

Elektroreduktion organischer Verbindungen, 7¹⁾**Bildung von Monothioacetalen bei der Elektroreduktion von Thioketonen in Alkoholen**Karen Langner²⁾, Sigrid Tesch-Schmidtke und Jürgen Voß*Institut für Organische Chemie der Universität Hamburg,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

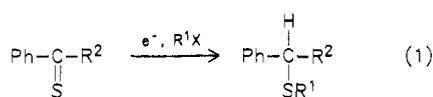
Eingegangen am 12. September 1986

Bei der kathodischen Reduktion von Thiopivalophenon (**2**) in Alkoholen als Lösungsmittel in Gegenwart von Alkylierungsmitteln erhält man neben den Thioethern **3** die Monothioacetale **4**.

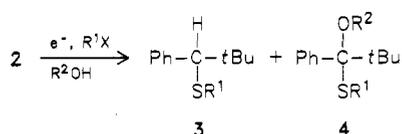
Nicht entthiolisierbare Thioketone wie Thiobenzophenon (**1**) oder Thiopivalophenon (**2**) liefern bei der Elektroreduktion in wasserfreiem Acetonitril in Gegenwart von Alkylierungsmitteln die Thioether **3** als charakteristische Produkte³⁾. Daneben entstehen Mercaptane, Disulfide und Ketone³⁾. Die Elektroreduktion (**1**) entspricht damit im Resultat der ausgiebig untersuchten Grignard-Reaktion von **1** und **2**, bei der gleichartige Produktmischungen erhalten werden⁴⁾.

Als präparative Methode zur Darstellung von **3** erschien uns die beschriebene Elektrolyse³⁾ wenig geeignet, weil nur Mikromengen umgesetzt wurden und – ebenso wie bei der Grignard-Reaktion⁴⁾ – meist uneinheitliche Produkte entstanden.

Wir haben daher entsprechend unseren guten Erfahrungen bei Dithioestern^{5,6)} Elektroreduktionen in Gegenwart von Alkylierungsmitteln in Methanol durchgeführt. Damit vereinfachte sich nicht nur die Handhabung und gestattete es, ohne weiteres 50 millimol Substrat umzusetzen, sondern wir erhielten auch bessere Ausbeuten, ein einfacheres Produktspektrum sowie einen neuen Produkttyp (**4**).



1: R² = Ph
2: R² = tBu



| | a | b | c | d | e | f | g |
|----------------|----|----|-----|-------------------|----|----|-----|
| R ¹ | Me | Et | iPr | PhCH ₂ | Me | Et | Me |
| R ² | Me | Me | Me | Me | Et | Et | iPr |

Im Standardversuch wurden Thioketon **2** und Iodmethan in einer Becherglaszelle⁶⁾ unter galvanostatischen Bedingungen elektrolysiert und ein leicht trennbares Gemisch aus

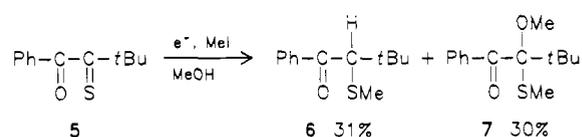
Electroreduction of Organic Compounds, 7¹⁾. – Formation of Monothioacetals on Electroreduction of Thioketones in Alcohols

Thioethers **3** and monothioacetals **4** are obtained on cathodic reduction of thiopivalophenone (**2**) in alcohols as solvents in the presence of alkylating agents.

Thioether **3a** und Monothioacetal **4a** in einer isolierten Gesamtausbeute von 83% erhalten. Geringe Mengen von unumgesetztem Thioketon **2** und Pivalophenon konnten bei der Aufarbeitung leicht abgetrennt werden. Die Struktur des in der Literatur nicht beschriebenen **4a** folgt aus elementaranalytischen und spektroskopischen Daten.

Die Reaktion ließ sich auch auf andere Vertreter anwenden. Die Tabelle zeigt unsere Ergebnisse. Die Thioether **3** sind farblose destillierbare Flüssigkeiten, die Monothioacetale **4** farblose Kristalle oder Flüssigkeiten.

