

Aliphatische Flüssigkristalle, 9¹⁾

Stereospezifische Reduktion von 1-Acyl- zu 1-Alkyl-4-phenylcyclohexanen

Wolfgang Sucrow*, Roland Heider und Norbert Joraschek

Fachbereich Chemie und Chemietechnik der Universität-Gesamthochschule-Paderborn,
Warburger Straße 100, D-4790 Paderborn

Eingegangen am 30. November 1987

Die für die Synthese von aliphatischen Flüssigkristallen wichtige Titelreaktion wird durch Reduktion der Tosylhydrazone mit Natriumcyanborhydrid ermöglicht. Während die *trans*-konfigurierten Modellketone **6a**, **7a** die Tosylhydrazone **10a**, **11a** und diese die Kohlenwasserstoffe **12a**, **13a** stereospezifisch ergeben, treten bei der Umsetzung der *cis*-Ketone **6b**, **7b** zu den Produkten **11b** und **12b**, **13b** geringfügige Abweichungen von der Stereospezifität auf.

Aliphatische Flüssigkristall-Verbindungen enthalten meistens Cyclohexanringe, von denen einer eine äquatorial angeordnete Alkylgruppe mittlerer Länge trägt²⁾. Diese wird bei der Synthese vorteilhaft über eine Acylgruppe eingeführt, welche man anschließend reduziert³⁾. Acylsubstituierte Cyclohexane lassen sich leicht äquilibrieren^{4,5)}, das thermodynamische Gleichgewicht kann einfach bestimmt^{4,5)} und der meist geringe Anteil mit axialer Acylgruppe abgetrennt werden^{5,6)}. Bei der Reduktion eines einheitlich äquatorialen Acylcyclohexan-Derivats nach Kishner-Wolff oder Clemmensen tritt jedoch Rückäquilibrierung zu einem Gemisch von Alkylcyclohexan-Derivaten mit einem gewissen Anteil des axialen Isomeren ein. Dieses läßt sich auf der Stufe des Alkylderivats schwer analytisch erfassen und abtrennen.

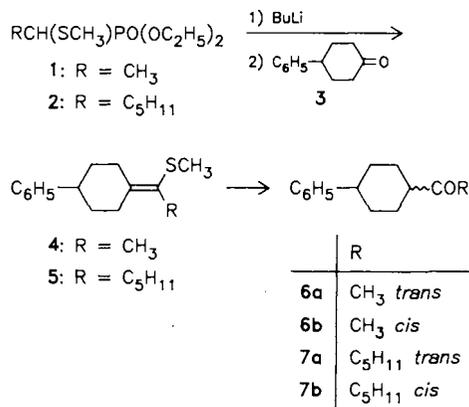
Im Rahmen unserer Synthesen aliphatischer Flüssigkristall-Verbindungen suchten wir deshalb nach einer Methode, mit der Acylcyclohexan-Derivate stereospezifisch zu Alkylcyclohexan-Derivaten reduziert werden können. Hierfür benötigten wir ein Modell, das die Erfassung der Stereoisomeren auch nach der Reduktion gestattet. Die den kommerziell erhältlichen aliphatischen Flüssigkristall-Verbindungen nahestehenden 1-[4-(4-Alkylcyclohexyl)cyclohexyl]-1-alkanone eigneten sich dafür nicht, da die resultierenden, bezüglich eines Cyclohexanringes *cis-trans*-isomeren 4,4'-Di-alkylbicyclohexyle nicht chromatographisch getrennt werden konnten. Erwartungsgemäß war aber die Situation bei der Reduktion der 1-(4-Phenylcyclohexyl)-1-alkanone **6a**, **b**, **7a**, **b** zu den 1-Alkyl-4-phenylcyclohexanen **12a**, **b**, **13a**, **b** viel besser. *cis*-^{5,6)} und *trans*-1-(4-Phenylcyclohexyl)-1-ethanon⁵⁻⁸⁾ (**6a**, **b**) sind zudem bereits literaturbekannt.

Zum Aufbau der Cyclohexylketone **6a**, **b**, **7a**, **b** wählten wir jedoch den für die Synthese von Flüssigkristallen vorgezeichneten Weg. Wir gingen von kommerziellem 4-Phenylcyclohexanon (**3**) aus, das nach Corey und Shulman⁹⁾ über die Thioenolether **4**, **5** in die Gemische der isomeren Ketone **6a**, **b** und **7a**, **b** übergeführt wurde. Obwohl **4** und **5** nach unterschiedlichen Methoden hydrolysiert wurden (siehe Experimenteller Teil), bildeten sich die Gemische **6a**, **b** und **7a**, **b** etwa im Verhältnis des thermodynamischen Gleichgewichts. Die *cis*- und *trans*-Formen lassen sich leicht

Aliphatic Liquid Crystals, 9¹⁾. — Stereospecific Reduction of 1-Acyl- to 1-Alkyl-4-phenylcyclohexanes

The title reaction — important for the synthesis of aliphatic liquid crystals — is accomplished by reduction of the tosylhydrazones with sodium cyanoborohydride. While the *trans*-configured model ketones **6a**, **7a** give the tosylhydrazones **10a**, **11a**, and these give the hydrocarbons **12a**, **13a** stereospecifically, reactions of the *cis*-ketones **6b**, **7b** to the products **11b** and **12b**, **13b** occur with minor deviations from stereospecificity.

chromatographisch in die mit Ausnahme von **7b** kristallinen Isomeren auftrennen, anschließend wurden **6a**, **6b**, **7a** und **7b** jedes für sich der Äquilibrierung mit Kaliumhydroxid in Methanol unterworfen. Dabei ergaben **6a** und **6b** ein Verhältnis von **6a**:**6b** = 90:10 (Lit.⁵⁾ 92:8) und **7a** und **7b** eines von 91.5:8.5.



Zur Anreicherung bei der Gewinnung der *cis*-Ketone **6b** und **7b** wurde die Äquilibrierung auch in Triethylenglycol bei 180–190°C durchgeführt, das Gleichgewichtsverhältnis durch rasches Abkühlen eingefroren und zu **6a**:**6b** = 79:21 sowie zu **7a**:**7b** = 83:17 bestimmt.

