

Kumulierte Ylide, XVII¹⁾

Synthese von cyclischen Verbindungen aus Triphenyl[(phenylimino)ethenyliden]phosphoran und Oxocarbonsäuren – Eine neue Anellierungsmethodik²⁾

Hans Jürgen Bestmann*, Gerold Schade, Harry Lütke und Thomas Mönius

Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg,
Henkestr. 42, D-8520 Erlangen

Eingegangen am 2. Juli 1984

Durch entropisch unterstützte intramolekulare Wittig-Reaktion entstehen bei der Umsetzung von α -Ketocarbonsäuren **23** mit Triphenyl[(phenylimino)ethenyliden]phosphoran (**1**) *N*-Phenylmaleinsäureimide **26** und -imide **29**. Die Verbindungen **26** lassen sich mit katalytischen Mengen Natriumazid in **29** umlagern. – Aus γ -Ketosäuren **30** lassen sich über die 3,6-Dioxo-2-(triphenylphosphoranyliden)alkanilanilide **33** 3-substituierte 2-Cyclopenten-1-one **37** gewinnen. Analog entstehen aus δ -Ketosäuren **46** 3-substituierte 2-Cyclohexen-1-one **49**. *o*-Acylbenzoesäuren **38** lassen sich für R = H mit **1** in das Benzazepindion-Derivat **44** und für R \neq H in 3-substituierte 1-Oxo-1*H*-inden-2-carboxanilide **45** überführen. – Ausgehend von Oxocarbonsäuren, die ihre Carbonylfunktion in einem Ring tragen, lassen sich in einfacher Weise 5- und 6-Ringe anellieren.

Cumulated Ylides, XVII¹⁾

Synthesis of Cyclic Compounds from Triphenyl[(phenylimino)ethenylidene]phosphorane and Oxocarboxylic Acids – A Novel Method for Anellation²⁾

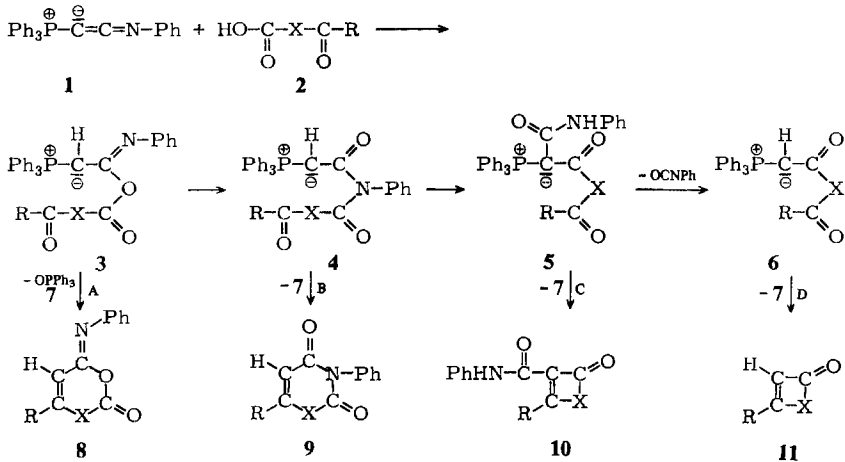
By entropically supported intramolecular Wittig reaction from α -keto carboxylic acids **23** with triphenyl[(phenylimino)ethenylidene]phosphorane (**1**) *N*-phenylmaleinsäureimides **26** and -imides **29** are formed. The compounds **26** can be rearranged into **29** with a catalytic amount of sodium azide. – From γ -keto carboxylic acids **30** 3-substituted 2-cyclopenten-1-ones **37** can be derived *via* the 3,6-dioxo-2-(triphenylphosphoranylidene)alkanilanilides **33**. Analogously, 3-substituted 2-cyclohexen-1-ones **49** are formed from δ -keto carboxylic acids **46**. *o*-Acylbenzoic acids **38**, in the case R = H, are converted with **1** into the benzazepinedione derivative **44**, and in the case R \neq H into 3-substituted 1-oxo-1*H*-indene-2-carboxanilides **45**. – Starting from oxo carboxylic acids, possessing the carbonyl function in a ring, five- and six-membered rings can be anellated in a simple way.

A. Allgemeine Cyclisierungsmöglichkeiten

Die in der voranstehenden Mitteilung¹⁾ beschriebene Reaktion von Carbonsäuren mit Triphenyl[(phenylimino)ethenyliden]phosphoran (**1**) sollte bei ihrer Anwendung auf Oxocarbonsäuren der allgemeinen Formel **2** zu Ringschlußreaktionen unter intramolekularer Wittig-Reaktion Anlaß geben.

Die Primärprodukte der Umsetzung zwischen **1** und **2** sind die normalerweise nicht faßbaren *O*-Acyl-imidate **3**. Prinzipiell ist auf dieser Stufe eine intramolekulare Wittig-Reaktion zu einem

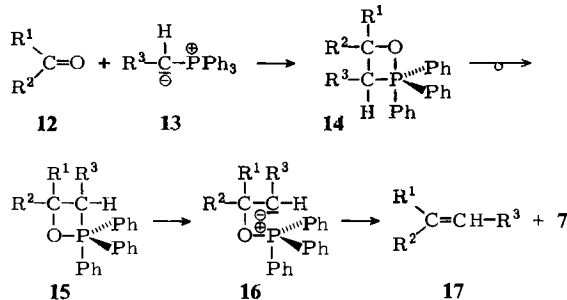
Dicarbonsäure-phenylisomid **8** möglich (Weg A). In Konkurrenz dazu tritt die $O \rightarrow N$ -Acylgruppenwanderung zu N -Acylaniliden **4** ein, die nunmehr zu Dicarbonsäure-phenylimiden **9** cyclisieren können (Weg B). Alternativ ist ausgehend von **4** die zweite Acylgruppenwanderung vom Stickstoff an das ylidische Kohlenstoffatom unter Bildung von **5** möglich, von wo die Phosphanoxid-Abspaltung zu Cycloalkanon-carboxaniliden **10** führt (Weg C). Auch hier gibt es eine Ausweichreaktion. Unter Abspaltung von Phenylisocyanat können die Phosphorane **5** in die Oxoacylylide **6** übergehen, deren Cyclisierung die Cycloalkanone **11** liefert.



Bei den Verbindungen **3**–**6** handelt es sich um stabilisierte Ylide, die im allgemeinen zwar Wittig-Reaktionen mit Aldehyden, aber nicht mit Ketonen eingehen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß diese Regeln für die intramolekulare Carbonyl-Olefinierung offensichtlich nicht gelten^{3–7}.

B. Intramolekulare Wittig-Reaktion stabilisierter Ylide

Der Primärschritt der Wittig-Reaktion kann als eine [2 + 2]-Cycloaddition zwischen der Carbonylverbindung **12** und dem Ylid **13** aufgefaßt werden, wobei nach den Regeln über den Ein- und Austritt von Nucleophilen beim wechselseitigen Übergang vom tetra- zum pentakoordinierten Phosphor⁸ ein Oxaphosphetan **14** mit apikaler Position des Sauerstoffs entsteht.

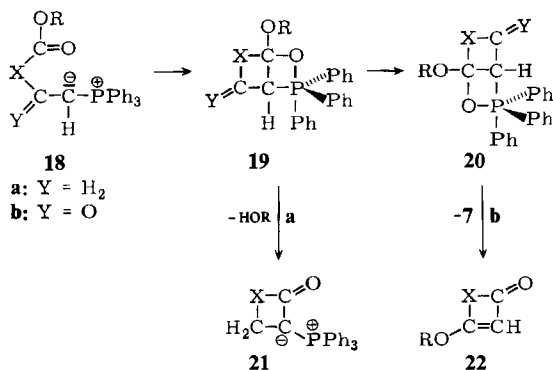


Im Verlauf der weiteren Reaktion erfolgt eine Pseudorotation zur trigonal-bipyramidalen Struktur **15**, in der die nunmehr apikale C–P-Bindung des ehemaligen Ylids gebrochen wird. Das so gebildete Betain **16** zerfällt in das Olefin **17** und Triphenylphosphanoxid (**7**)⁹. Der Mechanis-

mus der die Gesamtreaktion einleitenden Cycloaddition ist noch nicht einwandfrei geklärt^{9,10}. Bei Verwendung von stark basischen Yliden ($R^3 = \text{Alkyl bzw. H}$) ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt offensichtlich die Pseudorotation von **14** nach **15**^{9,10}, während diese Rolle im Falle der stabilisierten Ylide **13** ($R^3 = \text{COR}$) die Cycloaddition $\mathbf{12} + \mathbf{13} \rightarrow \mathbf{14}$ übernimmt¹¹). Die Aktivierungsentropien sind stark negativ (um $-40 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Für intramolekulare Wittig-Reaktionen liegen keine kinetischen Daten vor. Für stabilisierte Ylide sollte die Situation stark der der intramolekularen [4 + 2]- und [3 + 2]-Cycloaddition gleichen¹²), wo auch der geschwindigkeitsbestimmende Schritt eine intramolekulare Assoziation zu einem hoch geordneten Übergangszustand darstellt. Beim Wechsel von einer inter- zu einer intramolekularen „Assoziationsreaktion“ sollte die Entropieabnahme auf dem Weg zum Übergangszustand geringer werden (keine Änderung der Teilchenzahl, größere Wahrscheinlichkeit des Aufeinandertreffens der reagierenden Gruppen). Diese „Entropieunterstützung“ führt dazu, daß bei intramolekularen Diels-Alder-Reaktionen die negative Aktivierungsentropie um ca. $20 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$ positiver liegt als für die intermolekulare Cycloaddition (ca. $30 - 40 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$). Dadurch wird die freie Aktivierungsenergie um $5 - 7 \text{ kcal/mol}$ abgesenkt^{12a}).

Man darf annehmen, daß ähnliche Verhältnisse beim Übergang von der inter- zur intramolekularen [2 + 2]-Cycloaddition im geschwindigkeitsbestimmenden Primärschritt der Wittig-Reaktion stabilisierter Ylide vorliegen. Diese „Entropieunterstützung“ führt dazu, daß die Carbonylolefinierung zwischen Acylyliden und Ketonen, die intermolekular nicht ablaufen, intramolekular stattfinden können. Diese „entropische Hilfestellung“^{12a}) geht sogar soweit, daß Wittig-Reaktionen am Estercarbonyl möglich werden^{2,4c,5,13}), die intermolekular mit wenigen Ausnahmen¹⁴) nicht durchführbar sind.

House und Babad beschreiben¹⁵), daß die intramolekulare Reaktion von nicht stabilisierten Phosphoranen **18a** mit der Estergruppe zu cyclischen Acylyliden **21** führt¹⁶).



