivität der intermediären Carbokationen erlaubt jedoch keine Voraussage über die Struktur der angreifenden Nucleophile. Dies ist eher das Ziel der N_+ -Korrelationen²⁾, die leider nur auf die Reaktivität sehr stabiler Kationen anwendbar sind.

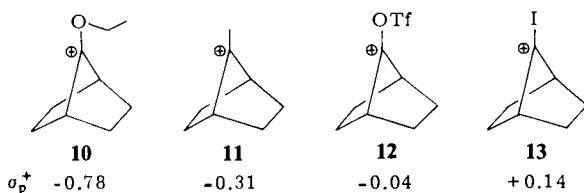
Im folgenden werden wir das Selektivitäts-Problem im Rahmen des *Pearsons*chen HSAB-Prinzips³⁾ erörtern, um Rückschlüsse auf die Struktur beider Reaktionspartner zu ziehen, die auch zu einer qualitativen Vorhersage des Reaktionsproduktes führen können, wenn die Reaktionsbedingungen von den üblichen abweichen. Als Substrate dazu haben wir 7,7-Bis(trifluormethylsulfonyloxy)norbornan (**2**) und 7,7-Bis(trifluormethylsulfonyloxy)-2-norbornen (**4**) deshalb ausgewählt, weil die Trifluormethylsulfonyloxy-Gruppe (TfO) die Erforschung der Solvolyse in wenig polaren Lösungsmitteln ermöglicht⁴⁾. Andererseits gewährleisten die *exo*-Wasserstoffatome von **2** und **4** sowie das π -Orbital von **4** einen reinen $k_c(\text{Lim})$ -Mechanismus, da wegen sterischer Hinderung jede S_N2 -artige Beteiligung sowohl des Lösungsmittels als auch anwesender Nucleophile ausgeschlossen wird⁵⁾. Wie Vorarbeiten^{6,7)} gezeigt haben, ermöglicht die

Die Produkte **1**, **3**, **5**, *anti*-**7** sowie *syn*-**8** wurden isoliert und anhand ihrer $^1\text{H-NMR}$ -, Massen- und IR-Spektren identifiziert. Die C-7-Konfiguration von *syn*-**8** wurde durch $^1\text{H-NMR}$ -Vergleich mit dem von uns dargestellten *anti*-**8** gesichert. Die Struktur der Verbindungen *syn*- und *anti*-**6** wurde durch GC/MS-Kopplung bestimmt, wobei als Bezugssubstanzen von uns synthetisierte Proben verwendet wurden. Die Struktur von **9** ist unsicher, denn sie wurde nur durch Vergleich seines Massenspektrums mit denen der Isomeren *syn*- und *anti*-**8** nahegelegt, wobei die Chemie der 7-Norbornenyl-Kationen (s. unten) berücksichtigt wurde.