Außer **2** haben wir auch das Thioketon **5** elektrolysiert. Die erhaltenen Produkte **6** und **7** entsprechen **3** und **4**; es erfolgt keine Reaktion an der Carbonylgruppe.



Die Entstehung der Thioether **3** entspricht der Bildung von Thioacetalen R¹-CH(SR²)₂ bei der Elektrolyse der Thioester R¹-CS-SR²⁵⁾ und verläuft wahrscheinlich über das gut bekannte Radikanion **2⁻**⁷⁾. Eine primäre Elektronenübertragung auf das Alkylierungsmittel nehmen wir nicht an, da wir mit dem schwer reduzierbaren Dimethylsulfat dasselbe Ergebnis erhielten wie mit Iodmethan (vgl. Tab.). Als weiteres Zwischenprodukt entsteht durch Alkylierung von **2⁻** das neutrale Radikal **8**. Dieses ist sehr beständig und läßt sich in den Elektrolyseansätzen leicht ESR-spektroskopisch nachweisen und anhand der Hyperfeinstruktur identifizieren (s. Abb. 1).

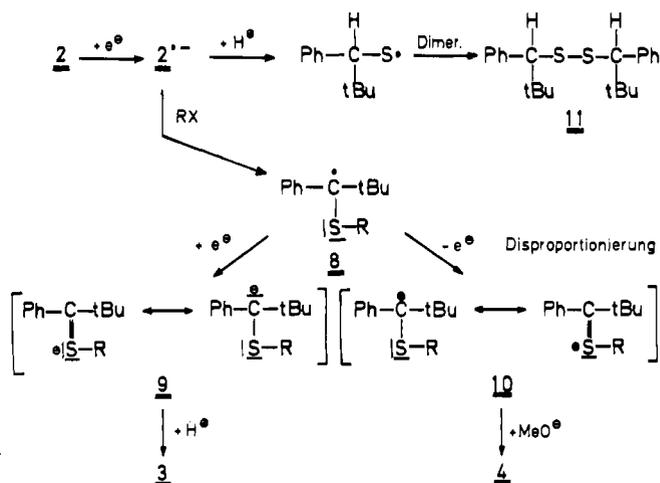
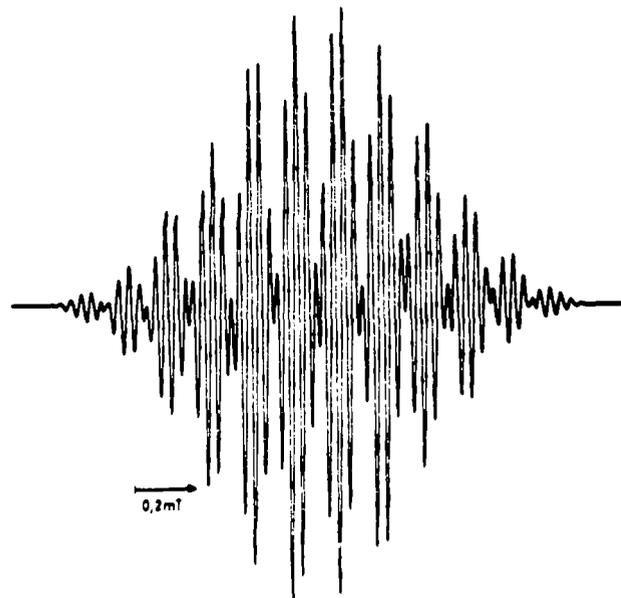
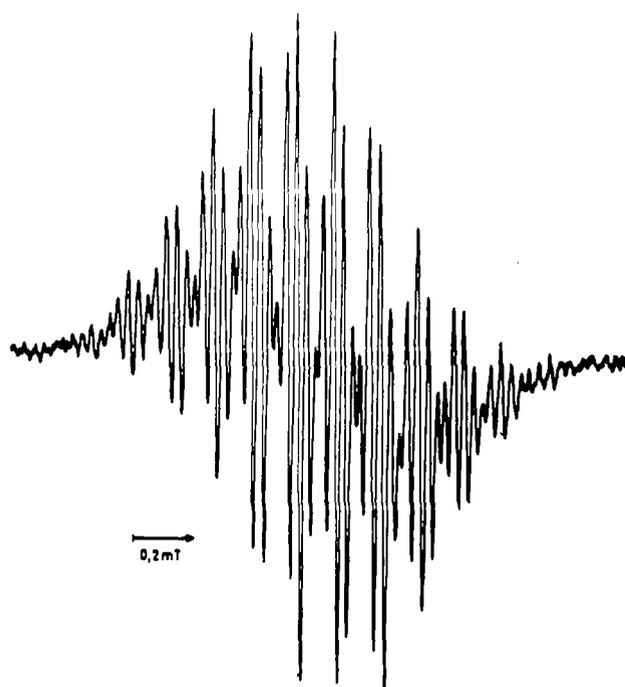
Dasselbe auf **8** zurückzuführende ESR-Spektrum beobachtet man auch bei Grignard-Reaktionen von **2^{2,4a)}**. Elektronenübertragung auf **8** führt zum Carbanion **9** und Protonierung schließlich zu **3**.