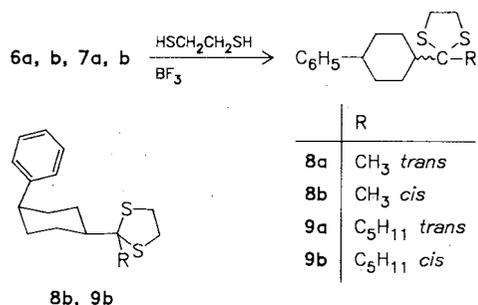
In den *cis*-Ketonen **6b** und **7b** stehen die Acylreste axial. Im ¹H-NMR-Spektrum erkennt man das an der Verschiebung der Signale der angularen Protonen zu tieferem Feld und an der Aufspaltung der Signale zweier Ring-Methylengruppen von 2.0 ppm bei **6a**, **7a** in aufgespaltene Triplets bzw. Multipletts bei δ = 2.2 und δ = 1.7–1.8 bei **6b**, **7b**; im ¹³C-NMR-Spektrum von **6b**, **7b** erscheint das C-1-Signal des Cyclohexanringes um ca. 4 ppm bei höherem Feld als in **6a**, **7a**.

Einheitliche Proben der Ketone **6a**, **b**, **7a**, **b** wurden nach Huang-Minlon in Triethylenglycol bei ca. 230°C reduziert.

Die resultierenden Stereoisomeren **12a,b** und **13a,b** unterscheiden sich deutlich im GC. Aus **6a** und **6b** resultiert ein gemittelt Verhältnis von **12a:12b** = 94:6, aus **7a** und **7b** übereinstimmend 94:6. Die Reaktion verläuft also nicht stereospezifisch. Das erhaltene Isomerenverhältnis entspricht aber auch nicht dem auf der Stufe der Ketone beobachteten Gleichgewicht und dürfte deshalb wohl die Äquilibrierung der Hydrazone-Zwischenstufe widerspiegeln.

Zu einem ähnlichen Resultat führt die dreiphasige Clemmensen-Reduktion mit heißer halbkonzentrierter Salzsäure. Einheitliches **6a** ergibt ein Verhältnis von **12a:12b** = 97:3, einheitliches **6b** von **12a:12b** = 82:18, wenn auch in guten Ausbeuten.

Zur Thioacetalentschwefelung werden die einheitlichen Ketone **6a,b**, **7a,b** zunächst mit Ethylendithiol in die Dithioacetale übergeführt. Die Bildung der *cis*-konfigurierten Dithioacetale **8b**, **9b** erfolgt nicht stereospezifisch, doch kann der kleine Anteil von 2–5% *trans*-Isomer durch Kristallisation leicht entfernt werden.

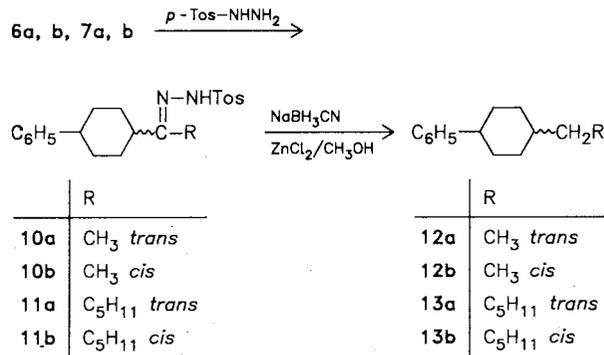


Die NMR-Spektren der *cis*-Dithioacetale weisen auf eine Konformationsänderung hin: Im ¹H-NMR-Spektrum werden die 4-H-Signale des Cyclohexanringes um 0,6 ppm zu tieferem Feld verschoben, besonders auffallend sind jedoch die Hochfeldverschiebungen der C-4-Signale des Cyclohexanringes (ca. 8 ppm) und C-1-Signale des Phenylringes (ca. 2 ppm) im ¹³C-NMR-Spektrum gegenüber denen der *trans*-Verbindungen. Offenbar ähnelt der 2-Alkyl-1,3-dithiol-2-yl-Rest in seiner Raumbeanspruchung einer *tert*-Butylgruppierung, nimmt wie diese eine äquatoriale Position ein und verweist den Phenylrest damit in eine axiale Stellung.

Mehrere Desulfurierungsversuche zeigten, daß die Stereoselektivität mit der Aktivität des Raney-Nickels steigt. Die besten Resultate wurden mit Raney-Nickel T1¹⁰ erzielt, aber selbst damit erfolgte nicht einmal die Reduktion der *trans*-konfigurierten Dithioacetale stereospezifisch: **8a** ergab ein Verhältnis von **12a:12b** = 96:4, **9a** von **13a:13b** = 97:3, **8b** nur ein Verhältnis von **12a:12b** = 19:81 und **9b** von **13a:13b** = 28:72, wenn auch alles bei guten Gesamtausbeuten.

Die Reduktion der Tosylhydrazone nach Caglioti¹¹) haben wir in einigen Variationen untersucht. Wir haben dazu die sterisch einheitlichen *trans*-Ketone **6a**, **7a** und das *cis*-Keton **6b** in Ausbeuten von 85 bis 87% stereospezifisch zu den Tosylhydrazonen **10a,b**, **11a** umsetzen können, wenn die Reaktion in Ethanol bei Raumtemperatur durchgeführt wurde. Die *cis*-Verbindung **11b** aus **7b** enthielt auch unter diesen schonenden Bedingungen noch 1% vom Isomeren **11a**, das durch Kristallisation entfernt wurde. Umsetzung

mit Tosylhydrazin nach der üblichen Methode in siedendem Ethanol¹²) führt im Falle der *cis*-Ketone **6b**, **7b** zu äquilibrierten Tosylhydrazonen.



Bei der Reduktion der Tosylhydrazone haben wir die besten Erfahrungen mit der Methode von Kim¹³) gemacht, die Natriumcyanborhydrid und Zinkchlorid in Methanol einsetzt. Die einheitlichen Tosylhydrazone **10a** und **11a** führten stereospezifisch in Ausbeuten von 92 bzw. 93% zu den 1-Alkyl-4-phenylcyclohexanen **12a**, **13a**, einheitliches **10b** und **11b** ergaben **12b** und **13b** mit einem Anteil von 1% **12a** bzw. **13a**.

