

Synthese von β,γ - und α,β -ungesättigten Ketonen mittels Allyltitan-Agenzien

Manfred T. Reetz*, Bernd Wenderoth und Ralf Urz

Fachbereich Chemie der Universität Marburg, Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Eingegangen am 9. Januar 1984

Carbonsäure-imidazolide (*N*-Acylimidazole) (**4**, **7a–c**, **12**) reagieren mit Allyltitantris(amiden) (**3b**, **c**, **10**) unter Bildung von β,γ -ungesättigten Ketonen (**5**, **8a–c**, **11a–d**, **13**) ohne Carbinolbildung oder Isomerisierung der olefinischen Doppelbindung. Gezielte Überführung in α,β -Isomere mit *E*-Konfiguration ist durch Einwirkung von Al_2O_3 unter milden Bedingungen möglich.

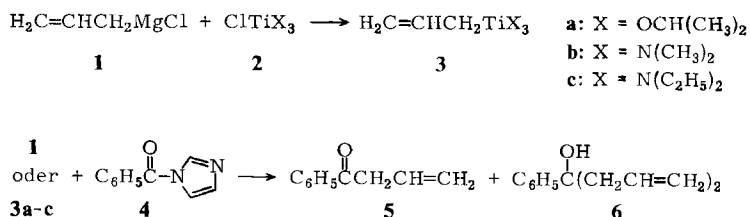
Synthesis of β,γ - and α,β -Unsaturated Ketones Using Allyltitanium Reagents

Carboxylic acid imidazolides (*N*-acylimidazoles) (**4**, **7a–c**, **12**) react with allyltitanium tris(amides) (**3b**, **c**, **10**) to form β,γ -unsaturated ketones (**5**, **8a–c**, **11a–d**, **13**) without carbinol formation or isomerization of the olefinic double bond. Controlled isomerization to α,β -isomers having *E*-configuration is possible under mild conditions using Al_2O_3 .

Obwohl es nicht an Methoden zur Synthese von Ketonen aus Carbonsäurederivaten mittels metallorganischer Agenzien fehlt¹⁾, wurden auf diesem Wege nur selten β,γ -ungesättigte Ketone hergestellt²⁾. Die dabei erforderlichen Allylmetall-Agenzien sind reaktiver als die Alkylanaloga und neigen zu zweifacher Addition unter Bildung von unerwünschten Carbinolen. Dies tritt bei der von *Calas* erstmals beschriebenen Lewis-Säure-bedingten Reaktion von Carbonsäurechloriden mit Allylsilanen zwar nicht auf, jedoch wird in manchen Fällen partielle Isomerisierung zu α,β -ungesättigten Ketonen beobachtet³⁾. Letzteres Problem macht sich z. T. auch bei Verwendung von Zinn-⁴⁾, Rhodium-⁴⁾ und Nickelallyl-Agenzien⁵⁾ bemerkbar. Das möglicherweise einfachste Verfahren bezieht sich auf die Reaktion von Nitrilen mit Allylbromiden in Gegenwart eines Zn/Ag-Paars nach *Rousseau* und *Conia*, obgleich auch hier die β,γ -ungesättigten Ketone manchmal durch die konjugierten Enone verunreinigt sind⁶⁾. Die Autoren berichten ferner, daß aromatische Nitrile wie Benzonitril nicht eingesetzt werden können, da Verharzung die Folge ist⁶⁾.

Im folgenden beschreiben wir eine allgemeine Lösung der hier angeschnittenen Probleme. Wir hatten schon früher beobachtet, daß Chemo- und Stereoselektivität von Allylmagnesiumchlorid (**1**) durch Titanierung deutlich erhöht wird⁷⁾. Deshalb setzten wir Carbonsäurechloride, Anhydride, Ester und Amide mit den Allyltitan-Agenzien **3a–c** um. Leider konnten in keinem Fall nennenswerte Mengen der gewünschten Allylketone nachgewiesen werden, da doppelte Addition sowie andere Nebenreaktionen dominieren⁸⁾.