Die Bildung der Thioacetale **4** ist schwer zu erklären. Wir haben sorgfältig geprüft, ob **4a** auch ohne Elektrolyse entsteht, da es formal kein Produkt einer Redoxreaktion von

Tabelle. Produkte der Co-Elektroreduktion von **2** und R¹X in Alkoholen R²OH

| R ¹ X | R ² OH | iso- liert | NMR | Produktausbeuten (%) | | NMR | Strom- ausb. | | |
|---------------------------------|-------------------|---------------|-----|----------------------|---------------|-----------|-----------------|----|----|
| | | | | Strom- ausb. | iso- liert | | | | |
| MeI | MeOH | 3a | 43 | 46 | 36 | 4a | 40 | 44 | 33 |
| Me ₂ SO ₄ | MeOH | 3a | 40 | 44 | 25 | 4a | 34 | 37 | 21 |
| EtI | MeOH | 3b | 38 | 42 | 27 | 4b | 33 | 36 | 24 |
| iPrI | MeOH | 3c | 35 | 39 | 23 | a) | — | — | — |
| PhCH ₂ Br | MeOH | 3d | 23 | 25 | 23 | 4d | 50 | 57 | 46 |
| MeI | EtOH | 3a | 39 | 43 | 22 | 4e | 36 | 41 | 20 |
| EtI | EtOH | 3b | 31 | 35 | 14 | 4f | 20 | 23 | 9 |
| MeI | iPrOH | 3a | 20 | 24 | 7 | 4g | 10 | 13 | 3 |

a) Anstatt des Thioacetals **4c** 23% (NMR, 17% isoliert) Disulfid **11**.



2 ist, konnten jedoch auch in Gegenwart von Säuren oder Basen keinen Hinweis auf eine Umsetzung von **2** mit Methanol und Iodmethan erhalten. **4** muß also einem *Elektrolyse-Zwischenprodukt* entstammen. Hierfür kommt das Radikal **8** in Frage. **8** kann durch Disproportionierung (Elektronenübertragung) die mesomeriestabilisierten Carbenium- (**10**) und Carbanionen **9** liefern, die mit Methanol **4** bzw. **3** ergeben. Für diesen Ablauf spricht der Befund, daß **3** und **4** meist in ungefähr gleichen Mengen entstehen (vgl. Tab.). — Als Methanolyse entsprechender Carbenium-Ionen formulieren auch Huisgen und Mitarbb.⁸⁾ die Bildung von Monothioacetalen bei der Reaktion von Thioketonen mit Diazomethan und Methanol.

Elektrolysiert man **2** in Methanol ohne Zusatz eines Alkylierungsmittels, so entsteht, offenbar durch Protonierung von **2**^{·-} und Dimerisierung, das Disulfid **11** mit 35% Ausbeute.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung unserer Untersuchungen.