Natriumcyanborhydrid in DMF/Sulfolan¹²) ergibt eine genauso hohe Stereosepezifität, jedoch waren die Reaktionszeiten länger, die Ausbeuten in hohem Maße von der Qualität der Reagenzien abhängig und Lösungsmittelreste schwer zu entfernen. Wir haben diesen Weg deshalb nicht weiter verfolgt.

Die Methode von Kim erfüllt somit als bisher einzige die für unsere Synthesen geforderte Stereosepezifität und hohe -selektivität.

Die 1-Alkyl-4-phenylcyclohexane **12a,b**, **13a,b** sind ölige Substanzen, deren Einheitlichkeit gaschromatographisch und im ¹³C-NMR-Spektrum überprüft wurde. Auffallend ist hier die Hochfeldverschiebung von über 4 ppm, welche die C-1-Signale des Cyclohexanringes und die diesen benachbarten Methylen-C-Signale der Seitenketten in den *cis*-konfigurierten Kohlenwasserstoffen **12b** und **13b** gegenüber denen in den *trans*-Isomeren **12a** und **13a** erfahren. Verbindung **13a** ist ohne nähere Charakterisierung in der Literatur erwähnt worden¹⁴).

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Fa. E. Merck, Darmstadt, für die Unterstützung dieser Arbeit, sowie den Herren Dr. R. Lüschen, T. S. Gofur und R. Vormberg, Paderborn, für vorbereitende Experimente und den Herren Dr. H. Stenner und W. Klusmeier, Paderborn, für ihre Hilfe bei der Gaschromatographie.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer 177 (KBr-Preßlinge): — ¹H-NMR: Varian EM 390, CDCl₃, TMS als innerer Standard oder Bruker WM 250, CDCl₃, bezogen auf CHCl₃ (δ = 7.24 ppm). — ¹³C-NMR: Bruker WM 250, CDCl₃. — Schmelzpunkte: Mettler FP 52, verbunden mit dem Polarisationsmikroskop Ortholux der Fa. Leitz. — Säulenchromatographie: (1) Petroleumbenzin/CH₂Cl₂ (70:30), (2) Petroleumbenzin/Diethylether (90:10), (3) Petroleumbenzin/Diethylether

(95:5), (4) CH_2Cl_2 /Essigester (19:1), (5) Petroleumbenzin. — DC: Merck-Fertigplatten Aluminiumfolie F₂₅₄, Lösungsmittelsysteme wie oben, das zur Chromatographie verwendete Petroleumbenzin hatte Sdp. 50–70°C. — GC: Hewlett-Packard 5890 mit Integrator 3390A und Kaltaufgabesystem Gerstel 502, 25-m-Kapillarsäule SE 52, Programme (1) 100–200°C, (2) 150–250°C, (3) 200–280°C, alle mit 12°C/min. — HPLC: Merck-Hitachi 655A, SI-100-Säule, 25 cm × 0.4 cm, Korngröße 5 µm, (1) Hexan/Essigester (80:20), (2) Hexan/Essigester (90:10), Durchflußrate 1 ml/min.

[1-(Methylthio)hexyl]phosphonsäure-diethylester (2): Zur Lösung von 28.4 g (0.14 mol) [(Methylthio)methyl]phosphonsäure-diethylester⁹⁾ in 450 ml absol. THF tropfte man unter N₂ bei –78°C 100 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan, rührte 4 h bei –70°C, tropfte 33.2 g (0.17 mol) *n*-Pentyljodid zu und rührte noch 1 h bei –70°C und 15 h bei Raumtemp. Nach Eindampfen i. Vak. zersetzte man mit 150 ml Wasser, extrahierte dreimal mit je 150 ml Ether, wusch die gesammelten Etherphasen mit gesättigter Natriumchlorid-Lösung, trocknete über Natriumsulfat, dampfte i. Vak. ein und fraktionierte den Rückstand bei 93°C/0.3 Torr: 34.3 g (89%). — *R*_f(1) = 5.86 min. — ¹H-NMR: δ = 0.94 (t; 3H, CH₃-CH₂CH₂), 1.36 (t; 6H, CH₃CH₂O), 1.5–2.5 (m; 6H, (CH₂)₃), 2.28 (s; 3H, CH₃S), 2.35–2.85 (m; 1H, HCP), 4.21 (m; 4H, CH₂O).

C₁₁H₂₅O₃PS (268.4) Ber. C 49.23 H 9.39
Gef. C 49.13 H 9.51

1-[1-(Methylthio)ethyliden]-4-phenylcyclohexan (4): Zur Lösung von 18.0 g (85 mmol) [1-(Methylthio)ethyl]phosphonsäure-diethylester⁹⁾ (1) in 300 ml absol. THF tropfte man unter N₂ bei –78°C in 30 min 44.1 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan, rührte 4 h bei –70°C, tropfte dann 5.5 g (31.6 mmol) 4-Phenylcyclohexanon¹⁵⁾ (3) in 50 ml THF zu, rührte 1 h bei –70°C, ließ innerhalb von 1 h auf Raumtemp. kommen und rührte 15 h bei 45°C. Nach Zersetzen mit 400 ml Wasser trennte man die organische Phase ab, schüttelte die wässrige mit Ether aus, wusch die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung, trocknete über Natriumsulfat, dampfte i. Vak. ein und chromatographierte den Rückstand mit (1) an 150 g Kieselgel: 6.1 g (83%), *R*_f(2) = 4.43 min, *R*_f(1) = 0.28. — ¹H-NMR: δ = 2.05 (s; 3H, CH₃C=), 2.24 (s; 3H, CH₃S), 3.35–3.45 (m; 1H, CHC₆H₅), 7.18–7.33 (m; 5H, C₆H₅). — MS: *m/z* = 232 (12%, M⁺), 231 (100, M – 1), 216 (65, M – CH₃).