Dieser Unterschied zur Umsetzung mit stabilisierten Yliden **18b**, die die intramolekulare Carbonyl-Olefinierung am Estercarbonyl unter Bildung der Enoether **22** von cyclischen 1,3-Dicarbonylverbindungen eingehen, läßt sich auf der Basis des oben diskutierten Mechanismus der Wittig-Reaktion folgendermaßen deuten: Sowohl aus **18a** als auch **18b** entsteht primär ein Oxa-phosphetan **19**. Die für die Olefinbildung notwendige Pseudorotation zu **20** erfordert für **19a** eine höhere Aktivierungsenergie als die Alkoholabspaltung zu **21**.

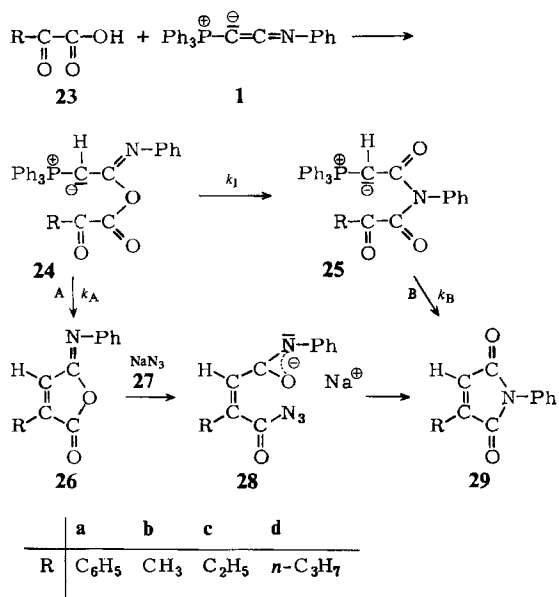
Im Falle von **19b** befindet sich in β -Stellung zum Phosphor in äquatorialer Position eine Carbonylgruppe, die die Apicophilie der C–P-Bindung stark erhöht und damit die Aktivierungsenergie der Pseudorotation stark herabsetzt. Die Geschwindigkeit des Übergangs $\mathbf{19} \rightarrow \mathbf{20}$ ist jetzt größer als die Alkoholabspaltung zu **21**. Die für die Bildung von **22** notwendigen Prozesse

15 → 16 → 17 haben wegen ihrer hohen Geschwindigkeit keinen Einfluß auf den Ablauf des Reaktionsgeschehens.

Aufgrund dieser Überlegungen kann man erwarten, daß prinzipiell intramolekulare Wittig-Reaktionen bei der Umsetzung von 1 und 2 von den Stufen 3, 4, 5 und 6 auch dann möglich sind, wenn R ≠ H ist. Über die Ergebnisse unserer diesbezüglichen Untersuchungen wird im folgenden berichtet.

C. *N*-Phenylmaleinisoimide und -imide aus α -Ketosäuren und 1

α -Ketosäuren 23 liefern bei der Umsetzung mit 1 entweder 2-substituierte *N*-Phenylmaleinisoimide 26 oder *N*-Phenylmaleinimide 29, d. h. die intramolekulare Wittig-Reaktion kann, wie Tab. 1 zeigt, in Abhängigkeit von den Substituenten R sowohl aus dem im allgemeinen nicht nachweisbaren Primärprodukt 24¹⁾ nach Weg A oder nach der O → *N*-Acylwanderung aus dem *N*-Acylanilid 25 nach Weg B stattfinden. Die Phosphorane 24 und 25 sind nicht isolierbar, d. h. die Cyclisierung erfolgt sehr rasch.



Die Strukturzuordnung für 26 bzw. 29 kann aufgrund der IR-Spektren erfolgen¹⁷⁾. Die Isoimide 26 zeigen zwei charakteristische Banden bei 1780 und 1670 cm⁻¹ für die C=O- bzw. C=N-Valenzschwingung. Die Maleinimide 29 geben Anlaß zu nur einer sehr intensiven Bande bei 1710 cm⁻¹, die der antisymmetrischen Kopplungsschwingung der beiden C=O-Gruppen zugeordnet werden kann. Die symmetrische Kopplungsschwingung erscheint, wenn überhaupt, nur sehr schwach bei 1775 cm⁻¹.

Ein weiterer charakteristischer Unterschied zwischen 26 und 29 liegt in der chemischen Verschiebung der Vinylprotonen, die bei 29 etwa $\delta = 6.45 - 6.9$ beträgt und bei 26 stets größer als 7 ist, wie dies aus einem Vergleich der unsubstituierten Verbindungen 26 und 29 (R = H) hervorgeht¹⁸⁾. In Tab. 1 sind die Ergebnisse unserer Untersuchungen zusammengefaßt.

Da bei der Umsetzung von **23** mit **1** die Cyclisierung sowohl nach Weg A als auch nach Weg B erfolgen kann, muß man die Schlußfolgerung ziehen, daß die Geschwindigkeitskonstanten k_A der Cyclisierung A und k_1 der $O \rightarrow N$ -Acylgruppenwanderung von der gleichen Größenordnung sind, d. h. geringe sterische und elektronische Einflüsse von R können die Konkurrenz ausschlaggebend beeinflussen. Dabei darf man annehmen, daß sich dieser Einfluß hauptsächlich auf die zu R benachbarte Carbonylgruppe auswirkt. Wie aus Tab. 1 hervorgeht, ist für elektronenanziehende (C_6H_5) und sterisch wenig anspruchsvolle Reste (CH_3) k_A größer als k_1 . Man erhält die Isoimide **26**. Bei sterisch anspruchsvolleren Resten wird offensichtlich k_1 größer als k_A , d. h. die Acylgruppenwanderung läuft der Ringschlußreaktion den Rang ab. Die Cyclisierung erfolgt nach Weg B zu den *N*-Phenylimiden **29**.

Tab. 1. Malein-phenylisoimide **26** und Malein-phenylimide **29** aus α -Ketosäuren **23** und **1**. **29** durch Umlagerung von **26** mit katalytischen Mengen NaN_3

| R | a C_6H_5 | b CH_3 | c C_2H_5 | d $n-C_3H_7$ |
|--|-----------------------|---------------------|------------------|--------------|
| Produkt | 26a | 26b | 29c | 29d |
| Weg | A | A | B | B |
| Ausb. 26 bzw. 29 (%) | 69 | 42 | 50 | 49 |
| Schmp. 26 ($^{\circ}C$) | 128 | 106 | | |
| IR (C=O, C=N) von 26 (cm^{-1}) | 1780/ 1655 | 1780/ 1676 | | |
| 1H -NMR 26 (δ HC=) | 7.2–8.0 ^{a)} | 7.07 | | |
| Schmp. 29 ($^{\circ}C$) | 117 ^{b, c)} | 97 ^{b, d)} | 95 ^{e)} | 68 |
| IR (C=O) von 29 (cm^{-1}) | 1710 ^{b)} | 1710 ^{b)} | 1715 | 1710 |
| 1H -NMR 29 (δ HC=) | 6.87 ^{b)} | 6.56 ^{b)} | 6.49 | 6.50 |

a) Zusammen mit den Signalen der aromatischen H. Kein Signal zwischen $\delta = 6.45$ und 6.9 . –

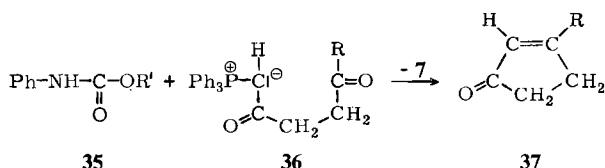
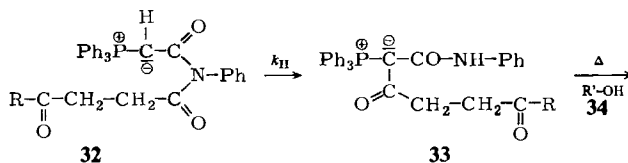
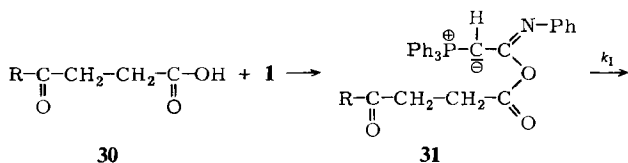
b) Nach Umlagerung von **26** mit katalytischen Mengen NaN_3 in Methanol. – c) Schmp. Lit.²⁰⁾ $117^{\circ}C$. – d) Schmp. Lit.¹⁹⁾ $98^{\circ}C$. – e) Schmp. Lit.²¹⁾ $95^{\circ}C$.

Wir haben gefunden, daß man die Verbindungen **26** mit katalytischen Mengen Natriumazid in Methanol in wenigen Minuten quantitativ zu **29** umlagern kann, wobei von uns das Durchlaufen einer offenkettigen Zwischenstufe **28** angenommen wird. Damit eröffnet sich eine allgemeine Methode zur Darstellung substituierter *N*-Phenylmaleinimide **29** aus α -Ketosäuren **23** und **1**, unabhängig davon, ob die Cyclisierung nach Weg A oder Weg B erfolgt.

D. Cyclopentenone aus γ -Ketosäuren und **1**

Bei der Umsetzung von γ -Ketosäuren **30** mit **1** sind die ersten primär nachweisbaren Produkte die *N*-Acylanilide **32**. Auf ihre Isolierung wurde jedoch wegen der schlechten Kristallisierbarkeit verzichtet. Setzt man **30** und **1** in Essigester zunächst bei Raumtemperatur und dann unter Rückflußtemperatur um, so kristallisieren beim Abkühlen die durch $N \rightarrow C$ -Acylverschiebung aus **32** entstandenen Phosphorane **33** aus.