Abb. 1. ESR-Spektrum von **8** (R = CH₃); oben: aufgenommen während der Elektroreduktion (vgl. Exp. Teil); unten: simuliert mit $a_{\text{para}}^{\text{H}} = 0.310$, $a_{\text{ortho}}^{\text{H}} = 0.275$, $a_{\text{meta}}^{\text{H}} = 0.128$, $a_{\text{S-CH}_3}^{\text{S}} = 0.120$, $a_{\text{C(CH}_3)_3}^{\text{C}} = 0.034$ mT

Experimenteller Teil

Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert. — IR-Spektren: Perkin-Elmer 297 und 399, KBr-Preßlinge oder Filme. — ¹H-NMR-Spektren: Varian T 60, Perkin-Elmer R 32 und Bruker WP 80, Tetramethylsilan als interner Standard. — ¹³C-NMR-Spektren: Bruker WM 400, Tetramethylsilan als interner Standard. — ESR-Spektren: Bruker 420 s mit Kernresonanz-Magnetfeld- und Mikrowellenfrequenz-Meßgerät (Eichung mit dem Perylen-Radikalkation). — Massenspektren: Varian MAT CH 7. — Analytische GC: Shimadzu GC 8 A. — Kugelrohrdestillation: Büchi Glasrohr-öfen GKR 50.

Ausgangsverbindungen

2,2-Dimethyl-1-phenyl-1-propanthion (2): 3.5 g (0.50 mol) Lithiumschnitzel wurden unter N₂ mit 75 ml wasserfreier Ether überschichtet und langsam mit einer Lösung von 47.1 g (31.5 ml, 0.30 mol) Brombenzol in 175 ml wasserfreiem Ether versetzt. Nach kurzem Erwärmen sprang die Reaktion an. Unter Eiskühlung wurde dann die restliche Brombenzollösung hinzugegeben. Anschließend wurden 18.3 g (0.20 mol) Pivalonitril zugegeben, wobei die Lösung siedete und sich gelb färbte. Nach Abkühlen auf Raumtemp. wurden unter erneuter Eiskühlung 15.1 g (13.3 ml, 0.20 mol) Kohlenstoffdisulfid in 50 ml wasserfreiem Ether zugegeben. Nach beendeter Zugabe wurde die gelbe Lösung noch 15 min gerührt und dann auf Eis gegossen. Der Ether wurde abgetrennt, die wäßrige Lösung rasch dreimal mit Ether gewaschen und dann 20 min auf 60–70°C erhitzt, wobei sich ein rotviolettes Öl abschied. Dieses wurde nach Abkühlen mit Petrolether extrahiert, der Extrakt mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer eingengt. Das zurückbleibende Produkt wurde i. Vak. destilliert. Ausb. 20.7 g (58%) violettes Öl, Sdp. 93–95°C/3 Torr. — IR (Film): 1112 cm⁻¹, 757, 698. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 (s, 9H), 7.18 (s, 5H).

3,3-Dimethyl-1-phenyl-2-thio-1-butanon (5) wurde nach Lit.⁹⁾ hergestellt.

Elektrolysen: Die Elektroreduktion und Aufarbeitung der Ansätze erfolgte in der in Lit.⁶⁾ beschriebenen Weise [Becherglaszelle, 50 mmol Substrat (8.98 g 2), 60 mmol Alkylierungsmittel, Bleikathode, wasserfreier Alkohol als Solvens, Tetraethylammoniumbromid als Leitsalz] mit Hilfe der regelbaren Gleichspannungsquelle 6274 B von Hewlett-Packard bei einer Stromdichte von 3.6 mA · cm⁻² (1A bei 280 cm² Kathodenoberfläche). Das Elektrodenpotential betrug zu Beginn der Elektrolyse –1.0V gegen die gesättigte wäßrige Kalomelektrode, am Ende (nach 60–90 min) in Methanol –1.5V, in Ethanol –2.0V und in 2-Propanol –2.8V. — Das Rohprodukt wurde i. Vak. der Ölpumpe im Kugelrohr destilliert. Dabei destillierten unumgesetztes 2, Thioether 3 und Pivalophenon ab. Trennung und Reinigung erfolgten, wenn nicht anders angegeben, durch Rapid-SC an Kieselgel mit Dichlormethan als Eluens. — Thioacetal 4 oder Disulfid 11 verblieben bei der Destillation als Rückstand und wurden durch Umkristallisation oder Chromatographie gereinigt.