C₁₅H₂₀S (232.4) Ber. C 77.53 H 8.67
Gef. C 77.41 H 8.49

1-[1-(Methylthio)hexyliden]-4-phenylcyclohexan (5): Man setzte 21.0 g (78 mmol) 2, 40.8 ml einer 1.6 M Lösung von Butyllithium in Hexan und 5.1 g (29.3 mmol) 3 wie bei 4 um und erhielt 6.75 g (80%), *R*_f(2) = 6.76 min, *R*_f(1) = 0.45. — ¹H-NMR: δ = 0.94 (t; 3H, CH₃CH₂), 2.19 (s; 3H, CH₃S), 2.38 (t; 2H, CH₂C=), 3.40–3.50 (m; 1H, CHC₆H₅), 7.17–7.36 (m; 5H, C₆H₅). — MS: *m/z* = 288 (22%, M⁺), 287 (100, M – 1), 273 (20, M – CH₃).

C₁₉H₂₈S (288.5) Ber. C 79.10 H 9.78
Gef. C 78.99 H 10.14

1-(4-Phenylcyclohexyl)-1-ethanon (6a,b): Zur Lösung von 5.4 g (23.2 mmol) 4 in 250 ml Toluol tropfte man unter N₂ und Rühren 85 ml 60proz. Perchlorsäure, erhitzte 15 min zum Sieden, kühlte ab, versetzte mit 450 ml Wasser, trennte die organische Phase ab, schüttelte die wässrige mit Ether aus und trocknete die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat. Das Rohprodukt zeigte im GC (siehe unten) ein ungefähres Verhältnis von äquatorialem (6a) zu axialem Keton (6b) wie 90:10. Nach dem Eindampfen i. Vak. wurde der Rückstand mit (2) an 270 g Kieselgel chromatographiert, dabei wurde das axiale Keton 6b zuerst eluiert und nach einer Mischfraktion das äquatoriale 6a, zusammen 4.13 g (88%).

trans-Keton 6a: Aus Methanol Schmp. 55°C (Lit.^{5–8)} 54–58°C), *R*_f(1) = 6.11 min, *R*_f(2) = 0.14. — IR: 1705 cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 1.49 (aufgespaltenes t; 4H, CH₂), 2.02 (aufgespaltenes t; 4H, CH₂), 2.17 (s; 3H, CH₃), 2.35–2.50 (m; 2H, CHC₆H₅ und CHCO), 7.16–7.32 (m; 5H, C₆H₅). — ¹³C-NMR: δ = 27.9 (q; CH₃), 28.7 (t), 33.4 (t; CH₂CH₂), 43.7 (d; CHC₆H₅), 51.0 (d; CHCO), 126.0, 126.7, 128.3, 146.8 (C₆H₅), 211.6 (CO). — MS: *m/z* = 202 (100%, M⁺), 184 (97, M – H₂O).

cis-Keton 6b: Aus Methanol Schmp. 53°C (Lit.⁵⁾ 53–55°C, vergleiche aber Lit.⁶⁾: 38–39°C), *R*_f(1) = 5.85 min, *R*_f(2) = 0.19. — IR: 1705 cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 1.63 (aufgespaltenes t; 4H, CH₂), 1.70–1.80 (m; 2H, CH₂), 2.21 (aufgespaltenes t; 2H, CH₂), 2.18 (s; 3H, CH₃), 2.51–2.62 (m; 2H, CHC₆H₅ und CHCO), 7.14–7.30 (m; 5H, C₆H₅). — ¹³C-NMR: δ = 26.8 (q; CH₃), 27.9 (t), 30.3 (t; CH₂-CH₂), 43.5 (d; CHC₆H₅), 47.0 (d; CHCO), 125.8, 126.8, 128.2, 146.8 (C₆H₅), 211.2 (CO). — MS wie bei 6a.

Basenkatalysierte Äquilibrierung von 6a,b. — a) Je 20 mg einheitliches *trans*-Keton 6 oder *cis*-Keton 6b wurden mit je 5.6 mg Kaliumhydroxid in je 2 ml Methanol unter N₂ 3 h lang auf 65°C erwärmt. Man arbeitete mit Wasser und Ether auf und überprüfte beide Proben im GC (Programm 1) auf das Verhältnis von 6a:6b. Es betrug in beiden Proben 90:10 (in Lit.⁵⁾ wird mit Natriumethanolat in Ethanol ein Verhältnis von 92:8 gefunden).

b) Die Lösung von 2.0 g 6a und 500 mg Kaliumhydroxid in 40 ml Triethylenglycol wurde für einige Minuten unter N₂ auf 180–190°C erhitzt und anschließend in ein auf –50°C abgekühltes Gemisch von 250 ml Methanol und 15 ml 5proz. Salzsäure gegossen. Nach Zugabe von 300 ml Wasser schüttelte man mit Dichlormethan aus, wusch die organische Phase mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknete über Natriumsulfat und überprüfte das Verhältnis von 6a:6b im GC (Programm 1). Es betrug 79:21. Man dampfte i. Vak. ein, chromatographierte den Rückstand an 200 g Kieselgel und eluierte 0.38 g (19%) 6b und 1.52 g (76%) 6a.

1-(4-Phenylcyclohexyl)-1-hexanon (7a,b): Zur Lösung von 8.55 g (45 mmol) Titanatetrachlorid in 60 ml Eisessig¹⁶⁾ gab man unter N₂ 6.5 g (22.5 mmol) 5, rührte 20 min, gab 1.7 ml Wasser zu und rührte 24 h. Man versetzte mit Chloroform, wusch mit Wasser, gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Natriumchlorid-Lösung und trocknete über Natriumsulfat. Das Rohprodukt zeigte im GC (siehe unten) ein ungefähres Verhältnis von äquatorialem (7a) zu axialem Keton (7b) wie 93:7. Nach dem Eindampfen i. Vak. wurde der Rückstand mit (3) an 270 g Kieselgel chromatographiert, dabei wurde das axiale Keton 7b zuerst eluiert und nach einer Mischfraktion das äquatoriale 7a, zusammen 5.35 g (92%).

trans-Keton 7a: Aus Methanol Schmp. 39°C, *R*_f(2) = 5.58 min, *R*_f(3) = 0.21. — IR: 1710 cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 0.91 (t; 3H, CH₃), 1.25–1.40 (m; 4H, Seitenketten-CH₂), 1.41–1.64 (m; 6H, CH₂), 1.90–2.10 (m; 4H, Ring-CH₂), 2.32–2.60 (m; 2H, CHCO, CHC₆H₅), 2.47 (t; 2H, CH₂CO), 7.15–7.32 (m; 5H, C₆H₅). — ¹³C-NMR: δ = 13.9 (CH₃), 22.5, 23.5, 28.8, 31.5, 33.4, 40.8 (CH₂CO), 43.7 (CC₆H₅), 50.4 (CHCO), 126.0, 126.7, 128.3, 146.8 (C₆H₅), 213.9 (CO). — MS: *m/z* = 257 (81%, M – H), 239 (100, M – H₂O – H), 99 (25, COC₅H₁₁).