Erhitzt man die Verbindungen **33** in Toluol, so spaltet sich in einer Gleichgewichtsreaktion Phenylisocyanat ab²⁾, das durch Zugabe eines Alkohols **34** als Urethan **35** abgefangen wird. Weiterhin entsteht ein Oxoacylylid **36**, das unter den Reaktionsbedingungen sofort die intramolekulare Wittig-Reaktion unter Bildung von 3-substituierten 2-Cyclopenten-1-onen **37** eingeht, d. h. die Cyclisierung verläuft nach Weg D.



| | a | b | c | d |
|---|-------------------------------|---------------------------------|-------------------------------|--|
| R | C ₂ H ₅ | n-C ₄ H ₉ | C ₆ H ₅ | 4-CH ₃ OC ₆ H ₄ |

Tab. 2. 3,6-Dioxo-2-(triphenylphosphoranylid)alkanamide **33** aus γ -Ketosäuren **30** und **1**, 3-Substituierte 2-Cyclopenten-1-one **37** durch Thermolyse von **33**

| R | Ausb. 33 (%) | Schmp. (Zers.) von 33 (°C) | Ausb. 37 (%) | Sdp. von 37 (°C/Torr) |
|--|---------------------|-----------------------------------|---------------------|-----------------------------------|
| a C ₂ H ₅ | 71 | 166 | 87 | 35/0.05 ^{a)} |
| b n-C ₄ H ₉ | 63 | 160 | 84 | 50/0.05 ^{b)} |
| c C ₆ H ₅ | 64 | 167 | 78 | 83 (Schmp., subl.) ^{c)} |
| d p-CH ₃ OC ₆ H ₄ | d) | d) | 61 ^{e)} | 141 (Schmp., subl.) ^{f)} |

a) Lit.²²⁾ Sdp. 87°C/20 Torr. – b) Sdp. Lit.²³⁾ 50°C/0.05 Torr. – c) Lit.²⁴⁾ Schmp. 83–84°C. – d) **33d** wurde nicht isoliert, sondern sofort thermolysiert. – e) Bezogen auf eingesetzte γ -Ketosäure **30e**. – f) Lit.²⁵⁾ Schmp. 140–141°C.

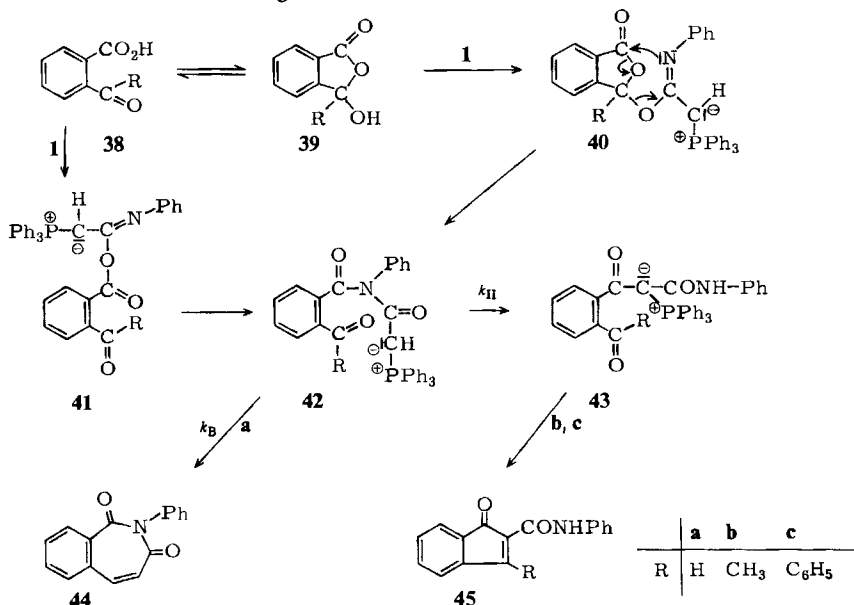
In keinem Fall wurden Produkte gefunden, die nach den Wegen A, B oder C zustande gekommen wären. Nach A und B müßten 7-Ringe gebildet werden, bei denen die „Entropieunterstützung“ offensichtlich nicht ausreicht, um die Aktivierungsenergie für den Primärschritt der Wittig-Reaktion genügend zu senken. Daher ist k_I , k_{II} größer als k_A , k_B , und man isoliert die Phosphorane **33**. Eine Cyclisierung von **33** nach Weg C wird offensichtlich deshalb nicht beobachtet, weil die relativ positive Aktivierungsenergie der 5-Ring-Bildung nicht ausreicht, um die sehr hohe Aktivierungsenergie der [2 + 2]-Cycloaddition zwischen einer Carbonylgruppe und einem zweifach stabilisierten Ylid überzukompensieren. In der Hitze verläuft die Isocyanatabspaltung schneller als die Cycloaddition. Ausgehend von **36** kommen die entropischen Effekte wegen der

gegenüber **33** erhöhten Reaktivität der Ylidfunktion wieder voll zum Zuge. Prinzipiell wäre die Zugabe eines Alkohols nicht notwendig, da durch den Ringschluß das Acyl-ylid ständig aus dem Gleichgewicht entfernt wird. Die Sekundärprodukte des Phenylisocyanats stören jedoch die Aufarbeitung erheblich, so daß die Zugabe von **34** die Ausbeute verbessert. Als Alkohol hat sich unter anderem auch Pentaerythrit bewährt.

Tab. 2 zeigt, daß die neue Aufbaumethode für 3-substituierte Cyclopentenone **37** aus γ -Ketosäuren und **1** sowohl für aromatische als auch aliphatische Reste R anwendbar ist.

E. Reaktion von **1** mit *o*-Acylbenzoesäuren

o-Acylbenzoesäuren **38** sind als γ -Ketosäuren aufzufassen, in die eine starre Gruppe eingebaut ist, die die „entropische Unterstützung“ der Ringschlußreaktion verstärken sollte. Dies geht schon daraus hervor, daß die freien Carbonsäuren **38** im Gleichgewicht mit der Lactolform **39** vorliegen²⁶⁾.



Die Reaktion mit **1** kann sowohl aus **38** als aus **39** heraus erfolgen. Im ersteren Fall entsteht **41** und im zweiten **40**²⁷⁾. Beide Verbindungen können sich in **42** umlagern, das jedoch nicht isoliert wird.

Für R = H erfolgt auf dieser Stufe nach Weg B der Ringschluß zu 2-Phenyl-1*H*-2-benzazepin-1,3(2*H*)-dion (**44**) (Ausb. 51%), dessen Struktur aus den spektroskopischen Daten hervorgeht. Im Carbonylbereich zeigen sich zwei Banden bei 1660 und 1620 cm⁻¹, die das Vorliegen der Imidstruktur anzeigen. Für das entsprechende Isoimid wäre eine Absorption bei 1750 cm⁻¹ zu erwarten²⁸⁾. Im ¹H-NMR-Spektrum von **44** erscheinen bei $\delta = 6.46$ und 6.68 zwei Signale, die den rechten Teil eines AB-Systems darstellen (die linke Seite ist von den Signalen der aromatischen Protonen über-

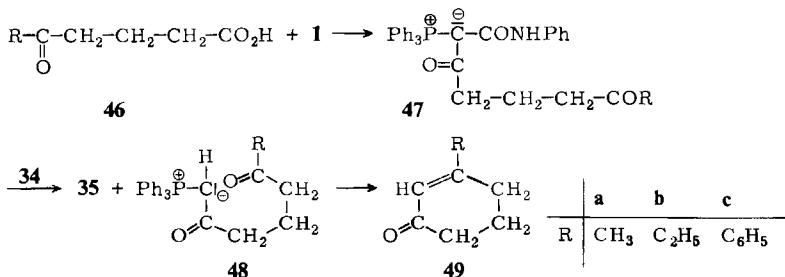
deckt). Die Kopplungskonstante ist mit $J = 13$ Hz derjenigen der Stammverbindung (H statt Ph), die mit $J = 12.5$ Hz angegeben wird²⁹⁾, sehr ähnlich. Diese Befunde werden durch das ¹³C-NMR-Spektrum bestätigt. Im Carbonylbereich findet man zwei Signale bei $\delta = 167.58$ und 165.45 , wie sie für Amidcarbonylgruppen typisch sind. Die Amidgruppen cyclischer Isoimide absorbieren bei höherem Feld ($\delta = 150 - 160$)^{18b)}.

Für R = CH₃ und C₆H₅ (Beispiele **b** und **c**) erfolgt der Ringschluß nach Weg C, d. h. im Anschluß an die Umlagerung **42** → **43**, das ebenfalls nicht isoliert wurde. Die tieffarbigem 3-substituierten 1-Oxo-1*H*-inden-2-carboxanilide **45 b, c** bilden sich in über 90proz. Ausbeute. Das H-Atom am Stickstoff in **45** gibt sich sowohl im IR- als auch im ¹H-NMR-Spektrum zu erkennen. Im ¹³C-NMR-Spektrum findet man zwei Carbonylkohlenstoff-Signale bei $\delta = 196.60$ (CO-Keton) und 171.88 (CO-Amid).

Die Cyclisierungsergebnisse spiegeln den erhöhten Entropieeffekt, der durch den *o*-Substituenten am Benzolring gegeben ist, wider. Die größere Elektrophilie der Aldehydgruppe läßt den Ringschluß schon von der Stufe **42** aus erfolgen, da k_B größer als k_{II} ist. Für R = CH₃ und C₆H₅ drehen sich die Verhältnisse um. Die nunmehr verminderte Reaktivität der Carbonylgruppe bewirkt, daß k_{II} größer als k_B wird. Die erhöhte „Entropieunterstützung“ durch den Effekt der starren Gruppe zeigt sich deutlich in der Tatsache, daß trotz der verminderten Nucleophilie der Ylidfunktion in **43** die intramolekulare Wittig-Reaktion abläuft, die bei analogen „freibeweglichen“ Phosphoranen **33** nicht zum Zuge kommt.

F. 3-Substituierte Cyclohexenone aus δ -Ketosäuren und **1**

Die nach *Stetter*³⁰⁾ leicht zugänglichen δ -Ketosäuren **46** reagieren mit **1** unter zweimaliger Acylgruppenwanderung zu den stabilen Yliden **47**. Sie spalten beim Erhitzen in Toluol Phenylisocyanat ab, das wiederum mit einem Alkohol abgefangen wird. Die



Tab. 3. 3,7-Dioxo-2-(triphenylphosphoranylidene)alkanamide **47** aus δ -Ketosäuren **46** und **1** sowie 3-substituierte 2-Cyclohexen-1-one **49** durch Thermolyse von **47**

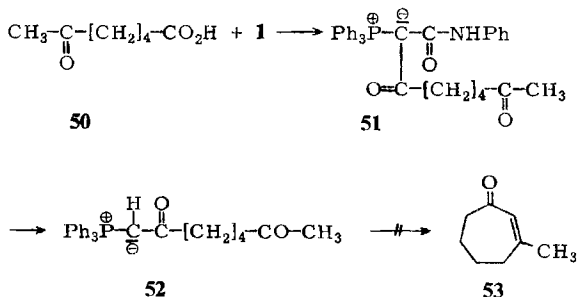
| R | Ausb. 47 (%) | Schmp. (Zers.) von 47 (°C) | Ausb. 49 (%) | Sdp. von 49 (°C/Torr) |
|--|---------------------|-----------------------------------|---------------------|------------------------------|
| a CH ₃ | 79.1 | 159 | 76.9 | 78/12 ^{a)} |
| b C ₂ H ₅ | 78.4 | 161 | 83.1 | 42/0.01 ^{b)} |
| c C ₆ H ₅ | 93.2 | 144 | 80.3 | 65/0.01 ^{c)} |

a) Lit.³¹⁾ Sdp. 199–200°C. – b) Lit.³²⁾ Sdp. 83°C/8 Torr. – c) Lit.³³⁾ Sdp. 172–173°C/12 Torr.