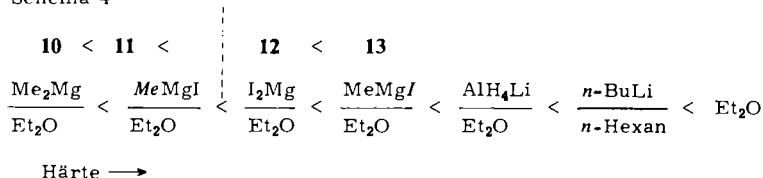
Diskussion

Die Anwendbarkeit des HSAB-Prinzips auf das Problem der Chemoselektivität beruht auf der Aussage, daß harte Säuren am besten mit harten Basen, weiche Säuren am besten mit weichen Basen koordinieren⁵⁾. Die Voraussage der überwiegenden Reaktionsprodukte erfordert somit die Einordnung auf der Hart-weich-Skala der an der betrachteten Reaktion beteiligten Spezies. Wir haben die Einordnung der bei den Solvolysen von **2** intermediären Carbokationen nach der Ladung an C-7 vorgenommen (Schema 3), wobei als Maß dazu der σ_p^+ -Wert¹¹⁾ des zugehörigen Substituenten ausgewählt wurde. Die Härte nimmt somit mit σ_p^+ zu. Der σ_p^+ -Wert von **12** wurde aus $\sigma_p = +0.47$ ¹²⁾ abgeschätzt, wobei man annimmt, daß $\sigma_p - \sigma_p^+$ bei OTf so groß (0.51) wie bei OMe¹¹⁾ ist. Bei der Einordnung der Nucleophile muß man neben Ladung auch Radius und Lösungsmittel berücksichtigen. Die in Schema 4 gezeigte Reihenfolge der organometallischen Nucleophile und Lösungsmittel, stützt sich auf Sequenzen, die in der Literatur^{3,13,14)} angegeben sind.

Schema 3



Schema 4

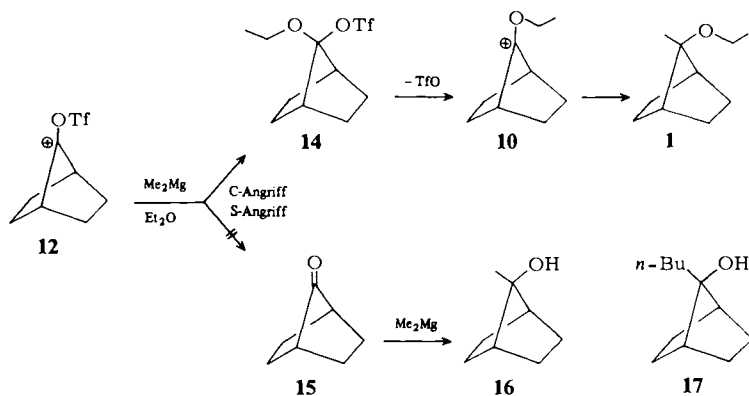


Wir haben in Vorarbeiten darüber berichtet, daß die sehr reaktiven Nucleophile Lithiumalanat/Ether⁹⁾ und *n*-Butyllithium/*n*-Hexan¹⁵⁾ am Schwefel-Atom verschiedene Trifluormethansulfonate anzugreifen vermögen. So gewinnt man bei der Umsetzung von *n*-Butyllithium/*n*-Hexan mit **2** ausschließlich das S-O-Spaltungsprodukt **17**

(Schema 5), das durch direkten, d. h. vor der Ionisierung auftretenden Angriff an der TfO-Gruppe von **2** entsteht.

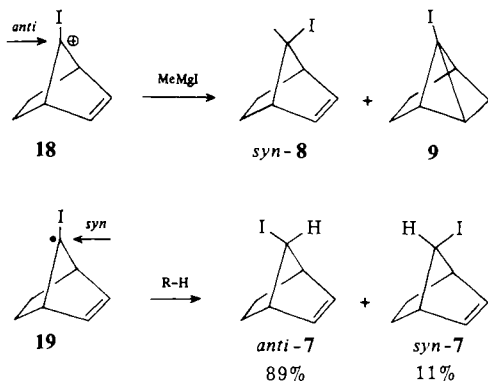
Es ist zu erwarten, daß eine Abnahme der Reaktivität des Nucleophils die Zunahme derjenigen Produkte hervorruft, die durch nucleophilen Angriff am C-Atom von **12** gebildet werden. Tatsächlich ergibt die Umsetzung von **2** mit Dimethylmagnesium/Ether kein S-O-Spaltungsprodukt **16**, welches sich direkt aus **2** oder über das ambidente Kation **12** bilden könnte (Schema 5).