C₁₈H₂₆O (258.4) Ber. C 83.67 H 10.14
Gef. C 83.83 H 10.39

cis-Keton 7b: Öl, *R*_f(2) = 5.22 min, *R*_f(3) = 0.28. — IR (Film): 1710 cm⁻¹. — ¹H-NMR: δ = 0.90 (t; 3H, CH₃), 1.20–1.40 (m; 4H, Seitenketten-CH₂), 1.52–1.82 (m; 8H, CH₂), 2.10–2.30 (M; 2H, Ring-CH₂), 2.45–2.70 (m; 2H, CHCO, CHC₆H₅), 2.46 (t; 2H, CH₂-CO), 7.13–7.30 (m; 5H, C₆H₅). — ¹³C-NMR: δ = 13.9 (CH₃), 22.5,

23.7, 26.9, 30.4, 31.6, 40.4 (CH₂CO), 43.5 (C₆H₅), 46.3 (CHCO), 126.0, 127.0, 128.4, 147.1 (C₆H₅), 213.7 (CO). — MS wie oben.

C₁₈H₂₆O (258.4) Ber. C 83.67 H 10.14
Gef. C 83.67 H 10.14

Basenkatalysierte Äquilibrierung von 7a,b. — a) Je 20 mg einheitliches *trans*-Keton **7a** bzw. *cis*-Keton **7b** wurden wie bei **6a,b** äquilibriert. Beide ergeben im GC (Programm 2) ein Verhältnis von **7a:7b** = 91.5:8.5.

b) 2.0 g **7a** wurden bei 180–190°C wie **6a** äquilibriert. Das Verhältnis von **7a:7b** betrug im Rohprodukt nach GC (Programm 2) 83:17. Nach dem Eindampfen i. Vak. wurde das Rohprodukt mit (2) an 200 g Kieselgel chromatographiert, man eluierte dabei 0.32 g (16%) **7b** und 1.54 g (77%) **7a**.

Huang-Minlon-Reduktion von 6a/b: Die Lösung von 100 mg einheitlichem **6a**, 4.7 g Kaliumhydroxid und 4.3 g Hydrazinhydrat in 40 ml Triethylenglycol wurde 3 h unter N₂ zum Sieden erhitzt. Man tauschte den Rückflußkühler gegen eine Destillierbrücke aus, destillierte innerhalb von 3 h Hydrazin und Wasser bis zum Ansteigen der Innentemp. auf 230°C ab und beließ 1 h bei dieser Temperatur. Wegen der Leichtflüchtigkeit der Kohlenwasserstoffe arbeitete man nach dem Abkühlen Rückstand und Destillat mit Wasser und Ether auf, wusch die vereinigten Etherphasen mit verdünnter Salzsäure und Wasser, trocknete über Magnesiumsulfat und destillierte den Rückstand des Filtrats bei 0.2 Torr/120°C (Bad) in einem Kugelrohr: 73 mg (78%), nach GC (Programm 1, siehe unten) **12a:12b** = 95:5.

Aus 100 mg einheitlichem **6b** erhielt man entsprechend 65 mg (70%), nach GC (Programm 1, siehe unten) **12a:12b** = 93:7.

Huang-Minlon-Reduktion von 7a/b: Man reduzierte 100 mg einheitliches **7a** wie oben, destillierte bei 0.2 Torr/200°C in einem Kugelrohr und erhielt 80 mg (85%), nach GC (Programm 1, siehe unten) **13a:13b** = 94:6.

Aus 100 mg einheitlichem **7b** erhielt man entsprechend 83 mg (88%), nach GC (Programm 1, siehe unten) **13a:13b** = 94:6.

Clemmensen-Reduktion von 6a/b: Man erwärmte das Gemisch von 0.22 g einheitlichem **6a** und 2 g amalgamiertem Zink mit 6 ml halbkonzentrierter Salzsäure unter Rühren auf 105°C und fügte nach 2 und 4 h je 0.35 ml konzentrierte Salzsäure zu. Nach 5 h kühlte man ab, versetzte mit Wasser, schüttelte mit Ether aus, wusch die Etherlösung mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und Wasser, trocknete mit Magnesiumsulfat, dampfte das Filtrat i. Vak. ein und destillierte bei 0.3 Torr/140°C (Bad) in einem Kugelrohr: 0.17 g (83%), nach GC (Programm 1, siehe unten) **12a:12b** = 97:3.

Aus 72 mg einheitlichem **6b** erhielt man entsprechend 57 mg (85%), nach GC (Programm 1, siehe unten) **12a:12b** = 82:18.

2-Methyl-2-(trans-4-phenylcyclohexyl)-1,3-dithiolan (8a): Man rührte die Lösung von 0.50 g (2.5 mmol) einheitlichem **6a** und 1.13 ml Bortrifluorid-Ether in 8.8 ml Ethandithiol 1 h unter N₂ bei Raumtemp., gab 50 ml Wasser zu, schüttelte mit Dichlormethan aus, wusch mit Wasser, trocknete mit Natriumsulfat, dampfte das Filtrat i. Vak. ein, trocknete bei 0.3 Torr/40°C, chromatographierte den Rückstand mit (3) an 50 g Kieselgel, kristallisierte den Rückstand des Eluats aus Methanol und erhielt 0.65 g (94%) geruchsfreies **8a**, Schmp. 76°C, R_f(3) = 3.91 min, R_f(3) = 0.39. — ¹H-NMR: δ = 1.78 (s; 3H, CH₃), 2.35–2.65 (m; 1H, CHC₆H₅), 3.33 (s; 4H, CH₂S), 7.19–7.38 (m; 5H, C₆H₅). — ¹³C-NMR: δ = 29.9 (q; CH₃), 30.6 (t), 34.2 (t), 39.5 (t; CH₂S), 44.1 (d; CHC₆H₅), 50.5 (d; CHCS₂), 71.8 (s; CS₂), 125.9, 126.7, 128.3, 147.1 (C₆H₅). — MS: m/z = 279 (100%, M + 1).