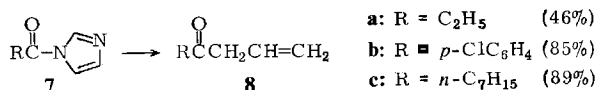
Erste Erfolge konnten wir mit den aus Carbonsäuren oder Carbonsäurechloriden leicht zugänglichen Imidazoliden⁹⁾ erzielen. So reagiert **3a** mit **4** zu einem 2:1-Gemisch aus **5** und **6**. Carbinolbildung ließ sich bei Einsatz des Allyltitantris(amids)¹⁰⁾ **3c** praktisch vollständig unterdrücken. **5** wurde zu 86% isomerenfrei destillativ isoliert. Diese sowie weitere Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Daraus ist auch ersichtlich, daß die von *Staab* erstmals beschriebene Reaktion von Imidazoliden mit RMgX im Falle von Allylresten nicht den sonst üblichen Erfolg bringt¹¹⁾.

Tab. 1. Reaktion des Imidazolids **4** mit Allylmetall-Agenzien

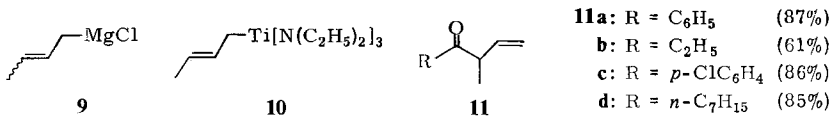
Agens ^{a)}	Temp. (°C)	Reaktionszeit (h)	Umsatz (%)	5:6
1	-25	6	95	<2: >98
1	-78	6	90	60: 40
3a	-50	6	60	66: 34
3c	-50	6	60	>98: <2
3c	-25	15	95 ^{b)}	>98: <2

a) Alle Reaktionen wurden in THF durchgeführt. – b) Isolierte Ausbeute 86%.

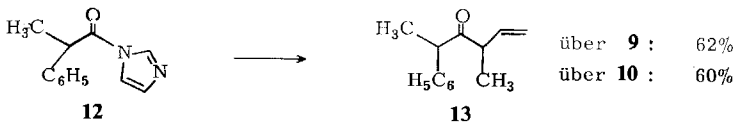
Unter Einsatz von **7a–c** wurden bei -25°C weitere Ketone **8a–c** analog hergestellt. Die relativ schlechte Ausbeute im Falle von **8a** ist auf die hohe Flüchtigkeit bzw. die damit verbundene Isolierungsschwierigkeit zurückzuführen. In allen Fällen sind die Produkte praktisch isomerenfrei, d. h. weniger als 2% der α,β -ungesättigten Ketone sind anwesend. Allerdings gilt dies nur bei einer destillativen Aufarbeitung. Chromatographie über SiO_2 oder Al_2O_3 führt zu teilweisen oder vollständigen Isomerisierungen¹²⁾.



Die aus **9** zugängliche *trans*-2-Butenyltitan-Verbindung **10**¹⁰⁾ reagiert mit den oben beschriebenen Imidazoliden streng regioselektiv unter Allylumkehr zu den Ketonen **11a–d**, und zwar ebenfalls ohne nennenswerte Isomerisierung. Dies steht im Gegensatz zu Reaktionen von Säurechloriden mit *trans*-2-Butenyl-Zinn-Verbindungen in Gegenwart eines Rh-Komplexes, die nicht mit Allylumkehr ablaufen⁴⁾.