Schema 5



Die Umsetzung von **4** mit Methylmagnesiumiodid/Ether führt überwiegend zu den unerwarteten Monoiodiden *anti*- und *syn*-**7** (Schema 2). Beide sollen aus dem *gem*-Diiodid **5** durch radikalische Reduktion entstehen, die durch die homolytische Spaltung von Methylmagnesiumiodid gestartet werden kann. In Einklang damit steht unsere Beobachtung, daß die Umsetzung von **5** mit Methylmagnesiumiodid/Ether ausschließlich 89% *anti*-**7** und 11% *syn*-**7** ergibt (Schema 6). Das Hauptprodukt bei der Solvolyse von **4** ist somit **5**. Das *gem*-Diiodid **3** bzw. **5** entsteht auch bei der Umsetzung von **2** bzw. **4**

Schema 6



mit Magnesiumiodid/Ether (Schema 1). Aus diesen Ergebnissen darf man ableiten, daß die Iod-Nucleophile (MeMgI und I₂Mg) eine ähnliche Härte wie die Kationen **12** und **13** aufweisen, was ihre relative Einordnung auf der Hart-weich-Skala (Schema 4) ermöglicht. Die Lage in bezug auf Lithiumalanat/Ether ist jedoch nicht sicher.

Die überwiegende Bildung von *gem*-disubstituierten Produkten steht im Einklang mit dem symbiotischen Effekt¹⁶⁾. Der verhältnismäßig kleine Anteil an den gemischten Iodiden *syn*-**8** und **9** läßt sich durch den „verbotenen“ Angriff am delokalisierten Kation **18**^{17,18)} deuten (Schema 6).

Die ausschließliche Bildung des gemischten Produkts **1** bei der Umsetzung von **2** mit Dimethylmagnesium/Ether läßt sich rechtfertigen, wenn man annimmt, daß der Härte-Unterschied zwischen Ether und **12** kleiner ist als zwischen **12** und Dimethylmagnesium. In Abwesenheit von geeigneten Nucleophilen greift der sehr harte Ether am Kation **12** unter Bildung von **14** (Schema 5) an, dessen Solvolyse das weiche Kation **10** ergibt, das am besten mit dem auch weichen Dimethylmagnesium zu **1** reagiert. Ausnahmen zum symbiotischen Effekt sind dann zu erwarten, wenn Vorläufer- und Folge-Kation eines Zwischenproduktes verschiedene Härte aufweisen.

Die Bildung von **1** über die Kationen-Sequenz **12** → **10** wird dadurch bestätigt, daß bei der Umsetzung von **4** mit Methylmagnesiumiodid (Schema 2) der Anteil an *syn*-**6** größer als an *anti*-**6** ist. Es ist tatsächlich zu erwarten, daß, wegen der *anti*-Stereoselektivität des nucleophilen Angriffes an 7-Norbornenyl-Kationen¹⁷⁾, der zuletzt eintretende Substituent die *anti*-Position einnimmt.

Die ungewöhnliche *syn*-Stereoselektivität des Angriffes am intermediären Radikal **19** (Schema 6) bei der Reduktion von **5** weist auf die Verminderung bzw. sogar Ausbleiben der bei 7-Norbornenyl-Kationen typischen π -Verbrückung. Das wahrscheinlich als Wasserstoff-Donator auftretende Lösungsmittel greift somit an der sterisch weniger gehinderten Seite an¹⁹⁾.

Wir haben festgestellt, daß die Solvolysen von **2** und **4** in reinem Ether nicht unter den von uns verwendeten Bedingungen eintreten. Die Beschleunigung der Solvolyse durch die Nucleophile ist auf einer vorgeschalteten Koordination des Magnesiumatoms an die TfO-Gruppen zurückzuführen, so daß die C – O-Spaltung begünstigt wird²⁰⁾.

Die überwiegende Bildung von **1** bzw. **3** und **5** weist darauf hin, daß bei den von uns untersuchten Systemen die relativen Konzentrationen an den Nucleophilen bzw. die sterische Hinderung keinen entscheidenden Einfluß auf die kationische Chemoselektivität ausüben. Nur bei der Stereoselektivität spielt die sterische Hinderung eine wichtige Rolle.