C₁₆H₂₂S₂ (278.5) Ber. C 69.01 H 7.96
Gef. C 68.88 H 7.78

2-Methyl-2-(cis-4-phenylcyclohexyl)-1,3-dithiolan (8b): Man setzte 0.50 g (2.5 mmol) einheitliches **6b** wie bei **6a** um und erhielt nach gleicher Aufarbeitung und Chromatographie ein Produkt, das nach GC (Programm 3) 2–5% **8a** enthielt. Dieses blieb jedoch bei der Kristallisation aus Methanol in der Mutterlauge: 0.62 g (90%) geruchsfreies **8b**, Schmp. 45–46°C, R_f(3) = 3.71 min, R_f(3) = 0.40. — ¹H-NMR: δ = 1.65 (s; 3H, CH₃), 3.07 (breites s; 1H, CHC₆H₅), 3.26 („d“; 4H, CH₂S), 7.15–7.38 (m; 5H, C₆H₅). — ¹³C-NMR: δ = 25.8 (t), 29.9 (q; CH₃), 30.3 (t), 36.1 (d; CHC₆H₅), 39.4 (t; CH₂S), 50.9 (d; CHCS₂), 72.0 (s; CS₂), 125.3, 127.6, 128.1, 144.7 (C₆H₅). — MS: m/z = 278 (14%, M⁺), 159 (43, M – 2-Methyl-1,3-dithioly), 119 (100, M – C₆H₅C₆H₁₀).

C₁₆H₂₂S₂ (278.5) Ber. C 69.01 H 7.96
Gef. C 69.19 H 7.97

2-Pentyl-2-(trans-4-phenylcyclohexyl)-1,3-dithiolan (9a): Man setzte 1.00 g (3.87 mmol) einheitliches **7a**, 1.77 ml Bortrifluorid-Ether und 13.7 ml Ethandithiol wie bei **8a** um, arbeitete wie dort auf, erhielt jedoch nach der Chromatographie ein öliges Produkt, 1.22 g (94%), R_f(3) = 5.86 min, R_f(3) = 0.49. — ¹H-NMR: δ = 0.93 (t; 3H, CH₃), 2.42–2.60 (m; 1H, CHC₆H₅), 3.24 („d“; 4H, CH₂S), 7.16–7.33 (m; 5H, C₆H₅). — ¹³C-NMR: δ = 14.1 (CH₃), 22.6, 26.2, 29.8, 32.1, 34.3, 40.0 (CH₂S), 42.6, 44.3 (CHC₆H₅), 47.8 (CHCS₂), 76.9 (CS₂), 125.9, 126.8, 128.3, 147.3 (C₆H₅). — MS: m/z = 335 (8%, M + 1), 334 (43, M⁺), 263 (56, M – C₃H₁₁), 175 (100, 2-Hexyl-1,3-dithioly).

C₂₀H₃₀S₂ (334.6) Ber. C 71.80 H 9.04
Gef. C 71.66 H 8.92

2-Pentyl-2-(cis-4-phenylcyclohexyl)-1,3-dithiolan (9b): Man setzte 0.50 g (1.9 mmol) einheitliches **7b** wie bei **8a** um und erhielt ein Rohprodukt, das nach GC 2–5% **8a** enthielt. Dieses blieb bei der Kristallisation aus Methanol in der Mutterlauge: 0.57 g (88%) **8b**, Schmp. 46–47°C, R_f(3) = 5.57 min, einheitlich, R_f(3) = 0.51. — ¹H-NMR: δ = 0.91 (t; 3H, CH₃), 3.07 (breites s; 1H, CHC₆H₅), 3.17 („d“; 4H, CH₂S), 7.15–7.40 (m; 5H, C₆H₅). — ¹³C-NMR: δ = 14.0 (CH₃), 22.6, 25.0, 26.0, 30.4, 32.0, 36.4 (CHC₆H₅), 39.8 (CH₂S), 42.5, 48.2 (CHCS₂), 77.0 (CS₂), 125.2, 127.6, 128.1, 145.0 (C₆H₅). — MS: m/z = 335 (100%, M + 1).

C₂₀H₃₀S₂ (334.6) Ber. C 71.80 H 9.04
Gef. C 71.83 H 9.02

Desulfurierung von 8a: Man rührte die Lösung von 0.20 g (0.72 mmol) **8a** in 150 ml Ethanol 1 h mit ca. 5 g Raney-Nickel T1¹⁰ bei 40°C, filtrierte, dampfte i. Vak. ein, nahm mit Ether auf, wusch mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat, dampfte wieder i. Vak. ein und chromatographierte mit (5) an 30 g Kieselgel: 122 mg (90%), nach GC (Programm 1, siehe unten) **12a:12b** = 96:4.

Desulfurierung von 8b: Man rührte die Lösung von 0.20 g (0.72 mmol) **8b** in 150 ml Ethanol 2 h bei Raumtemp. mit ca. 5 g Raney-Nickel T1¹⁰, arbeitete wie nach der Desulfurierung von **8a** auf und erhielt 108 mg (80%), nach GC (Programm 1, siehe unten) **12a:12b** = 19:81.

Desulfurierung von 9a: Man rührte die Lösung von 0.50 g (1.5 mmol) **9a** in 250 ml Ethanol 2 h mit ca. 13 g Raney-Nickel T1¹⁰ bei Raumtemp., arbeitete wie bei der Desulfurierung von **8a** auf und erhielt 0.31 g (85%), nach GC (Programm 1, siehe unten) **13a:13b** = 97:3.

Desulfurierung von 9b: Man rührte die Lösung von 0.15 g (0.45 mmol) **9b** in 100 ml Ethanol 2 h mit ca. 4 g Raney-Nickel T1¹⁰ bei Raumtemp. und arbeitete wie nach der Desulfurierung von **8a** auf: 89 mg (81%), nach GC (Programm 1, siehe unten) **13a:13b** = 28:72.