2,2-Dimethyl-1-(methylthio)-1-phenylpropan (3a)¹⁰⁾: Farblose Flüssigkeit. — IR (Film): 1224 cm⁻¹, 734, 705. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03 (s, 9H), 1.77 (s, 3H, SCH₃), 3.53 (s, 1H), 7.2–7.5 (m, 5H).

C₁₂H₁₈S (194.3) Ber. C 74.17 H 9.34 S 16.50
Gef. C 73.92 H 9.25 S 16.63

1-(Ethylthio)-2,2-dimethyl-1-phenylpropan (3b): Farbloses Öl¹¹⁾. — IR (Film): 1075 cm⁻¹, 740, 705. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ =

1.02 (s, 9H), 1.26 (t, 3H), 2.17 (q, 2H, SCH₂), 3.65 (s, 1H), 7.1–7.3 (m, 5H).

C₁₃H₂₀S (208.4) Ber. C 74.92 H 9.76 S 15.39
Gef. C 73.45 H 9.40 S 16.11

1-(Isopropylthio)-2,2-dimethyl-1-phenylpropan (3c): Farbloses Öl. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 (s, 9H), 1.18 (d, 6H), 2.30 (sept, 1H, SCH), 3.68 (s, 1H), 7.3 (m, 5H).

C₁₄H₂₂S (222.4) Ber. C 75.61 H 9.97 S 14.41
Gef. C 75.71 H 10.10 S 14.38

1-(Benzylthio)-2,2-dimethyl-1-phenylpropan (3d): Farbloses Öl, Reinigung durch präparative GC¹¹⁾. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.93 (s, 9H), 3.30 (s, 1H), 3.52 (s, 2H, SCH₂), 7.1–7.4 (m, 10H). — MS (70 eV): m/z (%) = 270 (3, M⁺), 215 (7, M – C₄H₈), 214 (37, M – C₄H₉), 179 (14, M – C₇H₇).

1-Methoxy-2,2-dimethyl-1-(methylthio)-1-phenylpropan (4a): Farblose Kristalle, Schmp. 55°C (Petrolether 30–50°C). — IR (KBr): 1094 cm⁻¹, 760, 720. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.96 (s, 9H), 1.93 (s, 3H, SCH₃), 3.37 (s, 3H, OCH₃), 7.1–7.5 (m, 5H).

C₁₃H₂₀OS (224.4) Ber. C 69.58 H 8.98 S 14.29
Gef. C 69.62 H 9.11 S 14.16

1-(Ethylthio)-1-methoxy-2,2-dimethyl-1-phenylpropan (4b): Farblose Kristalle, Schmp. 42°C (Petrolether 30–50°C). — IR (KBr): 1062 cm⁻¹, 730, 688. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.92 (s, 9H), 1.10 (t, 3H), 2.20 (q, 2H, SCH₂), 3.16 (s, 3H, OCH₃), 6.2–7.1 (m, 5H).

C₁₄H₂₂OS (238.4) Ber. C 70.53 H 9.30 S 13.45
Gef. C 70.73 H 9.38 S 13.61

1-(Benzylthio)-1-methoxy-2,2-dimethyl-1-phenylpropan (4d): Farblose Kristalle, Schmp. 56°C (Methanol). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.08 (s, 9H), 3.5–3.6 (m, 5H, SCH₂ + OCH₃), 7.3–7.6 (m, 10H). C₁₅H₂₄OS (300.4) Ber. C 75.95 H 8.05 S 10.67

Gef. C 75.73 H 8.06 S 10.91

1-Ethoxy-2,2-dimethyl-1-(methylthio)-1-phenylpropan (4e): Farbloses Öl. — IR (Film): 1078 cm⁻¹, 740, 710. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95 (s, 9H), 1.22 (t, 3H), 1.82 (s, 3H, SCH₃), 3.46 (q, 2H, OCH₂), 6.9–7.2 (m, 5H).