Wir danken Herrn Professor Dr. M. Hanack, Universität Tübingen, für die zur Verfügung gestellte Trifluormethansulfonsäure. J. O. B. dankt der *Gran Mariscal de Ayacucho-Stiftung* (Venezuela) für ein gewährtes Stipendium.

Experimenteller Teil

7,7-Bis(trifluormethylsulfonyloxy)norbornan (**2**) wurde aus 7-Norbornanon (**15**) nach Lit.⁸⁾ dargestellt. Ausb. 48%, Schmp. 41–42°C. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 2.85 (m; 2H, 1- und 4-H), 2.25–1.80 (m; 4H, *exo*-H), 1.70–1.30 (m; 4H, *endo*-H). Die Substanz stimmt laut IR- und Massenspektren mit der in Lit.⁸⁾ beschriebenen überein.

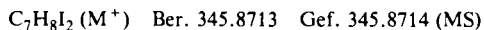
7,7-Bis(trifluormethylsulfonyloxy)-2-norbornen (4): Zu einer Lösung von 2.7 g (25 mmol) 2-Norbornen-7-on in 125 ml absol. Methylenchlorid gibt man 5.1 g (25 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin¹⁰⁾ und tropft bei -20°C eine Lösung von 10.6 g (37 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid in 50 ml Methylenchlorid zu. Nach 1 h bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit 3×50 ml *n*-Pentan extrahiert. Die Lösung wäscht man mit 100 ml 5proz. kalter Salzsäure, 100 ml gesättigter kalter Natriumhydrogencarbonatlösung und 100 ml Eiswasser. Nach dem Trocknen über Natriumsulfat zieht man den Ether ab, wobei 7.6 g (78%) spektroskopisch reines **4** verbleiben.

Das zähflüssige **4** ist in Lösung stabil, zersetzt sich aber bei Raumtemp. in reinem Zustand schnell, wobei ein gefärbter Niederschlag entsteht, der in *n*-Hexan unlöslich ist. Die Substanz stimmt laut IR- und $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mit der in Lit.⁹⁾ beschriebenen überein.

Reaktion von 2 mit Dimethylmagnesium: Zu einer Lösung von 0.11 g (2 mmol) Dimethylmagnesium²¹⁾ in 20 ml absol. Ether wird eine Lösung von 0.25 g (0.64 mmol) **2** in 10 ml absol. Ether bei 0°C unter leichtem Argon-Überdruck und Rühren zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird 24 h unter Rückfluß gekocht. Man kühlt auf Raumtemp., gibt 30 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung zu und extrahiert mit 3×25 ml Ether. Die vereinigten Etherauszüge werden mit 30 ml Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Danach zieht man den Ether ab und extrahiert den Rückstand mit 25 ml *n*-Pentan, in dem die polymeren Nebenprodukte unlöslich sind. Nach Abdampfen des Lösungsmittels verbleiben 64 mg Rückstand (Ausb. 65%), der nach GC-Analyse (10% UCC, Chromosorb P AW/DMCS, 60–80 mesh, 2 m \times 1/4", 100–150°C; die restlichen Analysen und GC-Trennungen wurden unter gleichen Bedingungen durchgeführt) ausschließlich aus 7-Ethoxy-7-methylnorbornan (**1**) besteht. Die Substanz stimmt laut IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren mit der in Lit.⁷⁾ beschriebenen überein.

Reaktion von 2 mit Magnesiumiodid: Zu einer Lösung von 0.20 g (0.51 mmol) **2** in 20 ml absol. Ether wird eine Lösung von 0.42 g (1.5 mmol) Magnesiumiodid²²⁾ in 30 ml absol. Ether bei Raumtemp. zugegeben. Nach beendeter Zugabe wird 24 h unter Rückfluß gekocht. Man kühlt auf Raumtemp., gibt 30 ml Wasser zu und extrahiert mit 3×25 ml Ether. Die vereinigten Etherauszüge werden mit 20 ml gesättigter Natriumhydrogensulfidlösung und dann mit 2×20 ml Wasser gewaschen. Die Aufarbeitung wie bei der Umsetzung mit Dimethylmagnesium liefert 0.14 g (79%) reines 7,7-Diiodnorbornan (**3**), nach IR-, $^1\text{H-NMR}$ - und Massenspektren mit der in Lit.⁷⁾ beschriebenen Substanz übereinstimmend.