1-(trans-4-Phenylcyclohexyl)-1-ethanon-p-tolylsulfonylhydrazon (10a): Man rührte die Lösung von 0.30 g (1.48 mmol) einheitlichem **6a** und 0.33 g (1.77 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in 4 ml Ethanol unter N₂ 24 h bei Raumtemp., kühlte auf -20°C und saugte dann ab: 0.48 g (87%) aus Methanol, Schmp. 160–161°C, R_f(HPLC, 1) = 8.04 min, einheitlich, R_f(4) = 0.60. – ¹H-NMR: δ = 1.75 (s; 3H, CH₃C=N), 2.17 (breites s; 1H, CHC=N), 2.42 (s; 3H, CH₃C₆H₄), 2.43–2.49 (breites s; 1H, CHC₆H₅), 7.14–7.36 (m; 7H, C₆H₅ und Tosyl-3,5-H), 7.85 („d“; 2H, Tosyl-2,6-H). – ¹³C-NMR: δ = 14.0 (CH₃C=N), 21.6 (CH₃C₆H₄), 30.1, 33.7, 43.9 (CHC₆H₅), 46.3 (CHC=N), 126.0, 126.7, 128.1, 128.3, 129.4, 135.7, 143.8, 147.0 (arom. C), 161.3 (C=N). – MS: *m/z* = 371 (27%, M + 1), 370 (100, M⁺).

C₂₁H₂₆N₂O₂S (370.5) Ber. C 68.08 H 7.07 N 7.56
Gef. C 68.23 H 6.97 N 7.42

1-(cis-4-Phenylcyclohexyl)-1-ethanon-p-tolylsulfonylhydrazon (10b): 0.20 g (0.99 mmol) einheitliches **6b** wurden mit 0.22 g (1.18 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in 2.5 ml Ethanol wie **6a** umgesetzt, aus Methanol 0.31 g (85%), Schmp. 133°C, R_f(HPLC, 1) = 7.37 min, einheitlich, R_f(4) = 0.62. – ¹H-NMR: δ = 1.76 (s; 3H, CH₃C=N), 2.33 (s; 3H, CH₃C₆H₄), 2.45 (m; 2H, CHC₆H₅ und CHC=N), 6.99–7.26 (m; 7H, C₆H₅ und Tosyl-3,5-H), 7.84 („d“; 2H, Tosyl-2,6-H). – ¹³C-NMR: δ = 13.2 (CH₃CH₂), 21.5 (CH₃C₆H₄), 27.4, 29.3, 41.3 (CH=N), 43.2 (CHC₆H₅), 125.5, 126.8, 128.1, 129.4, 135.5, 143.7, 147.1 (arom. C), 159.7 (C=N). – MS: *m/z* = 371 (2%, M + 1), 370 (64, M⁺), 215 (100, M – CH₃C₆H₄SO₂).

C₂₁H₂₆N₂O₂S (370.5) Ber. C 68.08 H 7.07 N 7.56
Gef. C 68.25 H 6.92 N 7.37

1-(trans-4-Phenylcyclohexyl)-1-hexanon-p-tolylsulfonylhydrazon (11a): 0.40 g (1.55 mmol) einheitliches **7a** wurden mit 0.35 g (1.88 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in 5 ml Ethanol wie **6a** umgesetzt, aus Methanol 0.56 g (85%), Schmp. 144°C, R_f(HPLC, 2) = 10.06 min, R_f(4) = 0.78. – ¹H-NMR: δ = 0.85 (t; 3H, CH₃CH₂), 2.41 (s; 3H, CH₃C₆H₄), 2.45 (m; 1H, CHC₆H₅), 7.15–7.35 (m; 7H, C₆H₅ und Tosyl-3,5-H), 7.83 („d“; 2H, Tosyl-2,6-H). – ¹³C-NMR: δ = 13.8 (CH₃CH₂), 21.5 (CH₃C₆H₄), 22.3, 25.0, 28.5, 30.5, 31.9, 33.8, 43.8 (CHC₆H₅), 45.1 (CHC=N), 125.9, 126.7, 128.0, 128.3, 129.3, 135.6, 143.7, 147.1 (arom. C), 164.4 (C=N). – MS: *m/z* = 426 (10%, M⁺), 271 (100, M – CH₃C₆H₄SO₂).

C₂₅H₃₄N₂O₂S (426.6) Ber. C 70.38 H 8.03 N 6.57
Gef. C 70.47 H 7.98 N 6.67

1-(cis-4-Phenylcyclohexyl)-1-hexanon-p-tolylsulfonylhydrazon (11b): 0.25 g (0.97 mmol) einheitliches **7b** wurden mit 0.22 g (1.18 mmol) *p*-Toluolsulfonsäurehydrazid in 3 ml Ethanol wie **6a** umgesetzt, das Rohprodukt enthielt nach üblicher Aufarbeitung noch ca. 1% **11a**, das aber nach Kristallisation aus Methanol in der Mutterlauge verblieb, 0.31 g (75%), Schmp. 114–115°C, R_f(HPLC, 2) = 8.52 min, R_f(4) = 0.81. – ¹H-NMR: δ = 0.85 (t; 3H, CH₃CH₂), 2.33 (t; 3H, CH₃C₆H₄), 2.47 (breites m; 2H, CHC₆H₅ und CHC=N), 7.05–7.35 (m; 7H, C₆H₅ und Tosyl-3,5-H), 7.77–7.82 (m; 2H, Tosyl-2,6-H). – ¹³C-NMR: δ = 13.8 (CH₃CH₂), 21.5 (CH₃C₆H₄), 22.3, 24.9, 27.6, 28.7, 29.5, 31.9, 39.8 (CHC=N), 43.2 (CHC₆H₅), 125.6, 126.9, 128.1, 129.4, 135.6, 143.7, 147.1 (arom. C), 163.0 (C=N). – MS: *m/z* = 426 (20%, M⁺), 271 (100, M – CH₃C₆H₄SO₂).