C₁₄H₂₂OS (238.4) Ber. C 70.53 H 9.30 S 13.45
Gef. C 70.20 H 8.91 S 13.52

1-Ethoxy-1-(ethylthio)-2,2-dimethyl-1-phenylpropan (4f): Farbloses Öl¹¹⁾. — IR (Film): 1075 cm⁻¹, 745, 709. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.97 (s, 9H), 1.26 (t, 3H), 1.48 (t, 3H), 2.14 (q, 2H, SCH₂), 3.58 (q, 2H, OCH₂), 7.1–7.4 (m, 5H). — MS (70 eV): m/z (%) = 252 (1, M⁺), 207 (3, M – OC₂H₅), 195 (18, M – C₄H₉), 191 (62, M – SC₂H₅), 175 (1, M – C₆H₅), 130 (2, M – OC₂H₅ – SC₂H₅).

C₁₅H₂₄OS (252.4) Ber. S 12.70 Gef. S 12.73

1-Isopropoxy-2,2-dimethyl-1-(methylthio)-1-phenylpropan (4g): Farbloses Öl¹¹⁾. — IR (Film): 1028 cm⁻¹, 734, 700. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03 (s, 9H), 1.26 (d, 6H), 1.89 (s, 3H, SCH₃), 4.00 (sept, 1H, OCH), 7.2–7.6 (m, 5H). — MS (70 eV): m/z (%) = 252 (1, M⁺), 205 (17, M – SCH₃), 195 (4, M – C₄H₉), 193 (11, M – OC₃H₇), 148 (10, M – SCH₃ – C₄H₉), 146 (38, M – SCH₃ – OC₃H₇).

3,3-Dimethyl-2-(methylthio)-1-phenyl-1-butanon (6): Aus 5; farbloses Öl, Reinigung durch präparative GC. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17 (s, 9H), 2.04 (s, 3H, SCH₃), 4.08 (s, 1H), 7.2–7.6 (m, 3H), 7.8–8.2 (m, 2H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 197.43 (CO), 138.59, 132.77, 128.59, 128.08, 58.53 (CH), 35.88 (CMe₃), 28.07 (CH₃), 16.37 (SCH₃). — MS (70 eV): m/z (%) = 222 (5, M⁺), 165 (47, M – C₄H₉), 117 (100, M – C₆H₅CO).

C₁₃H₁₈OS (222.3) Ber. C 70.22 H 8.16 S 14.42
Gef. C 69.86 H 8.24 S 14.30

2-Methoxy-3,3-dimethyl-2-(methylthio)-1-phenyl-1-butanon (7): Aus **5**; hellgelbe Kristalle, Schmp. 66–68°C, Reinigung durch präparative GC. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.17 (s, 9H), 2.04 (s, 3H, SCH₃), 3.37 (s, 3H, OCH₃), 7.2–7.6 (m, 3H), 7.8–8.2 (m, 2H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 205 (4, M – SCH₃), 147 (50, M – C₆H₅CO).

C₁₄H₂₀O₂S (252.4) Ber. C 66.65 H 7.99 S 12.71
Gef. C 66.99 H 7.71 S 12.54

Bis(2,2-dimethyl-1-phenylpropyl)disulfid (11): Diastereomerenverhältnis (RR + SS):(RS + SR) ≈ 1:1; durch Elektrolyse von **2** in Methanol ohne Alkylierungsmittel; weißer, wachsartiger Feststoff, Schmp. 55–60°C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.85 (s, 18H), 0.93 (s, 18H), 3.35 (s, 2H), 3.42 (s, 2H), 7.2 (mc, 20H). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 358 (2, M⁺), 179 (4, M/2), 147 (61, M⁺/2 – S).

C₂₂H₃₀S₂ (358.6) Ber. C 73.69 H 8.43 S 17.88
Gef. C 73.66 H 8.56 S 17.99

Das Produkt aus der Co-Elektrolyse von **2** und 2-Iodpropan in Methanol (vgl. Tab.) war laut IR-, ¹H-NMR- und Massenspektrum mit **11** identisch.