Bei der **Reaktion von 4 mit Magnesiumiodid** nach der gleichen Vorschrift wie bei **2** isoliert man nur reines 7,7-Diiod-2-norbornen (**5**). Aus *n*-Hexan blaßgelbe Kristalle vom Schmp. $87-88^{\circ}\text{C}$ (Ausb. 71%). – IR (CCl_4): 3070 ($=\text{C}-\text{H}$), 1565 ($\text{C}=\text{C}$) cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 5.90$ (t; 2H, $\text{HC}=\text{CH}$), 3.05 (m; 2H, 1- und 4-H), 2.50–2.20 (m; 2H, *exo*-H), 1.15–0.85 (m; 2H, *endo*-H). – MS (100 eV): $m/z = 346$ (10%, M^+), 219 (32, $\text{M}^+ - 1$), 92 (100, $\text{M}^+ - 21$).



Umsetzung von 4 mit Methylmagnesiumiodid: Eine Lösung von Methylmagnesiumiodid in 30 ml absol. Ether wird nach der üblichen Vorschrift²³⁾ aus 1.17 g (48 mmol) Magnesium und 7.10 g (50 mmol) Methylidid bereitet. Dabei ist zu beachten, daß kein Magnesium-Rückstand verbleibt. Zu dieser Lösung tropft man eine Lösung von 7.50 g (19 mmol) **4** in 30 ml absol. Ether bei 0°C unter leichtem Argon-Überdruck langsam zu. Nach beendeter Zugabe wird 24 h unter Rückfluß gekocht. Man kühlt auf Raumtemp., gibt 30 ml Wasser zu und extrahiert mit 3×25 ml Ether. Die vereinigten Etherauszüge liefern nach Aufarbeitung wie bei der Umsetzung mit Magnesiumiodid 2.7 g Rückstand, dessen Zusammensetzung in Schema 2 angegeben ist. Durch nachgeschaltete SC (Silicagel, *n*-Hexan) und GC wurden **5**, *anti*-**7**, *syn*-**7** und *syn*-**8** abgetrennt.

anti-6 und *syn-6* wurden mittels GC/MS-Kopplung, **9** nur aus seinem Massenspektrum identifiziert.

syn-7-Iod-7-methyl-2-norbornen (syn-8): IR (CCl₄): 3070 (=C-H) cm⁻¹. - ¹H-NMR (CCl₄): δ = 6.00 (t; 2H, HC=CH), 2.80 (m; 2H, 1- und 4-H), 1.90 (s; 3H, CH₃), 1.90–1.60 (m; 2H, *exo*-H), 1.05–0.70 (m; 2H, *endo*-H). - MS (100 eV): *m/z* = 234 (8%, M⁺), 206 (4, M⁺ - C₂H₄), 107 (100, M⁺ - I), 79 (89, 107 - C₂H₄).

C₈H₁₁I (M⁺) Ber. 233.9903 Gef. 233.9904 (MS)

7-Iod-endo-3-methyltricyclo[2.2.1.0^{2,7}]heptan (9): MS (100 eV): *m/z* = 234 (6%, M⁺), 206 (40, M⁺ - C₂H₄), 107 (18, M⁺ - I), 79 (100, 107 - C₂H₄).

anti- und syn-7-Ethoxy-7-methyl-2-norbornen (anti- und syn-6) wurden aus einer Mischung der zugehörigen Alkohole²³ (*anti/syn* = 60/40), die durch Grignard-Reaktion aus 2-Norbornen-7-on bereitet wurde, nach Lit.²⁴ hergestellt. Die Mischung von *anti-* und *syn-6* (Ausb. 75%, Rohprodukt) wurde durch präparative GC abgetrennt.