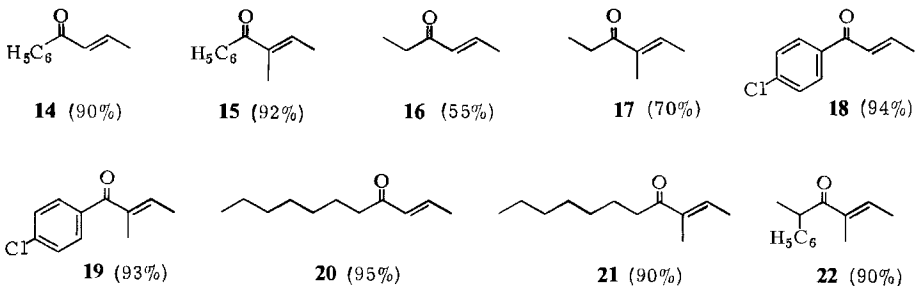


Schließlich gelang die 2-Butenylierung des sperrigen Imidazolids **12**, wobei die C–C-Verknüpfung deutlich langsamer verlief. Das Produkt besteht aus einem 1:1-Diastereomerengemisch **13**. In der Annahme, daß die räumliche Anhäufung von Substituenten die Carbinolbildung auch im Falle der reaktiveren Grignard-Verbindung **9** verhindert, wurde die *Staab*sche Methode geprüft. Tatsächlich wurde das gleiche Ergebnis erzielt⁸⁾, so daß hier und vermutlich in ähnlichen Fällen die Titanierung überflüssig ist.



Stereoselektive Umlagerung der β,γ -ungesättigten Ketone in α,β -Isomere

β,γ -Ungesättigte Ketone sind empfindliche Verbindungen, die mit Spuren von Säuren oder Basen leicht in die thermodynamisch stabileren α,β -Isomeren übergehen¹³⁾. In einigen Fällen wurde die Stereochemie untersucht, wobei sowohl HCl³⁾ als auch Amine¹⁴⁾ überwiegend *E*-konfigurierte Olefine liefern. Wir fanden, daß das einstündige Rühren der Verbindungen in Ether in Gegenwart von neutralem Al₂O₃¹⁵⁾ die quantitative und stereoselektive Bildung von α,β -ungesättigten Ketonen mit *E*-konfigurierter olefinischer Doppelbindung bewirkt. Während bei **15**–**22** nur Spuren der *Z*-konfigurierten Isomeren vorhanden sind, verläuft die Isomerisierung **5** → **14** nur zu



93–94% stereoselektiv. Im Falle von **14**–**20** wurde die *E*-Zuordnung mit Hilfe von authentischen Verbindungen bzw. ¹H-NMR-spektroskopischen Daten aus der Literatur getroffen. Für **21** und **22** nehmen wir ebenfalls die *E*-Konfiguration an. Diese milde Methode ist besonders bei *trisubstituierten* Olefinen (**15**, **17**, **19**, **21**, **22**) interessant, da in solchen Fällen herkömmliche Verfahren wie *Wittig*- bzw. *Horner*-Olefinierungen¹⁶⁾ oder Dehydratisierungsreaktionen^{17–19)} nicht immer stereoselektiv ablaufen. Die *E*-konfigurierten Olefine sind thermodynamisch stabiler als die *Z*-Isomeren. Allerdings

liegt das Gleichgewicht nicht immer zu 100% auf der *E*-Seite. Beispielsweise wurde im Falle von **15** unter äquilibrierenden Bedingungen eine Zusammensetzung von *E*:*Z* = 87:13 beobachtet¹⁷⁾.

Diese Arbeit wurde von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt.

Experimenteller Teil

Alle Reaktionen wurden in trockenen Apparaturen unter gereinigtem Stickstoff durchgeführt. Die Lösungsmittel wurden nach bekannten Verfahren absolutiert. Die Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. – IR-Spektren: Perkin-Elmer 457. – ¹H-NMR-Spektren: Varian T-60, XL-100 sowie Bruker WH-400, TMS als innerer Standard. – ¹³C-NMR-Spektren: Varian CFT-20 und XL-100, CDCl₃ als Referenzsignal und Lösungsmittel. – MS: Varian CH 7a, Ionisierungsenergie 70 eV. – Elementaranalysen: Analytische Abteilung des Fachbereichs Chemie, Marburg, sowie Mikroanalytisches Labor Beller (Göttingen).