Oxaacylylide **48** cyclisieren sofort zu den 3-substituierten Cyclohexenonen **49**. Die Verhältnisse gleichen also denen der Umsetzung von **1** mit γ -Ketosäuren. Tab. 3 zeigt drei Beispiele.

G. Reaktion von 6-Oxoheptansäure mit 1

6-Oxoheptansäure (**50**) setzt sich mit **1** zu dem Ylid **51** um. Bei dessen Thermolyse in Gegenwart eines Alkohols bildet sich das stabile Oxoacylylid **52**, das nicht zu 3-Methyl-2-cyclohepten-1-on (**53**) zu cyclisieren war. Demnach scheint die „Entropiebegünstigung“ der 7-Ring-Bildung zu gering zu sein, um die Aktivierungsenergie der Wittig-Reaktion stabilisierter Ylide mit Ketogruppen überwinden zu können.



H. Anellierungen

Ketocarbonsäuren, deren Carbonylfunktion sich in einem Ring befindet, sollten durch die besprochene Reaktionsfolge in anellierte Ringsysteme zu überführen sein.

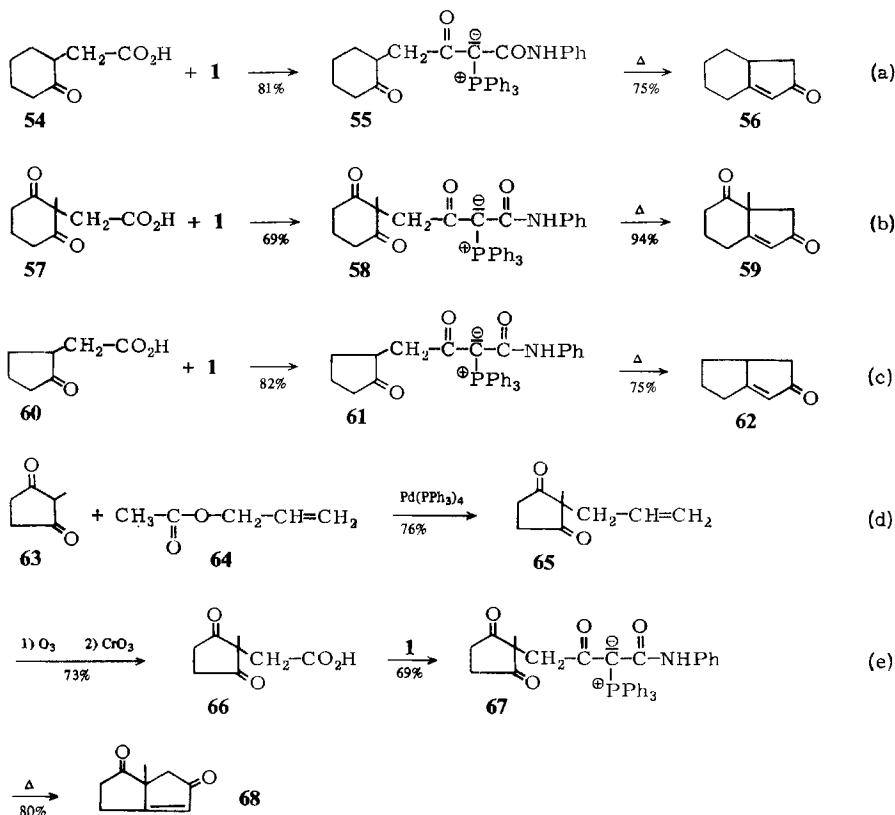
a) 5-Ring-Anellierungen

Das Formelschema zeigt die von uns durchgeführten 5-Ring-Anellierungen. In allen Fällen haben wir die nach der zweiten Acylverschiebung gebildeten 3,6-Dioxo(triphenylphosphoranyliden)alkanilide **55**, **58**, **61** und **67** isoliert. Bei deren Thermolyse in siedendem Toluol in Gegenwart von Alkoholen tritt der Ringschluß unter Anellierung des 5-Ringes glatt ein. In den Formelbildern sind die intermediär gebildeten Oxoacylylide fortgelassen.

Die Reaktionsfolge (a) zeigt, daß bei der Umsetzung von (2-Oxocyclohexyl)essigsäure (**54**)³⁴ mit **1** zunächst **55** gebildet wird, bei dessen Thermolyse das bekannte³⁵ Hexahydro-2*H*-inden-2-on **56** entsteht.

Unter (b) ist aufgeführt, wie man nunmehr auf einfache Weise ausgehend von (1-Methyl-2,6-dioxocyclohexyl)essigsäure (**57**) über **58**, das erstmalig von *Dauben* und *Hart* dargestellte 1,5,6,7a-Tetrahydro-7a-methyl-2*H*-inden-2,7(4*H*)-dion (**59**)^{36,6)} synthetisieren kann.

4,5,6,6a-Tetrahydro-2(1*H*)-pentalenon (**62**) war bis zum Zeitpunkt unserer vorläufigen Mitteilung trotz verschiedener Syntheserversuche³⁷⁾ nicht bekannt. Es läßt sich, wie unter (c) skizziert, ohne Schwierigkeiten ausgehend von (2-Oxocyclopentyl)essigsäure (**60**)³⁴⁾ über **61** aufbauen. Inzwischen wurden zwei weitere Synthesen bekannt³⁸⁾.

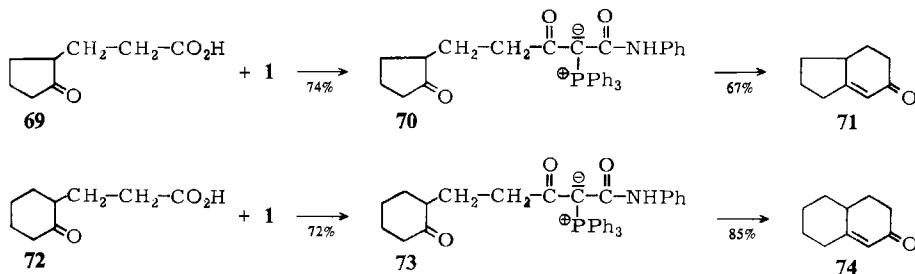


2,3,6,6a-Tetrahydro-6a-methyl-1,5-pentalen-2-one (**68**) kann als 5-Ringanaloges des Miescher-Wieland-Ketons angesehen werden. *Trost* und *Curran* stellten es kürzlich erstmalig durch intramolekulare Wittig-Reaktion her, wobei das entsprechende Acyl-ylid aus einem Bromketon mit Triphenylphosphan gewonnen wurde⁷⁾. Wir kamen auf dem Weg (d) zum gleichen Molekül. **63** wurde zunächst durch Palladium-katalysierte Allylierung^{7,39)} mit Allylacetat in Gegenwart von Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0) zu **65** umgesetzt. Dessen Ozonolyse mit anschließender oxidativer Aufarbeitung liefert (1-Methyl-2,5-dioxocyclopentyl)essigsäure (**66**), die damit leicht zugänglich wird. Durch Umsetzung von **66** mit **1** kommt man zu **67**, bei dessen Thermolyse in siedendem Toluol in Gegenwart von Pentaerythrit **68** entsteht.

Die aufgeführten Beispiele zeigen, daß diese neue Methode zur Anellierung eines 5-Ringes in seiner Einfachheit und Breite der Anwendungsmöglichkeit einer Reihe anderer Methoden überlegen ist.

b) 6-Ring-Anellierung

Auch die Anellierung von 6-Ringen verläuft glatt. Aus 3-(2-Oxocyclopentyl)propionsäure (**69**)⁴⁰⁾ entsteht mit **1** das Phosphoran **70**, das bei der Thermolyse in siedendem Toluol das bekannte Anellierungsprodukt **71**⁴⁰⁾ liefert.



Analog erhält man ausgehend von 3-(2-Oxocyclohexyl)propionsäure (**72**)⁴⁰ über **73** **4,4a,5,6,7,8-Hexahydro-2(3H)-naphthalinon (74)**⁴⁰.

Die Verbindung **74** entsteht ohne jegliche Isomerisierungsprodukte, während bei **71** zu 1.2% ein Isomeres (vermutlich mit zentraler Doppelbindung) gebildet wird. Damit ist diese 6-Ring-Anellierung bezüglich der Selektivität der Einführung der Doppelbindung der Robinson-Anellierung überlegen, die stets von störenden Doppelbindungsisomerisierungen begleitet ist⁴¹). Weiterhin treten bei dem aufgezeigten neuen Anellierungsverfahren keine Nebenprodukte auf, die durch Retro-Aldolkondensation²³) gebildet werden.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Fonds der Chemischen Industrie* und den *Farbwerken Hoechst* für die Unterstützung unserer Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Spektralphotometer Acculab 3, Fa. Beckman. – Kernresonanzspektren: ¹H-NMR: Spektrometer JNM-C-60 HL und JNM-PMX 60, Fa. Jeol. PFT-Spektren: Spektrometer JNM-PS-100, Fa. Jeol (¹³C{¹H}-, 100-MHz-¹H-Spektren). Wenn nicht anders angegeben, CDCl₃ als Lösungsmittel und Tetramethylsilan (TMS) interner Standard. – Massenspektren: Spektrometer MAT CH-4 B (EFO-4 B-Quelle, Direkteinlaß), MAT 311 A (EI-Quelle, Direkteinlaß), Fa. Varian MAT. – Elementaranalysen: Verbrennungsautomat C-H-N-Mikromonar, Fa. Heraeus.

Maleinisoimide 26 und -imide 29 aus 1 und 2-Oxosäuren 23; allgemeine Vorschrift: 2.00 g (5.30 mmol) Phosphacumulenylium **1** werden in 100 ml wasserfreiem Essigester bei 0°C suspendiert und 5.30 mmol der entsprechenden frisch destillierten Oxosäure **23**, gelöst in 20 ml Ester, schnell zugeetzt. Die entstehende klare orangerote Lösung läßt man noch über Nacht stehen. Man zieht das Lösungsmittel ab und kocht den Rückstand mit wasserfreiem Ether 3 h aus, wobei der Bodensatz öfters zu zerkleinern ist. Die Etherlösung wird abfiltriert, eingeengt und über eine Säule chromatographiert (Kieselgel 60, Laufmittel Ether). Man fängt die vorderste, gelbliche Fraktion auf. Nach deren Einengen kristallisieren die Produkte beim Kühlen aus. Sie sind bereits sehr rein; falls nötig, kann nochmals aus Ether umkristallisiert werden. Schmp., Ausb., ¹H-NMR- und IR-Daten vgl. Tab. 1.