anti-6: IR (CCl₄): 3030 (=C-H), 1565 (C=C), 1130 (C-O) cm⁻¹. - ¹H-NMR (CCl₄): δ = 5.90 (t; 2H, HC=CH), 3.30 (q; 2H, CH₂O), 2.42 (m; 2H, 1- und 4-H), 2.05–1.75 (m; 2H, *exo*-H), 1.19 (s; 3H, 7-CH₃), 1.10 (t; 3H, CH₂CH₃), 1.00–0.68 (m; 2H, *endo*-H). - MS (100 eV): *m/z* = 152 (15%, M⁺), 137 (20, M⁺ - CH₃), 106 (19, M⁺ - EtOH), 43 (100).

C₁₀H₁₆O (M⁺) Ber. 152.1201 Gef. 152.1201 (MS)

syn-6: IR (CCl₄): 3030 (=C-H), 1570 (C=C), 1130 (C-O) cm⁻¹. - ¹H-NMR (CCl₄): δ = 5.85 (t; 2H, CH=CH), 3.19 (q; 2H, CH₂O), 2.49 (m; 2H, 1- und 4-H), 1.82–1.50 (m; 2H, *exo*-H), 1.13 (s; 3H, 7-CH₃), 1.01 (t; 3H, CH₂CH₃), 1.00–0.73 (m; 2H, *endo*-H). - MS (100 eV): *m/z* = 152 (14%, M⁺), 137 (19, M⁺ - CH₃), 106 (20, M⁺ - EtOH), 43 (100).

C₁₀H₁₆O (M⁺) Ber. 152.1201 Gef. 152.1201 (MS)

anti-7-Iod-7-methyl-2-norbornen (anti-8) wurde nach Lit.²⁵ aus dem zugehörigen Alkohol²⁶ durch Umsetzung mit Diphosphortetraoxid gewonnen. Das Produkt hydrolysiert sehr schnell, so daß auf die wäßrige Aufarbeitung verzichtet wurde. Ausb. 89% (Rohprodukt). Reines *anti-8* wurde durch präparative GC des Rohproduktes gewonnen. - IR (CCl₄): 3065 (=C-H), 1565 (C=C) cm⁻¹. - ¹H-NMR (CCl₄): δ = 5.65 (t; 2H, CH=CH), 2.70 (m; 2H, 1- und 4-H), 2.45–2.15 (m; 2H, *exo*-H), 2.00 (s; 3H, CH₃), 1.30–0.95 (m; 2H, *endo*-H). - MS (100 eV): *m/z* = 234 (9%, M⁺), 206 (2, M⁺ - C₂H₄), 106 (17, M⁺ - IH), 79 (107 - C₂H₄).

C₈H₁₁I (M⁺) Ber. 233.9903 Gef. 233.9904 (MS)

Umsetzung von 5 mit Methylmagnesiumiodid: Zu einer Lösung von 0.22 g (1.30 mmol) Methylmagnesiumiodid in 20 ml absol. Ether (s. oben) wird eine Lösung von 0.30 g (0.87 mmol) **5** in 10 ml absol. Ether bei 0°C unter leichtem Argon-Überdruck langsam zugetropft. Danach wird 20 h unter Rückfluß gekocht. Die Aufarbeitung wie bei der Umsetzung von **4** ergibt 0.20 g Rohprodukt (Ausb. 98%), nach GC-Analyse aus 89% *anti-7-Iod-2-norbornen (anti-7)* und 11% *syn-7-Iod-2-norbornen (syn-7)* bestehend. Beide wurden durch GC abgetrennt. Die ¹H-NMR-Spektren stimmen mit den in Lit.²⁷ angegebenen überein.

anti-7: IR (CCl₄): 3060 (=C-H), 1560 (C=C) cm⁻¹. - MS (100 eV): *m/z* = 192 (3%, M⁺ - C₂H₄), 93 (100, M⁺ - I).

syn-7: IR (CCl₄): 3060 (=C-H) cm⁻¹. - MS (100 eV): *m/z* = 220 (24%, M⁺), 192 (26, M⁺ - C₂H₄), 93 (100, M⁺ - I).