Allyltitantris(diethylamid) (**3c**) und *2-Butenyltitantris(diethylamid)* (**10**): In Anlehnung an die Vorschriften von Bürger¹⁰⁾ werden Allylmagnesiumchlorid bzw. *trans*-2-Butenylmagnesiumchlorid (Stereo- bzw. Regioisomerenmischung) mit Chlortitantris(diethylamid)²⁰⁾ titaniert. Das Lösungsmittel wird bei Raumtemp. abgezogen und das Rohprodukt in Pentan aufgenommen. Mit Hilfe einer Umkehrfritte wird von unlöslichem Magnesiumchlorid abgetrennt. Nach Abziehen des Pentans erhält man rotbraune Öle mit $\approx 98\%$ Ausb., die unter Stickstoff wochenlang haltbar sind. Umkondensieren bei 70–80°C (Badtemp.)/ 10^{-5} Torr ist möglich (60–70% Ausb.), jedoch für die unten beschriebenen Reaktionen nicht erforderlich. Das 400-MHz-¹H-NMR-Spektrum von **10** zeigt praktisch nur die Anwesenheit der *trans*-Verbindung **10** an (Vinyl-H-Atome *J* = 12.8 Hz). Somit wird die früher geäußerte Vermutung¹⁰⁾, wonach ein Gemisch aus der *trans*- und *cis*-Form sowie aus dem Regioisomeren vorliegt, nicht bestätigt.

Darstellung der Carbonsäure-imidazole: Alle Imidazole wurden durch Reaktion der entsprechenden Säurechloride mit zwei Äquivalenten Imidazol hergestellt^{9,11)}.

α -Methylbenzolessigsäure-imidazolid (Hydratropsäure-imidazolid) (**12**): Aus 18.54 g (119 mmol) Hydratropsäurechlorid und 14.98 g (220 mmol) Imidazol erhält man nach Umkristallisieren aus Petrolether (40–60°C) 14.32 g (65%) **12** vom Schmp. 58–60°C. – IR (Film): 3140, 1715, 1380, 1235, 930 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.7 (d, *J* = 7 Hz, 3H), 4.4 (q, *J* = 7 Hz), 6.9 (s, 1H), 7.2 (s, 5H), 7.3 (s, 1H), 8.2 (s, 1H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.52, 46.25, 116.29, 126.98, 127.78, 129.36, 130.47, 136.45, 139.13, 170.29. – MS: *m/e* = 200 (14%), 132 (28), 105 (100), 77 (13), 68 (14), 28 (17).

C₁₂H₁₂N₂O (200.2) Ber. C 71.98 H 6.04 N 13.99 Gef. C 71.66 H 5.88 N 14.13

Allgemeine Vorschrift zur Synthese der β,γ -ungesättigten Ketone: Zur Lösung von 3.29 g (11 mmol) Chlortitantris(diethylamid) (**2c**)²⁰⁾ in 40 ml THF werden bei 0°C 10 mmol Allyl- bzw. *trans*-2-Butenylmagnesiumchlorid in THF getropft. Man läßt auf Raumtemp. kommen, rührt 30 min, kühlt auf –78°C und versetzt mit 10 mmol Carbonsäure-imidazolid. Es wird bei –25°C über Nacht gerührt und mit verd. Salzsäure hydrolysiert. Nach dreimaligem Ausethern der wäßrigen Phase werden die vereinigten organischen Phasen neutral gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgezogen und das Rohprodukt im Kugelrohr destilliert. Anstelle dieser in-situ-Methode kann das Titan-Agens auch erst isoliert (s. o.) und dann eingesetzt werden.

1-Phenyl-3-buten-1-on (**5**)⁵⁾: Ausb. 86% (Kugelrohrdest. bei 70°C/0.01 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.3 (d, 2H), 4.7–4.9 (m, 2H), 5.4–6.1 (m, 1H), 7.1–7.5 (m, 3H), 7.8–8.1 (m, 2H).

5-Hexen-3-on (8a)¹⁴⁾: Ausb. 46% (Kugelrohrdest. bei 70°C/11 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.8 (t, 3H), 2.2 (q, 2H), 2.9 (d, 2H), 4.6–5.0 (m, 2H), 5.4–6.1 (m, 1H).