3-Phenyl-5-(phenylimino)-2(5H)-furanon (= N,2-Diphenylmaleinisoimid) (26a): Aus Phenylglyoxylsäure (**23a**): Gelbe Nadeln. – ¹H-NMR: δ = 7.2–7.6 (m; 9H, Aromaten-H, 4-H), 8.0 (mc; 2H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR: δ = 166.54 (s; C=O), 149.25 (s; C=N).

C₁₆H₁₁NO₂ (249.2) Ber. C 77.10 H 4.45 N 5.62

Gef. C 76.96 H 4.20 N 5.44 Molmasse 249 (MS)

3-Methyl-5-(phenylimino)-2(5H)-furanon (= *2-Methyl-N-phenylmaleinisoimid*) (**26b**): Aus Brenztraubensäure (**23b**): Blaßgelbliche Nadeln. – ¹H-NMR: δ = 2.16 (d, J = 1.5 Hz; 3H, CH₃), 7.07 (q, J = 1.5 Hz; 1H, 4-H), 7.40 (mc; 5H, Aromaten-H).

C₁₁H₉NO₂ (187.2) Ber. C 70.58 H 4.85 N 7.48
Gef. C 70.55 H 4.76 N 7.43 Molmasse 187 (MS)

2-Ethyl-N-phenylmaleinimid (**29c**): Aus 2-Oxobutansäure (**23c**): Gelbliche Nadeln. – ¹H-NMR: δ = 1.27 (t, J = 7 Hz; 3H, CH₃), 2.57 (dq, ³ J = 7, ⁴ J = 2.0 Hz; 2H, CH₂), 6.49 (t, J = 2.0 Hz; 1H, 3-H), 7.47 (mc; 5H, Aromaten-H).

C₁₂H₁₁NO₂ (201.2) Ber. C 71.63 H 5.51 N 6.96
Gef. C 71.80 H 5.46 N 7.01 Molmasse 201 (MS)

N-Phenyl-2-propylmaleinimid (**29d**): Aus 2-Oxovaleriansäure (**23d**): Blaßgelbe Kristalle. – ¹H-NMR: δ = 1.04 (mc; 3H, CH₃), 1.7 (mc; 2H, CH₂CH₂CH₃), 2.53 (mc, 2H, CH₂CH₂CH₃), 6.50 (t, J = 1.6 Hz; 1H, 3-H), 7.48 (mc; 5H, Aromaten-H).

C₁₃H₁₃NO₂ (225.3) Ber. C 72.54 H 6.09 N 6.51
Gef. C 72.51 H 5.94 N 6.59 Molmasse 215 (MS)

Maleinimide 29 durch katalytische Isomerisierung von Maleinisoimiden 26; allgemeine Vorschrift: Die Lösung von 1.0 mmol **26** in 10 ml wasserfreiem Methanol wird mit 10 mg Natriumazid versetzt und 5 min zum Sieden erhitzt. Das Methanol wird abgezogen und der Rückstand mit Ether extrahiert. Nach starkem Einengen der Etherlösung kristallisiert das Imid **29** beim Kühlen aus. Die Isomerisierung verläuft quantitativ.

N,2-Diphenylmaleinimid (**29a**): Aus **26a**. Gelbliche Nadeln. – ¹H-NMR: δ = 6.87 (s; 1H, 3-H), 7.45 (mc; 8H, Aromaten-H), 8.0 (mc; 2H, Aromaten-H).

C₁₆H₁₁NO₂ (249.3) Ber. C 77.10 H 4.45 N 5.62
Gef. C 76.96 H 4.38 N 5.67 Molmasse 249 (MS)

2-Methyl-N-phenylmaleinimid (**29b**): Aus **26b**. Gelbliche Nadeln. – ¹H-NMR: δ = 2.20 (d, J = 2.0 Hz; 3H, CH₃), 6.56 (q, J = 2.0 Hz; 1H, 3-H), 7.50 (mc; 5H, Aromaten-H).

C₁₁H₉NO₂ (187.2) Ber. C 70.58 H 4.85 N 7.48
Gef. C 70.68 H 4.85 N 7.58 Molmasse 187 (MS)

(Oxoacyl)(phenylcarbamoyl)ylide 33, 47, 51, 55, 58, 61, 67, 70 und 73 durch Umsetzung von 1 mit Oxocarbonsäuren; allgemeine Vorschrift: Zur Suspension von 10.0 g (26.5 mmol) Phosphacumulenyld **1** in 200 ml wasserfreiem Essigester wird eine Lösung von 26.5 mmol der entsprechenden γ - bzw. δ -Oxocarbonsäure in 30 ml Ester gegeben. Man rührt 30 min bei Raumtemp. und erhitzt dann 4 h unter Rückfluß. Nach Abkühlen setzt man 250 ml Ether zu und kühlt auf –20°C. Die ausgefallenen Phosphorane können aus Methanol umkristallisiert werden.

Phosphorane 33 aus 4-Oxosäuren 30: Schmp. und Ausb. vgl. Tab. 2.

3,6-Dioxo-2-(triphenylphosphoranyliden)octananilid (**33a**): Aus 4-Oxohexansäure (**30a**). Farblose Kristalle. – IR (KBr): 1710, 1620, 1590, 1520 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 0.99 (t, J = 7 Hz; 3H, 8-H), 1.85 (t, J = 7 Hz; 2H, 4-H), 2.34 (q, J = 7 Hz; 2H, 7-H), 2.46 (t, J = 7 Hz; 2H, 5-H), 6.6–8.1 (m; 20H, Aromaten-H), 11.9 (s; 1H, NH).

C₃₂H₃₀NO₃P (507.6) Ber. C 75.72 H 5.96 N 2.76
Gef. C 75.46 H 5.70 N 2.72 Molmasse 507 (MS)

3,6-Dioxo-2-(triphenylphosphoranyliden)decananilid (**33b**): Aus 4-Oxooctansäure (**30b**)⁴². Gelbliche Kristalle. – IR (KBr): 1710, 1615, 1590, 1525 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 0.88

(mc; 3H, 10-H), 1.0–1.7 (m; 4H, 8,9-H), 1.85 (t, $J = 6$ Hz; 2H, 4-H), 2.1–2.7 (m; 4H, 5,7-H), 6.7–8.0 (m; 20H, Aromaten-H), 11.8 (s; 1H, NH).

$C_{34}H_{34}NO_3P$ (535.6) Ber. C 76.24 H 6.40 N 2.61
Gef. C 76.19 H 6.41 N 2.77 Molmasse 535 (MS)

3,6-Dioxo-6-phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)hexanilid (33c): Aus 4-Oxo-4-phenylbutansäure (30c). Farblose Kristalle. – IR (KBr): 1675, 1610, 1580, 1510 cm^{-1} (C=O). – 1H -NMR: $\delta = 2.09$ (t, $J = 7$ Hz; 2H, 4-H), 3.15 (t, $J = 7$ Hz; 2H, 5-H), 6.7–8.4 (m; 25H, Aromaten-H), 12.1 (s; 1H, NH).

$C_{36}H_{30}NO_3P$ (555.6) Ber. C 77.82 H 5.44 N 2.52
Gef. C 77.78 H 5.18 N 2.36 Molmasse 555 (MS)

Cyclische Ketone 37 durch Thermolyse von (Oxoacyl)(phenylcarbamoyl)yliden 33; allgemeine Vorschrift

Thermolyse – Variante A: Man löst das entsprechende Phosphoran **33** in wasserfreiem Toluol, das 5 Vol.-% Ethanol enthält (auf 10 mmol Ylid 50 ml Lösungsmittel) und erhitzt 12 h unter Rückfluß; danach ist das Phosphoran im allgemeinen zerfallen (DC-Kontrolle).

Thermolyse – Variante B: Man löst das entsprechende Phosphoran **33** in wasserfreiem DMF (auf 10 mmol Ylid 100 ml Lösungsmittel und 2 g Pentaerythrit als Abfangreagenz) und erhitzt die angegebene Zeit unter Rückfluß (Stickstoffschutz). Beim Abkühlen fällt der Pentaerythrit oft wieder aus; andernfalls kann er nach Abziehen des DMF durch Zusatz von Ether oder CH_2Cl_2 gefällt werden. Man filtriert ab und arbeitet auf.

Aufarbeitung – Variante A: Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird mit Pentan versetzt. Durch starkes Rühren des Gemisches wird Triphenylphosphanoxid (7) zur Kristallisation gebracht. Man kühlt 12 h auf $-20^\circ C$, trennt die Pentanphase ab, engt ein und destilliert den Rückstand im Kugelrohr.

Aufarbeitung – Variante B: Der nach Abziehen des Lösungsmittels verbleibende Rückstand wird in wenig CH_2Cl_2 gelöst (dabei ausfallender Pentaerythrit wird gegebenenfalls abgetrennt), 20 Vol.-% Ether werden zugesetzt, und die Lösung wird über eine Säule chromatographiert (Kieselgel 60, Laufmittel CH_2Cl_2 /Ether 4:1). Man engt die angegebene Fraktion ein, destilliert im Kugelrohr und/oder kristallisiert um.

Aufarbeitung – Variante C: Man versetzt die Toluol-Lösung der Thermolyse A mit der doppelt äquivalenten Menge von auf Kieselgel adsorbiertem Semicarbazid⁴³ und rührt so lange bei $70^\circ C$, bis gaschromatographisch kein Keton mehr nachweisbar ist (10–20 h). Das Kieselgel wird abgefiltert, getrocknet, in eine Säule gefüllt und mit Ether eluiert, bis alles Urethan **35** entfernt ist (DC-Kontrolle). Das Kieselgel wird getrocknet und zu einer Lösung von 10 g Oxalsäure in 200 ml Wasser gegeben. Man überschichtet mit 200 ml Hexan und erhitzt unter Rühren 5 h unter Rückfluß. Danach trennt man das Hexan ab, wiederholt die Prozedur mit weiteren 100 ml Hexan, trocknet die vereinigten Hexanphasen, engt auf 50 ml ein, kühlt 12 h auf $-20^\circ C$ und trennt evtl. ausgefallenes Triphenylphosphanoxid (7) ab. Man dampft ein und destilliert den Rückstand im Kugelrohr.

Cyclopentenone 37: Sdp. und Ausb. vgl. Tab. 2.