Versuche zur Reaktion von 2 mit Iodmethan und Methanol ohne Elektrolyse: 12.5 mmol (2.23 g) **2** wurden mit 16 mmol (2.3 g, 1 ml) Iodmethan in 160 ml Methanol 2 h zum Sieden erhitzt. Nach Abkühlen wurde mit 50 ml Wasser versetzt, dreimal mit Petrolether (60–70°C) extrahiert, der Extrakt über MgSO₄ getrocknet und i. Vak. im Rotationsverdampfer eingeengt. Man erhielt 1.65 g (74%) **2** zurück (IR- und ¹H-NMR-Spektrum). Weitere Reaktionsprodukte konnten weder in der organischen noch der wäßrigen Phase spektroskopisch oder durch DC nachgewiesen werden. — Dasselbe Ergebnis erhielt man bei Zusatz von jeweils einigen Tropfen Salzsäure oder Triethylamin zu der Reaktionslösung.

ESR-spektroskopischer Nachweis des 2,2-Dimethyl-1-(methylthio)-1-phenylpropyl-Radikals 8 (R = CH₃): Wie früher von uns beschrieben¹²⁾, wurde mit Hilfe der internen Elektrolysezelle S-812

(Fa. Scanlon) im Hohlraumresonator des ESR-Gerätes bei 10°C eine mit Argon gespülte 10⁻³ M Lösung von **2** und Iodmethan in wasserfreiem Methanol/0.1 mol Tetraethylammoniumbromid elektrolysiert. Während der laufenden Elektrolyse ließ sich das in Abb. 1 gezeigte ESR-Spektrum mit hoher Intensität registrieren.

CAS-Registry-Nummern

2: 40920-09-0 / **3a:** 42083-45-4 / **3b:** 42083-46-5 / **3c:** 42083-47-6 / **3d:** 105122-48-3 / **4a:** 105122-45-0 / **4b:** 105122-46-1 / **4c:** 105122-47-2 / **4d:** 105122-49-4 / **4e:** 105122-50-7 / **4f:** 105122-51-8 / **4g:** 105122-52-9 / **5:** 77387-78-1 / **6:** 105122-53-0 / **7:** 105122-54-1 / **8:** 43090-73-9 / (**R*,R***)-**11:** 105122-55-2 / (**R*,S***)-**11:** 105122-56-3

- ¹⁾ 6. Mitteilung: J. Voß, G. Wiegand, K. Hülsmeier, *Chem. Ber.* **118** (1985) 4806.
- ²⁾ K. Langner, *Diplomarbeit*, Univ. Hamburg 1985.
- ³⁾ S. Yasui, K. Nakamura, A. Ohno, S. Oka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **55** (1982) 1981.
- ⁴⁾ ^{a)} M. Dagonneau, J.-F. Hemidy, D. Cornet, J. Vialle, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 3003. — ^{b)} M. Dagonneau, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **276** (1973) 1683. — ^{c)} M. Dagonneau, *C. R. Acad. Sci., Ser. C*, **279** (1974) 285. — ^{d)} M. Dagonneau, J. Vialle, *Tetrahedron* **30** (1974) 3119. — ^{e)} M. Dagonneau, *J. Organomet. Chem.* **80** (1974) 1. — ^{f)} A. Ohno, K. Nakamura, M. Uohama, S. Oka, T. Yamabe, S. Nagata, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **48** (1975) 3718.
- ⁵⁾ L. Kistenbrügger, J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 472.
- ⁶⁾ J. Voss, C. von Bülow, T. Drews, P. Mischke, *Acta Chem. Scand., Ser. B*, **37** (1983) 519.
- ⁷⁾ C.-P. Klages, J. Voß, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2255.
- ⁸⁾ R. Huisgen, C. Fulka, I. Kalwinski, L. Xingya, G. Mloston, J. R. Moran, A. Pröbstl, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **93** (1984) 511; G. Mloston, R. Huisgen, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 1053; R. Huisgen, G. Mloston, A. Pröbstl, *ibid.* **26** (1985) 4431; R. Huisgen, G. Mloston, C. Fulka, *Heterocycles* **23** (1985) 2207.
- ⁹⁾ B. Hahn, B. Köpke, J. Voß, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 10.
- ¹⁰⁾ **3a** wird in Lit.^{4b)} ohne Angaben zu seiner Charakterisierung erwähnt.
- ¹¹⁾ Die Substanz konnte nicht ganz analysenrein erhalten werden.
- ¹²⁾ J. Voß, F.-R. Bruhn, *Liebigs Ann. Chem.* **1979**, 1931.

[218/86]