1-(4-Chlorphenyl)-3-buten-1-on (8b): Ausb. 85% (Kugelrohrdest. bei 100°C/0.01 Torr). – IR (Film): 3060, 1675, 1580, 1390, 1320, 1215 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 3.8 (d, 2H), 5.0–5.4 (m, 2H), 5.8–6.4 (m, 1H), 7.1–7.6 (d, 2H), 7.8–8.2 (d, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 43.24, 118.81, 121.56, 128.78, 130.59, 134.74, 139.44, 196.56.

C₁₀H₉ClO (180.6) Ber. C 66.49 H 5.02 Gef. C 67.07 H 5.07

1-Undecen-4-on (8c)²¹⁾: Ausb. 89% (Kugelrohrdest. bei 100°C/0.01 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.7–1.8 (m, 13H), 2.0–2.5 (m, 2H), 3.0 (d, 2H), 4.8–5.2 (m, 2H), 5.3–6.1 (m, 1H).

2-Methyl-1-phenyl-3-buten-1-on (11a)²²⁾: Ausb. 87% (Kugelrohrdest. bei 70°C/0.01 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.1 (d, 2H), 3.6–4.1 (m, 1H), 4.6–5.1 (m, 2H), 5.3–6.0 (m, 1H), 6.9–7.3 (m, 3H), 7.7–8.0 (m, 2H).

4-Methyl-5-hexen-3-on (11b)²³⁾: Ausb. 61% (Kugelrohrdest. bei 60°C/12 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.9 (d, 3H), 1.0 (t, 3H), 2.2 (q, 2H), 3.0 (m, 1H), 4.8–5.1 (m, 2H), 5.2–5.9 (m, 1H).

1-(4-Chlorphenyl)-2-methyl-3-buten-1-on (11c): Ausb. 86% (Kugelrohrdest. bei 100°C/0.01 Torr). – IR (Film): 3080, 2980, 1680, 1590, 1400, 1230, 1090 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 1.2 (d, 3H), 4.0 (m, 1H), 4.8–5.2 (m, 2H), 5.6–6.1 (m, 1H), 7.1–7.4 (m, 2H), 7.8–8.2 (m, 2H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.85, 45.44, 116.71, 128.79, 129.89, 134.53, 137.76, 139.25, 199.74.

C₁₁H₁₁ClO (194.7) Ber. C 67.87 H 5.70 Gef. C 68.02 H 5.82

3-Methyl-1-undecen-4-on (11d): Ausb. 85% (Kugelrohrdest. bei 100°C/0.01 Torr). – IR (Film): 2930, 1720, 1450, 940 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.5–1.8 (m, 16H), 2.1–2.4 (m, 2H), 2.8–3.2 (m, 1H), 4.8–5.1 (m, 2H), 5.2–6.0 (m, 1H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.93, 15.73, 22.52, 23.67, 29.00, 29.14, 31.62, 40.67, 51.24, 116.48, 137.68, 211.40.

C₁₂H₂₂O (182.3) Ber. C 79.06 H 12.16 Gef. C 78.98 H 12.35

4-Methyl-2-phenyl-5-hexen-3-on (13): Ausb. 60% eines 1:1-Diastereomerenmischungs [isoliert durch Filtrieren durch eine kurze Kieselgelfiltersäule mit Petrolether (40–60°C)/Ether (5:1)]. – IR (Film): 3030, 2980, 1710, 1450, 1010 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.0 bzw. 1.1 (d, 3H), 1.3 bzw. 1.4 (d, 3H), 3.2–3.4 (m, 1H), 3.9–4.1 (m, 1H), 4.8–5.2 (m, 2H), 5.5–5.9 (m, 1H), 7.2 (m, 5H). C₁₃H₁₆O (188.3) Ber. C 82.94 H 8.56 Gef. C 82.83 H 8.85