3-Ethyl-2-cyclopenten-1-on (37a): Nach Thermolyse A, Aufarbeitung A, aus **33a**. Farbloses Öl. – IR (CH_2Cl_2): 1700, 1675 (C=O), 1615 cm^{-1} (C=C). – 1H -NMR: $\delta = 1.21$ (t, $J = 7$ Hz; 3H, CH_3), 2.5 (mc; 6H, CH_2), 5.94 (mc; 1H, 2-H). – Molmasse 110 (MS). – Die Substanz ist laut IR- und NMR-Spektrum identisch mit der in Lit.²²) beschriebenen.

3-Butyl-2-cyclopenten-1-on (37b): Nach Thermolyse A, Aufarbeitung A, aus **33b**. Farbloses Öl. – IR (Film): 1705, 1670 (C=O), 1610 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 0.95 (mc; 3H, CH_3), 1.1–1.9 (m; 4H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 2.1–2.8 (m; 6H, CH_2CO , $\text{CH}_2\text{C}=\text{C}$), 5.90 (mc; 1H, 2-H).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}$ (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21
Gef. C 78.11 H 10.37 Molmasse 138 (MS)

3-Phenyl-2-cyclopenten-1-on (37c): Nach Thermolyse A, Aufarbeitung B (R_F = 0.6), aus **33c**. Farblose Kristalle. – IR (KBr): 1675 (C=O), 1595 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.59 (mc; 2H, 4-H), 3.11 (mc; 2H, 5-H), 6.62 (t, J = 1.7 Hz, 1H, 2-H), 7.3–7.9 (m, Aromaten-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{10}\text{O}$ (158.2) Ber. C 83.51 H 6.37
Gef. C 83.58 H 6.47 Molmasse 158 (MS)

3-(4-Methoxyphenyl)-2-cyclopenten-1-on (37d): 20.0 g (53.0 mmol) **1** werden in 600 ml wasserfreiem Toluol gelöst und 11.0 g (52.9 mmol) 4-(4-Methoxyphenyl)-4-oxobutansäure (**30d**)⁴⁴ zugesetzt. Man erwärmt 6 h auf 75°C, setzt 30 ml Ethanol zu und erhitzt 12 h unter Rückfluß. Aufarbeitung nach Variante B (R_F = 0.5). Farblose Kristalle. – IR (KBr): 1660 (C=O), 1590 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.6 (mc; 2H, 4-H), 3.1 (mc; 2H, 5-H), 3.90 (s; 3H, OCH_3), 6.50 (t, J = 1.8 Hz; 1H, 2-H), AA'BB'-Signal (δ_A = 7.00, δ_B = 7.66, J = 9 Hz; 4H, Aromaten-H). – Molmasse 188 (MS). – Die Substanz ist laut Schmelzpunkt identisch mit der in Lit.²⁵) beschrieben; die spektroskopischen Daten sind korrekt.

Umsetzung von 1 mit o-Acybenzoesäuren 38, allgemeine Vorschrift: Man bereitet zwei Lösungen: a) 2.00 g (5.30 mmol) Phosphacumulenyld **1** werden in 300 ml wasserfreiem Essigester gelöst. b) 5.30 mmol **38** werden in 150 ml wasserfreiem Ester gelöst. Lösung a) wird rasch unter Rühren zu Lösung b) gegeben. Man läßt die angegebene Zeit reagieren, zieht das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand auf einer Säule (Kieselgel 60, Laufmittel Methylchlorid/Ether 4:1). Man fängt die vorderen Fraktionen auf (bei **44** gelblich, sonst orangerot), engt stark ein, kühlt und kristallisiert die ausgefallenen Produkte aus Ether um.

2-Phenyl-1H-2-benzazepin-1,3(2H)-dion (44): Aus 0.80 g o-Formylbenzoesäure (**38a**). Vor der Vereinigung müssen die Lösungen auf 0°C gekühlt werden. Man hält noch 5 h bei 0°C, dann 2 d bei Raumtemperatur. Ausb. 0.67 g (51%), farblose Nadeln, Schmp. 155°C. – IR (KBr): 1660, 1620 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 6.46/6.68 (AB, J = 13 Hz; 1H, 4-H), 7.0–7.9 (m; 9H, Aromaten-H, 5-H), 8.3 (mc; 1H, 9-H). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 167.58 (s; C-1), 165.45 (s; C-3), 139.88 (s; C-1'), 138.81 (s; C-5), 133.72, 133.08 (s; Aromaten-C), 132.78, 132.23 (s; C-5a/C-9a), 131.96, 130.78, 129.38, 128.11, 127.93 (s; Aromaten-C), 125.95 (s; C-4).

$\text{C}_{16}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (249.3) Ber. C 77.10 H 4.45 N 5.62
Gef. C 77.01 H 4.36 N 5.59 Molmasse 249 (MS)

3-Methyl-1-oxo-1H-inden-2-carboxanilid (45b): Aus 0.87 g o-Acetylbenzoesäure (**38b**). Reaktionsdauer 10 d (Temperaturerhöhung zur Reaktionsbeschleunigung führt zu drastischer Ausbeuteverminderung!). Ausb. 1.25 g (90%), orangefarbene Kristalle, Schmp. 145°C. – IR (KBr): 3280 (NH), 1700 (C=O), 1660 (Amid I), 1595 (C=C), 1550 cm^{-1} (Amid II). – $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.86 (s; 3H, CH_3), 7.0–7.9 (m; 9H, Aromaten-H), 10.1 (s; 1H, NH). – $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 196.60 (s; C-1), 171.88 (s; CONHPh), 160.59 (s; C-3), 143.91, 137.96, 134.45, 131.41, 129.89, 128.86, 124.10, 122.86, 121.46, 119.97 (s; Aromaten-C/C-2), 13.83 (s; CH_3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (263.3) Ber. C 77.55 H 4.98 N 5.32
Gef. C 77.39 H 5.25 N 5.43 Molmasse 263 (MS)

1-Oxo-3-phenyl-1H-inden-2-carboxanilid (45c): Aus 1.20 g o-Benzoylbenzoesäure (**38c**): Reaktionsdauer 10 d (vgl. **45b**). Ausb. 1.60 g (93%), rote Kristalle, Schmp. 180°C (Lit.⁴⁵) 179°C). –

IR (KBr): 3280 (NH), 1690 (C=O), 1660 (Amid I), 1590 (C=C), 1540 (Amid II). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 7.0\text{--}7.9$ (m; 14H, Aromaten-H), 10.1 (s; 1H, NH).

$\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (325.4) Ber. C 81.21 H 4.65 N 4.30
Gef. C 81.08 H 4.61 N 4.24 Molmasse 325 (MS)

Phosphorane 47 aus 5-Oxosäuren 46: Schmp. und Ausb. vgl. Tab. 3.

3,7-Dioxo-2-(triphenylphosphoranyliden)octananilid (47a): Aus 5-Oxohexansäure (46a)⁴⁶. Gelbliche Kristalle. – IR (KBr): 1710, 1615, 1585, 1515 (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.4\text{--}2.3$ (m, 9H, Aliphaten-H), 6.9–8.1 (m, 20H, Aromaten-H), 12.4 (s, 1H, NH).

$\text{C}_{32}\text{H}_{30}\text{NO}_3\text{P}$ (507.6) Ber. C 75.72 H 5.96 N 2.76
Gef. C 75.72 H 5.97 N 2.88 Molmasse 507 (MS)

3,7-Dioxo-2-(triphenylphosphoranyliden)nonananilid (47b): Aus 5-Oxoheptansäure (46b)⁴⁶. Gelbliche Kristalle. – IR (KBr): 1710, 1620, 1580, 1520 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.97$ (t, $J = 7$ Hz, 3H, 9-H), 1.4–2.1 (m, 6H, Aliphaten-H), 2.24 (q, $J = 7$ Hz, 2H, 8-H), 6.9–8.0 (m, 20H, Aromaten-H), 12.4 (s, 1H, NH).

$\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{P}$ (521.6) Ber. C 75.92 H 6.14 N 2.68
Gef. C 75.67 H 6.17 N 2.97 Molmasse 521 (MS)

3,7-Dioxo-7-phenyl-2-(triphenylphosphoranyliden)heptananilid (47c): Aus 5-Oxo-5-phenylpentansäure (46c)⁴⁷. Farblose Kristalle. – IR (KBr): 1675, 1610, 1580, 1510 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.6\text{--}1.8$ (m, 4H, Aliphaten-H), 2.6 (mc, 2H, Aliphaten-H), 6.9–8.0 (m, 25H, Aromaten-H), 12.4 (s, 1H, NH).

$\text{C}_{37}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{P}$ (569.6) Ber. C 77.95 H 5.62 N 2.46
Gef. C 77.18 H 5.77 N 2.64 Molmasse 569 (MS)

Cyclohexenone 49: Schmp. und Ausb. vgl. Tab. 3.

3-Methyl-2-cyclohexen-1-on (49a): Nach Thermolyse A, Aufarbeitung A aus 47a. Die IR- und NMR-Spektren stimmen mit authentischen Vergleichsspektren überein^{48,49}.

3-Ethyl-2-cyclohexen-1-on (49b): Nach Thermolyse A, Aufarbeitung A aus 47b. – IR (Film): 1675 (C=O), 1620 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.0\text{--}1.4$ (m, 4H), 1.85–2.5 (m, 7H), 5.9 (s, 1H, 2-H). – Molmasse 124 (MS).

3-Phenyl-2-cyclohexen-1-on (49c): Nach Thermolyse A, Aufarbeitung A aus 47c. – IR (Film): 1670 (C=O), 1600 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.9\text{--}2.8$ (m, 6H), 6.45 (s, 1H, 2-H), 7.1–7.7 (m, 5H, Aromaten-H). – Molmasse 172 (MS).

3,8-Dioxo-2-(triphenylphosphoranyliden)nonananilid (51): Aus 3.82 g 6-Oxoheptansäure (50)⁵⁰; Ausb. 9.96 g (72%), gelbliche Kristalle, Schmp. 163°C (Zers.). – IR (KBr): 1710, 1610, 1580, 1510 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.9\text{--}1.8$ (m; 6H, 4,5,6-H), 2.05 (s; 3H, 9-H), 2.21 (t, $J = 7$ Hz; 2H, 7-H), 6.7–8.0 (m; 20H, Aromaten-H), 12.5 (s; 1H, NH).