- ¹⁾ D. J. Raber, J. M. Harris, R. E. Hall und P. v. R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 4821 (1971).
- ²⁾ C. D. Ritchie und P. O. I. Virtanen, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 1882 (1973).
- ³⁾ R. Pearson in *Advances in Linear Free Energy Relationships (Chapman-Shorter)*, 1. Aufl., S. 281, Plenum Press, London 1972.
- ⁴⁾ P. J. Stang, M. Hanack und L. R. Subramanian, *Synthesis* **1982**, 85.
- ⁵⁾ D. J. Raber und J. M. Harris, *J. Chem. Educ.* **49**, 60 (1972).
- ⁶⁾ A. García Martínez, I. Espada Ríos und E. Teso Vilar, *An. Quím.* **75**, 382 (1979).
- ⁷⁾ A. García Martínez, I. Espada Ríos und J. Osio Barcina, *An. Quím.* **78C**, 295 (1982).
- ⁸⁾ A. García Martínez, I. Espada Ríos und E. Teso Vilar, *Synthesis* **1979**, 381.
- ⁹⁾ A. García Martínez, I. Espada Ríos, R. Martínez Alvarez und E. Teso Vilar, *An. Quím.* **77C**, 67 (1981).
- ¹⁰⁾ A. G. Anderson und P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **41**, 3034 (1976).
- ¹¹⁾ O. Exner in Lit.³⁾
- ¹²⁾ P. J. Stang und A. G. Anderson, *J. Org. Chem.* **41**, 781 (1976).
- ¹³⁾ O. Eisenstein, Y. M. Lefour, C. Minot, N. T. Anh und G. Soussan, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **274**, 1310 (1972).
- ¹⁴⁾ J. Bottin, O. Eisenstein, C. Minot und N. T. Anh, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3015.
- ¹⁵⁾ A. García Martínez, I. Espada Ríos, R. Martínez Alvarez, M. R. Gómez Antón und E. Teso Vilar, *An. Quím.* **77C** 150 (1981).
- ¹⁶⁾ G. J. Heiszwolf und H. Kloosterziel, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **89**, 1153 (1970).
- ¹⁷⁾ A. Díaz, M. Brookhart und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3133 (1966).
- ¹⁸⁾ R. K. Lustgarten, M. Brookhart und S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2347 (1972).
- ¹⁹⁾ P. G. Gassman und P. G. Pape, *J. Org. Chem.* **29**, 160 (1964).
- ²⁰⁾ W. Kraus, R. Chassin und C. Chassin, *Tetrahedron* **25**, 3681 (1969).
- ²¹⁾ R. A. Andersen und G. Wilkinson, *Inorg. Synth.* **19**, 262 (1979).
- ²²⁾ L. F. Fieser und M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, 1. Aufl., Bd. I, S. 630, Wiley, New York 1967.
- ²³⁾ W. F. Erman, *J. Org. Chem.* **32**, 765 (1967).
- ²⁴⁾ B. Sjöberg und K. Sjöberg, *Acta Chem. Scand.* **26**, 275 (1972).
- ²⁵⁾ M. Lauwers, B. Regnier, M. Van Eeno, J. N. Denis und A. Krief, *Tetrahedron Lett.* **20**, 1801 (1979).
- ²⁶⁾ J. Warketin, *Can. J. Chem.* **48**, 1931 (1970).
- ²⁷⁾ N. H. Werstunk, I. Vancas, J. Warketin und F. R. S. Clark, *Can. J. Chem.* **50**, 291 (1972).

[178/83]