Allgemeine Vorschrift zur Überführung der β,γ-ungesättigten Ketone in die konjugierte Form: Zu etwa 5 g neutralem Aluminiumoxid in 100 ml Ether gibt man 5–10 mmol des jeweiligen β,γ-ungesättigten Ketons. Nach 2 h Rühren wird filtriert, das Al₂O₃ dreimal mit Ether gewaschen, und die kombinierten etherischen Lösungen werden eingeengt. Die ¹H-NMR-Spektren der flüssigen Produkte zeigen einen quantitativen Umsatz an, wobei praktisch nur eine isomere Form des Produkts (≥ 97% E-Konfiguration) vorliegt. Lediglich bei **14** entstehen etwa 6–7% der Z-Form als Nebenprodukt. Verbindungen **14**^{17,24)}, **15**^{17,18,24)}, **16**²⁵⁾, **17**¹⁸⁾, **18**²⁶⁾, **19**²⁷⁾ und **20**²¹⁾ sind in der Literatur beschrieben.

(E)-3-Methyl-2-undecen-4-on (21): Ausb. 90%. – IR (Film): 2920, 1660, 1380, 1075 cm⁻¹. – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.7–1.5 (m, 13H), 1.5–1.9 (m, 6H), 2.3–2.7 (m, 2H), 6.5 (q, 1H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.86, 14.90, 15.55, 25.94, 30.04, 30.28, 32.60, 38.08, 137.56, 139.22, 202.88. – MS: m/e = 182 (4%), 167 (9), 127 (8), 98 (52), 83 (100), 55 (70).

C₁₂H₂₂O (182.3) Ber. C 79.06 H 12.16 Gef. C 78.82 H 12.30

(E)-4-Methyl-2-phenyl-4-hexen-3-on (22): Ausb. 90% (Kugelrohrdest. bei 100°C/0.02 Torr). – IR (Film): 3030, 2940, 1665, 1450 cm^{-1} . – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.4 (d, 3H), 1.7 (s, 3H), 1.8 (d, 3H), 4.5 (q, 1H), 6.8 (q, 1H), 7.2–7.3 (m, 5H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 11.46, 14.70, 19.62, 46.02, 126.51, 127.43, 128.66, 137.44, 137.67, 142.26, 235.94. – MS: m/e = 188 (3%), 105 (16), 83 (100), 55 (57).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}$ (188.3) Ber. C 82.94 H 8.56 Gef. C 83.02 H 8.77