$\text{C}_{33}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{P}$ (521.6) Ber. C 75.99 H 6.18 N 2.68
Gef. C 76.05 H 6.18 N 2.61 Molmasse 521 (MS)

1-(Triphenylphosphoranyliden)-2,7-octandion (52): Aus 9.00 g (17.3 mmol) 51 nach Lit.¹⁾. Ausb. 5.00 g (72%), farblose Kristalle, Schmp. 137°C. – IR (KBr): 1700, 1535 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.7$ (mc; 4H, 4,5-H), 2.12 (s; 3H, 8-H), 2.4 (mc; 4H, 3,6-H), 3.73 (d, $J_{\text{P,H}} = 28$ Hz; 1H, P=CH), 7.3–7.9 (m; 15H, Aromaten-H).

$\text{C}_{26}\text{H}_{27}\text{O}_2\text{P}$ (402.5) Ber. C 77.59 H 6.76
Gef. C 77.61 H 6.98 Molmasse 402 (MS)

5-Ring-Anellierungen

3-Oxo-4-(2-oxocyclohexyl)-2-(triphenylphosphoranyliden)butananilid (55): Aus 4.13 g (2-Oxocyclohexyl)essigsäure (**54**)³⁴. Ausb. 11.42 g (81%), gelbliche Kristalle, Schmp. 174°C (Zers.). – IR (KBr): 1700, 1605, 1580, 1510 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 0.7–2.4 (m; 10H, Aliphaten-H), 2.7–3.2 (m; 1H, Aliphaten-H), 6.6–7.9 (m; 20H, Aromaten-H), 11.8 (s; 1H, NH).

C₃₄H₃₂NO₃P (533.6) Ber. C 76.53 H 6.04 N 2.62
Gef. C 76.36 H 6.28 N 2.60 Molmasse 533 (MS)

4-(1-Methyl-2,6-dioxocyclohexyl)-3-oxo-2-(triphenylphosphoranyliden)butananilid (58): Aus 4.88 g (1-Methyl-2,6-dioxocyclohexyl)essigsäure (**57**)³⁶, Lösungsmittel THF, 48 h Rückfluß. Nach Abziehen des THF nimmt man in wenig Methanol auf, wonach **58** alsbald auskristallisiert. Ausb. 9.71 g (65%), farblose Kristalle, Schmp. 163°C (Zers.). – IR (KBr): 1685, 1610, 1580, 1510 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 0.68 (s; 3H, CH₃), 1.8–2.4 (m; 2H, 4'-H), 2.22 (s; 2H 4-H), 2.4–2.9 (m; 4H, 3',5'-H), 6.7–8.1 (m; 20H, Aromaten-H), 12.1 (s; 1H, NH).

C₃₅H₃₂NO₄P (561.6) Ber. C 74.85 H 5.74 N 2.49
Gef. C 74.65 H 5.68 N 2.25 Molmasse 561 (MS)

3-Oxo-4-(2-oxocyclopentyl)-2-(triphenylphosphoranyliden)butananilid (61): Aus 3.76 g (2-Oxocyclopentyl)essigsäure (**60**)³⁴. Ausb. 11.29 g (82%), farblose Kristalle, Schmp. 169°C (Zers.). – IR (KBr): 1730, 1610, 1585, 1520 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 0.9–2.4 (m; 9H, Aliphaten-H), 6.7–7.9 (m; 20H, Aromaten-H), 11.9 (s; 1H, NH).

C₃₃H₃₀NO₃P (519.6) Ber. C 76.28 H 5.82 N 2.69
Gef. C 76.29 H 5.69 N 2.55 Molmasse 519 (MS)

4-(1-Methyl-2,5-dioxocyclopentyl)-3-oxo-2-(triphenylphosphoranyliden)butananilid (67): Aus 4.51 g **66** (siehe unten). Lösungsmittel THF, 48 h Rückfluß. Nach Abziehen des THF nimmt man in wenig Methanol auf, wonach **67** alsbald auskristallisiert. Ausb. 9.96 g (69%), farblose Kristalle, Schmp. 179°C (Zers.). – IR (KBr): 1710, 1615, 1585, 1510 cm⁻¹ (C=O). – ¹H-NMR: δ = 0.54 (s; 3H, CH₃), 2.14 (s; 2H, 4-H), 2.9 (mc; 4H, 3',4'-H), 6.9–8.0 (m; 20H, Aromaten-H), 11.9 (s; 1H, NH).

C₃₄H₃₀NO₄P (547.6) Ber. C 74.58 H 5.52 N 2.56
Gef. C 74.87 H 5.48 N 2.38 Molmasse 547 (MS)

1,4,5,6,7,7a-Hexahydro-2H-inden-2-on (56): Nach Thermolyse A, Aufarbeitung A aus 10.0 g (18 mmol) **55**. Ausb. 1.92 g (75%), farbloses Öl, Sdp. 50°C/0.02 Torr (Lit.³⁵ 88°C/4 Torr). – IR (Film): 1700 (C=O), 1615 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR: δ = 0.8–3.1 (m; 11H, Aliphaten-H), 5.78 (s; 1H, 3-H).

C₉H₁₂O (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88
Gef. C 79.38 H 8.79 Molmasse 136 (MS)

1,5,6,7a-Tetrahydro-7a-methyl-2H-inden-2,7(4H)-dion (59): Nach Thermolyse A, Aufarbeitung B (R_F = 0.4) aus 5.00 g (8.91 mmol) **58**. Ausb. 1.38 g (94%), farblose Kristalle, Schmp. 75°C (Hexan/Benzol 1:1) (Lit.³⁶ 74–77°C). – IR (CCl₄): 1710 (C=O), 1625 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR: δ = 1.56 (s; 3H, CH₃), AB-Signal (δ_A = 2.14, δ_B = 3.22, J = 19 Hz; 2H, 1-H), 1.7–3.0 (m; 6H, Aliphaten-H), 5.87 (s; 1H, 3-H).

C₁₀H₁₂O₂ (164.2) Ber. C 73.14 H 7.37
Gef. C 72.81 H 7.43 Molmasse 164 (MS)

4,5,6,6a-Tetrahydro-2(1H)-pentalenon (62): Nach Thermolyse A, Aufarbeitung A aus 10.0 g (19.3 mmol) **61**. Ausb. 1.41 g (60%), farbloses Öl, Sdp. 40°C/0.02 Torr. – IR (Film): 1700

(C=O), 1625 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.8\text{--}1.6$ (m; 1 H, Aliphaten-H), 1.7–3.3 (m; 8 H, Aliphaten-H), 5.82 (mc; 1 H, 3-H).

$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{O}$ (122.2) Ber. C 78.65 H 8.25
Gef. C 78.65 H 8.25 Molmasse 122 (MS)

2,3,6,6a-Tetrahydro-6a-methyl-1,5-pentalendion (68): Nach Thermolyse A, Aufarbeitung B ($R_F = 0.4$) aus 5.00 g (9.14 mmol) 67. Ausb. 1.10 g (80%), farblose Kristalle, Sdp. 75 °C/0.01 Torr, Schmp. 41 °C (Subl.) (Lit.⁷) 41–43 °C). – IR (CH_2Cl_2): 1750, 1705 (C=O), 1625 cm^{-1} (C=C). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.39$ (s; 3 H, CH_3), 2.1–3.4 (m; 6 H, Aliphaten-H), 5.99 (s; 1 H, 4-H).

$\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_2$ (150.2) Ber. C 71.98 H 6.71
Gef. C 72.11 H 6.78 Molmasse 150 (MS)

(1-Methyl-2,5-dioxocyclopentyl)essigsäure (66): 10.0 g (89.3 mmol) 2-Methyl-1,3-cyclopentandion (63) werden in 50 ml wasserfreiem THF suspendiert und 0.40 g (0.35 mmol) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(0)⁷ sowie 9.0 g (90.0 mmol) Allylacetat (64) hinzugegeben. Man läßt 3 d rühren, zieht das Lösungsmittel ab, nimmt in CH_2Cl_2 auf und wäscht mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung essigsäurefrei. Nach Einengen wird fraktioniert destilliert. Ausb. 10.3 g (76%) 2-Allyl-2-methyl-1,3-cyclopentandion (65) (Lit.⁵¹) 62 °C/1 Torr).

10.3 g (67.8 mmol) 65 werden in einem Gemisch von 250 ml Aceton und 35 ml *tert*-Butylalkohol gelöst und bei –57 °C ozonolysiert. Nach Beendigung der Reaktion (Blaufärbung) wird die Kühlung abgestellt und eine Lösung von 10 g Chromtrioxid in 50 ml 30proz. Schwefelsäure so rasch zugetropft, daß die Temperatur der Lösung auf 35 °C steigt. Wenn die Temperatur wieder sinkt, gibt man 50 ml Isopropylalkohol und 5 ml konz. Schwefelsäure hinzu und rührt über Nacht. Nach Zusatz von 0.5 l Wasser wird im Rotationsverdampfer auf 100 ml eingengt und fünfmal mit je 100 ml Ether extrahiert. Die Etherphasen werden getrocknet, eingedampft, und der Rückstand wird mit Hilfe eines Soxhlet-Extraktors zweimal aus Ether umkristallisiert. Ausb. 8.4 g (73%) 66, farblose Kristalle, Schmp. 179 °C (Lit.⁵²) 182 °C).

6-Ring-Anellierungen

3-Oxo-5-(2-oxocyclopentyl)-2-(triphenylphosphoranyliden)pentananilid (70): Aus 4.13 g 3-(2-Oxocyclopentyl)propionsäure (69)⁴⁰. Ausb. 10.46 g (74%), gelbliche Kristalle, Schmp. 170 °C (Zers.). – IR (KBr): 1730, 1615, 1580, 1515 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.0\text{--}2.3$ (m; 11 H, Aliphaten-H), 6.9–8.1 (m; 20 H, Aromaten-H), 12.4 (s; 1 H, NH).

$\text{C}_{34}\text{H}_{32}\text{NO}_3\text{P}$ (533.6) Ber. C 76.53 H 6.04 N 2.62
Gef. C 76.30 H 5.91 N 2.41 Molmasse 533 (MS)

3-Oxo-5-(2-oxocyclohexyl)-2-(triphenylphosphoranyliden)pentananilid (73): Aus 4.51 g 3-(2-Oxocyclohexyl)propionsäure (72)⁴⁰. Ausb. 10.49 g (72%), farblose Kristalle, Schmp. 179 °C (Zers.). – IR (KBr): 1700, 1615, 1580, 1515 cm^{-1} (C=O). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.9\text{--}2.4$ (m; 13 H, Aliphaten-H), 6.8–8.1 (m; 20 H, Aromaten-H), 12.4 (s; 1 H, NH).

$\text{C}_{35}\text{H}_{34}\text{NO}_3\text{P}$ (547.6) Ber. C 76.76 H 6.26 N 2.56
Gef. C 76.89 H 6.20 N 2.59 Molmasse 547 (MS)

1,2,3,6,7,7a-Hexahydro-5H-inden-5-on (71): Nach Thermolyse A, Aufarbeitung A aus 8.80 g (16.5 mmol) 70. Ausb. 1.51 g (67%), farbloses Öl, Sdp. 60 °C/0.05 Torr (Lit.⁴⁰) 80–81 °C/0.4 Torr). – IR (CH_2Cl_2): 1655 cm^{-1} (C=O, C=C). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.9\text{--}2.9$ (m; 11 H, Aliphaten-H), 5.92 (mc; 1 H, 4-H).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88
Gef. C 79.21 H 8.67 Molmasse 136 (MS)

71 ist ein Isomeregemisch, sein Hauptbestandteil ist laut Gaschromatographie (OV 17, 2 m \times 2 mm, 150 °C, Trägergas N_2 , 1.3 at) identisch mit dem Hauptprodukt der Darstellung nach Lit.⁴⁰.

4,4a,5,6,7,8-Hexahydro-2(3H)-naphthalinon (74): Nach Thermolyse A, Aufarbeitung A aus 9.00 g (16.4 mmol) 73. Ausb. 2.11 g (85%), farbloses Öl, Sdp. 60°C/0.01 Torr (Lit. ⁴⁰) 66°C/0.05 Torr. – IR (Film): 1665 (C=O), 1615 cm⁻¹ (C=C). – ¹H-NMR: δ = 0.8–2.7 (m); 13H, Aliphaten-H), 5.77 (s; 1H, 1-H). – 74 ist laut Gaschromatograph identisch mit dem Hauptprodukt der Darstellung nach Lit. ⁴⁰).

C₁₀H₁₄O (150.2) Ber. C 79.96 H 9.39

Gef. C 79.95 H 9.32 Molmasse 150 (MS)

- 1) XVI. Mitteil.: *H. J. Bestmann, G. Schade, G. Schmid und Th. Mönius*, Chem. Ber. **118**, 2635 (1985), vorstehend.
- 2) Vorläufige Mitteil.: *H. J. Bestmann, G. Schade und G. Schmid*, Angew. Chem. **92**, 856 (1980); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **19**, 822 (1980).
- 3) *C. A. Hendrick, E. Böhme, J. A. Edwards und J. H. Fried*, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5926 (1968).
- 4) 4a) *H. J. Bestmann, G. Schmid und D. Sandmeier*, Angew. Chem. **88**, 92 (1976); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **15**, 115 (1976). – 4b) *H. J. Bestmann*, Angew. Chem. **89**, 361 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 349 (1976). – 4c) *H. J. Bestmann, G. Schmid, D. Sandmeier, G. Schade und H. Oechsner*, Chem. Ber. **118**, 1709 (1985).
- 5) *R. B. Woodward, K. Heusler, T. Ernest, K. Burri, R. J. Friary, F. Haviv, W. Oppolzer, R. Paioni, K. Syhova, R. Wenger und J. K. Whitesell*, Nouv. J. Chim. **1**, 85 (1977). Weitere Literatur über die intramolekulare Wittig-Reaktion im Rahmen der Synthese von β-Lactaman-tibiotica findet man in: Chemistry and Biology of β-Lactam Antibiotics, Vol. 2: Known Traditional β-Lactam Antibiotics, edited by *R. B. Moriu und M. Gorman*, Academic Press, New York, London 1982.
- 6) *H. J. Altenbach*, Angew. Chem. **91**, 1005 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 940 (1979).
- 7) *B. M. Trost und D. P. Curran*, J. Am. Chem. Soc. **102**, 5699 (1980); Tetrahedron Lett. **22**, 4929 (1981).
- 8) *D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi und P. Gillespie*, Angew. Chem. **85**, 99 (1973); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **12**, 91 (1973).
- 9) *H. J. Bestmann*, Pure Appl. Chem. **51**, 515 (1979); **52**, 771 (1980); *H. J. Bestmann, K. Roth, E. Wilhelm, R. Böhme und H. Burzlaff*, Angew. Chem. **91**, 945 (1979); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **18**, 876 (1979); *H. J. Bestmann, J. Chandrasekhar, W. Downey und P. von R. Schleyer*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1980**, 978; *H. J. Bestmann und O. Vostrowsky*, Top. Curr. Chem. **109**, 85 (1983).
- 10) *E. Vedejs und K. A. J. Snoble*, J. Am. Chem. Soc. **95**, 5778 (1973); *E. Vedejs, G. P. Meyer und K. A. J. Snoble*, J. Am. Chem. Soc. **103**, 2823 (1981).
- 11) *B. Giese, J. Schoch und C. Rüchardt*, Chem. Ber. **111**, 1395 (1978); vgl. dazu auch *A. J. Speziale und B. E. Bissing*, J. Am. Chem. Soc. **85**, 3878 (1963); *C. Rüchardt, P. Panse und S. Eichler*, Chem. Ber. **100**, 1144 (1967); *D. Frøyen*, Acta Chim. Scand. **26**, 2163 (1972).
- 12) 12a) *W. Oppolzer*, Angew. Chem. **89**, 10 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 10 (1977). – 12b) *W. Oppolzer*, Synthesis **1978**, 793. – 12c) *G. Brieger und J. N. Bennett*, Chem. Rev. **80**, 63 (1980).
- 13) *F. Texier und R. Carrié*, Tetrahedron Lett. **1971**, 4163; *W. G. Dauben und D. J. Hart*, ebenda **1975**, 4353; *W. Klose, K. Nickisch und F. Bohlmann*, Chem. Ber. **113**, 2694 (1980); *K. Nickisch, W. Klose, E. Nordhoff und F. Bohlmann*, ebenda **113**, 3086 (1980); *A. Hercouet und M. Le Corre*, Tetrahedron **37**, 2855, 2861, 2867 (1981); *H. J. Bestmann und G. Schade*, Chem. Lett. **1983**, 997.
- 14) 14a) *W. Grell und H. Machleidt*, Liebigs Ann. Chem. **693**, 134 (1966). – 14b) *H. J. Bestmann, H. Dornauer und K. Rostock*, Chem. Ber. **103**, 2011 (1970). – 14c) *M. Le Corre*, Bull. Soc. Chim. Fr. **1974**, 2005. – 14d) *V. Subramanyam, E. H. Silver und A. H. Soloway*, J. Org. Chem. **41**, 1272 (1976). – 14e) *A. P. Uijtewaal, F. L. Jonkers und A. v. d. Gen*, J. Org. Chem. **44**, 3157 (1979).
- 15) *H. O. House und H. Babad*, J. Org. Chem. **28**, 90 (1963).
- 16) Zur Acylierung von Yliden mit Thioestern vgl. *H. J. Bestmann und B. Arnason*, Chem. Ber. **95**, 1513 (1962).
- 17) *W. R. Roderick und B. L. Bhatia*, J. Org. Chem. **28**, 2018 (1963).

- 18) 18a) C. K. Sauers, *J. Org. Chem.* **34**, 2275 (1969). – 18b) C. K. Sauers und H. M. Relles, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7731 (1973).
- 19) N. B. Mehta, A. P. Phillips, F. FuLui und R. E. Brooks, *J. Org. Chem.* **25**, 1012 (1960).
- 20) G. K. Almström, *Liebigs Ann. Chem.* **411**, 350 (1916).
- 21) W. I. Awad, S. M. R. Omran und M. Sobby, *J. Chem. U. A. R.* **6**, 119 (1963) [*Chem. Abstr.* **63**, 9933g (1965)].
- 22) H. N. A. Al-Jallo und E. S. Waigh, *J. Chem. Soc. B* **1966**, 73.
- 23) B. M. McCurrey und R. K. Singh, *J. Org. Chem.* **39**, 2317 (1974).
- 24) W. Borsche und W. Menz, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **41**, 190 (1908).
- 25) A. L. Wilds und T. L. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **67**, 286 (1945).
- 26) H. Sterk, *Monatsh. Chem.* **99**, 1764 (1968).
- 27) H. J. Bestmann, G. Schmid und D. Sandmeier, *Chem. Ber.* **113**, 912 (1980).
- 28) D. Y. Curtin und L. L. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 637 (1967).
- 29) G. N. Walker, *J. Org. Chem.* **37**, 3955 (1972).
- 30) Zusammenfassung: H. Stetter, *Angew. Chem.* **67**, 769 (1955).
- 31) Beilstein, Bd. 7, S. 54.
- 32) Beilstein, Bd. 7, S. 57.
- 33) Beilstein, Bd. 7 III, S. 1649.
- 34) H. E. Baumgarten, P. L. Creger und C. E. Villars, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6609 (1959).
- 35) A. M. Islam und R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4086.
- 36) W. G. Dauben und D. J. Hart, *J. Org. Chem.* **42**, 3787 (1977).
- 37) Vgl. z. B. M. J. Begley, K. Cooper und G. Pattenden, *Tetrahedron Lett.* **22**, 257 (1981).
- 38) D. K. Klipa und H. Hart, *J. Org. Chem.* **46**, 2815 (1981); A. B. Smith, B. H. Toder, S. J. Branca und R. K. Dieter, *J. Am. Chem. Soc.* **103**, 1996 (1981).
- 39) B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **13**, 385 (1980).
- 40) G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuskowicz und R. Terrell, *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 207 (1963).
- 41) R. L. Augustin und J. A. Caputo, *Org. Synth. Coll. Vol.* **5**, 869 (1973); H. G. Thomas in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. 7/2b, S. 1673, Thieme Verlag, Stuttgart 1976.
- 42) J. Cason, *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2078 (1946).
- 43) R. P. Singh, H. N. Subbarao und S. Dev, *Tetrahedron* **37**, 843 (1981).
- 44) L. F. Fieser und E. B. Hershberg, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 2314 (1936).
- 45) C. F. Koelsch, *J. Org. Chem.* **25**, 2088 (1960).
- 46) H. Stetter, *Chem. Ber.* **85**, 65 (1952).
- 47) L. F. Tietze und Th. Eicher, *Reaktionen und Synthesen im organisch-chemischen Praktikum*, S. 141, Georg Thieme Verlag, Stuttgart-New York 1981.
- 48) Aldrich IR-Katalog 204 D.
- 49) Aldrich NMR-Katalog II 139 D.
- 50) C. R. Hauser, F. W. Swamer und B. I. Ringler, *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 4023 (1948).
- 51) M. S. Newman und J. H. Manhart, *J. Org. Chem.* **26**, 2113 (1961).
- 52) M. Harnik, R. Szpielman, Y. Lederman, J. Herling und Z. V. I. Zaretskii, *J. Org. Chem.* **39**, 1873 (1974).

[217/84]