- 1) Übersichten: *D. A. Shirley*, *Org. React.* **8**, 28 (1954); *M. J. Jorgenson*, ebenda **18**, 1 (1970).
- 2) ^{2a}) Mäßige Ausbeuten bei der Addition von Allylzink-Verbindungen an Nitrile: *E. E. Blaise*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1905**, 39. – ^{2b}) Allylmagnesiumchlorid liefert mit Acetanhydrid nur wenig des gewünschten Ketons: *M. S. Newman* und *W. T. Booth*, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 154 (1945). – ^{2c}) 3-Methyl-2-butenylmanganchlorid reagiert glatt mit Anhydriden unter Bildung von Ketonen: *G. Cahiez*, *A. Alexakis* und *J. F. Normant*, *Synth. Commun.* **9**, 639 (1979). – ^{2d}) Säurechloride reagieren mit Allyl-Grignard-Verbindungen in THF unter den Bedingungen von Lit.²⁸) zu Carbinolen: *B. Wenderoth*, unveröffentlichte Versuche, Univ. Marburg 1983. – ^{2e}) β,γ -Ungesättigte Carbonylverbindungen auf nicht-metallorganischem Wege: *J. L. C. Kachinski* und *R. G. Salomon*, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3235, sowie *H. M. R. Hoffmann* und *T. Tsushima*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6008 (1977); s.a. *T. Hirao*, *T. Masunaga* und *K. Hayashi*, *Tetrahedron Lett.* **24**, 399 (1983); *F. Sato*, *Y. Tanaka* und *H. Kanbara*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 1024.
- 3) ^{3a}) *R. Calas*, *J. Dunogues*, *J. P. Pillot*, *C. Biran*, *F. Piscioti* und *B. Arréguy*, *J. Organomet. Chem.* **85**, 149 (1975). – ^{3b}) Übersicht über Reaktionen von Allylsilanen: *T. H. Chan* und *I. Fleming*, *Synthesis* **1979**, 761.
- 4) ^{4a}) *M. Kosugi*, *Y. Shimizu* und *T. Migita*, *J. Organomet. Chem.* **129**, C 36 (1979). – ^{4b}) *L. S. Hegedus*, *P. M. Kendall*, *S. M. Lo* und *J. R. Sheats*, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 5448 (1975).
- 5) *M. Onaka*, *T. Goto* und *T. Mukaiyama*, *Chem. Lett.* **1979**, 1483.
- 6) *G. Rousseau* und *J. M. Conia*, *Tetrahedron Lett.* **22**, 649 (1981); *G. Rousseau* und *J. Droun*, *Tetrahedron* **39**, 2307 (1983).
- 7) *M. T. Reetz*, *R. Steinbach*, *J. Westermann* und *R. Peter*, *Angew. Chem.* **92**, 1044 (1980); *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.* **19**, 1011 (1980); *M. T. Reetz*, *R. Steinbach*, *B. Wenderoth* und *J. Westermann*, *Chem. Ind.* **1981**, 541; Übersichten über Organotitan-Agenzien: *M. T. Reetz*, *Top. Curr. Chem.* **106**, 1 (1982); *B. Weidmann* und *D. Seebach*, *Angew. Chem.* **95**, 12 (1983); *Angew. Chem.*, *Int. Ed. Engl.* **22**, 31 (1983).
- 8) *B. Wenderoth*, Dissertation, Univ. Marburg 1983.
- 9) *H. A. Staab*, *M. Lücking* und *F. H. Dürr*, *Chem. Ber.* **95**, 1275 (1962); *H. A. Staab*, ebenda **89**, 1927 (1956).
- 10) *H. J. Neese* und *H. Bürger*, *J. Organomet. Chem.* **32**, 213 (1971).
- 11) *H. A. Staab* und *E. Jost*, *Liebigs Ann. Chem.* **655**, 90 (1962).
- 12) Chromatographie über Florisil führt in bestimmten Fällen nicht zu dieser Isomerisierung^{4b}).
- 13) *H. O. House*, *Modern Synthetic Reactions*, S. 504ff., *W. A. Benjamin, Inc.*, Menlo Park 1972.
- 14) *Y. Mialke* und *R. Vessiere*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 4181.
- 15) 3-Acylcycloalkene gehen mit Al_2O_3 in die konjugierte Form über: *T. Hudlicky* und *T. Srnak*, *Tetrahedron Lett.* **22**, 3351 (1981).
- 16) *W. S. Wadsworth*, *Org. React.* **25**, 73 (1977).
- 17) *G. Combant* und *L. Giral*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 3715.
- 18) *J. Elguero* und *C. Arzin*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1973**, 3401; dort weitere Lit.
- 19) *R. Askani*, *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. 5/1b, 4. Aufl., S. 44ff., Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1972.
- 20) *M. T. Reetz*, *R. Urz* und *T. Schuster*, *Synthesis* **1983**, 540.
- 21) *T. Fujita*, *S. Watanabe*, *K. Suga*, *T. Inaba* und *T. Takagawa*, *J. Appl. Chem. Biotechnol.* **1978**, 882.
- 22) *J. Slutzku* und *H. Kwart*, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 8678 (1973).
- 23) *M. Andrac*, *Ann. Chim.* **9**, 287 (1964).
- 24) *P. Froyen*, *Phosphorus* **1972**, 101.
- 25) *C. R. Hauser*, *W. J. Humphlett* und *M. J. Weiss*, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 1267 (1930).
- 26) *Y. Nakada*, *S. Muramatsu*, *M. Asai*, *S. Ohno* und *Y. Yura*, *Agric. Biol. Chem.* **1978**, 1357.
- 27) *G. Dana*, *S. L. Thi Thuan* und *J. Gharbi-Benarous*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1974**, 2089.
- 28) *F. Sato*, *M. Inoue*, *K. Ogura* und *M. Sato*, *Tetrahedron Lett.* **20**, 4304 (1979).