C₂₅H₃₄N₂O₂S (426.6) Ber. C 70.38 H 8.03 N 6.57
Gef. C 70.59 H 8.10 N 6.32

trans-1-Ethyl-4-phenylcyclohexan (12a): Man suspendierte 0.15 g (0.40 mmol) **10a** in 2 ml Methanol, setzte unter N₂ die Lösung von 36 mg (0.57 mmol) Natriumcyanborhydrid und 40 mg (0.29 mmol) Zinkchlorid in 1.5 ml Methanol zu, rührte 3 h bei 65°C, nahm mit 10 ml 0.1 N NaOH auf, extrahierte mit Dichlormethan, wusch den

Extrakt mit Wasser, trocknete über Natriumsulfat, dampfte das Filtrat i. Vak. ein, chromatographierte den Rückstand mit (5) über 10 g Kieselgel und destillierte den Rückstand des Eluats bei 0.2 Torr/120°C (Bad) in einem Kugelrohr: 70 mg (92%) öliges **12a** (siehe auch Lit.¹⁴), R_f(1) = 4.04 min, einheitlich, R_f(5) = 0.38. – ¹H-NMR: δ = 0.95 (t; 3H, CH₃), 2.50 (t; 1H, CHC₆H₅), 7.17–7.35 (m; 5H, C₆H₅). – ¹³C-NMR: δ = 11.5 (CH₃), 30.0 (CH₂CH₃), 33.2, 34.3, 39.1 (CHCH₂), 44.7 (CHC₆H₅), 125.8, 126.8, 128.3, 147.9 (C₆H₅). – MS: *m/z* = 187 (98%, M – H); 159 (10, M – C₂H₅), 77 (50, C₆H₅).

C₁₄H₂₀ (188.3) Ber. C 89.29 H 10.71
Gef. C 89.26 H 11.07

cis-1-Ethyl-4-phenylcyclohexan (12b): 90 mg (0.24 mmol) einheitliches **10b** wurden mit 22 mg (0.35 mmol) NaBH₃CN und 23 mg (0.17 mmol) ZnCl₂ in 3 ml Methanol wie bei **12a** reduziert und aufgearbeitet: 41 mg (90%), R_f(1) = 4.16 min, zeigt ca. 1% **12a**, R_f(5) = 0.38. – ¹H-NMR: δ = 0.94 (t; 3H, CH₃), 2.60 (breites s; 1H, CHC₆H₅), 7.17–7.35 (m; 5H, C₆H₅). – ¹³C-NMR: δ = 12.3 (CH₃), 24.6 (CH₂CH₃), 28.9, 29.8, 35.0 (CHCH₂), 43.7 (CHC₆H₅), 125.7, 126.9, 128.2, 147.7 (C₆H₅). – MS wie bei **12a**.

C₁₄H₂₀ (188.3) Ber. C 89.29 H 10.71
Gef. C 89.26 H 10.92

trans-1-Hexyl-4-phenylcyclohexan (13a): 0.30 g (0.70 mmol) **11a** wurden mit 63 mg (1.0 mmol) NaBH₃CN und 70 mg (0.51 mmol) ZnCl₂ in 6 ml Methanol wie bei **12a** reduziert und aufgearbeitet: 0.16 g (93%), R_f(1) = 8.61 min, einheitlich, R_f(5) = 0.41. – ¹H-NMR: δ = 2.51 (breites t; 1H, CHC₆H₅), 7.19–7.36 (m; 5H, C₆H₅). – ¹³C-NMR: δ = 14.1 (CH₃), 22.7, 27.0, 29.7, 32.0, 33.7, 34.4, 37.45 (CH₂CH₃), 37.51 (CHCH₂), 44.7 (CHC₆H₅), 125.8, 126.8, 128.3, 147.9 (C₆H₅). – MS: *m/z* = 244 (66%, M⁺), 159 (21, M – C₆H₁₃), 77 (8, C₆H₅).

C₁₈H₂₈ (244.4) Ber. C 88.45 H 11.55
Gef. C 88.30 H 11.37

cis-1-Hexyl-4-phenylcyclohexan (13b): 0.14 g (0.33 mmol) einheitliches **12b** wurden mit 30 mg (0.48 mmol) NaBH₃CN und 33 mg (0.24 mmol) ZnCl₂ in 3 ml Methanol wie bei **12a** reduziert und aufgearbeitet: 72 mg (90%), R_f(1) = 8.46 min, zeigt ca. 1% **13a**, R_f(5) = 0.41. – ¹H-NMR: δ = 2.55 (m; 1H, CHC₆H₅), 7.18–7.37 (m; 5H, C₆H₅). – ¹³C-NMR: δ = 14.0 (CH₃), 22.7, 27.8, 28.9, 29.6, 30.1, 31.8 (CH₂CH₃), 31.9, 32.9 (CHCH₂), 43.6 (CHC₆H₅), 125.6, 126.9, 128.1, 147.6 (C₆H₅). – MS wie bei **13a**.

C₁₈H₂₈ (244.4) Ber. C 88.45 H 11.55
Gef. C 88.25 H 11.63

CAS-Registry-Nummern

1: 22966-40-1 / 2: 113055-89-3 / 3: 4894-75-1 / 4: 113035-72-6 / 5: 113035-73-7 / **6a**: 21060-31-1 / **6b**: 21060-30-0 / **7a**: 113035-74-8 / **7b**: 113055-88-2 / **8a**: 113035-77-1 / **8b**: 113035-78-2 / **9a**: 113035-79-3 / **9b**: 113035-80-6 / **10a**: 113035-81-7 / **10b**: 113035-82-8 / **11a**: 113035-83-9 / **11b**: 113035-84-0 / **12a**: 100558-60-9 / **12b**: 113035-75-9 / **13a**: 61203-97-2 / **13b**: 113035-76-0 / (EtO)₂P(O)CH₂SMc: 28460-01-7

¹) 8. Mitteilung: W. Sucrow, G. Räderker, *Chem. Ber.* **121** (1988) 219.

²) Siehe z. B. R. Eidschink, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **123** (1985) 57.

³) M. Petrziška, K. Schleich, *Helv. Chim. Acta* **65** (1982) 1242.

⁴) H. O. House, T. M. Bare, *J. Org. Chem.* **33** (1968) 943.

⁵) H. E. Zimmermann, P. S. Mariano, *J. Am. Chem. Soc.* **90** (1968) 6091.

⁶) P. de Meglio, F. Ravenna, G. Carenini, P. Gentili, S. Manzardo, G. Tempa Gabbiani, M. Riva, *Farmaco, Ed. Sci.* **37** (1982) 836.

⁷) C. D. Nenitzescu, I. G. Gavat, *Liebigs Ann. Chem.* **519** (1935) 260.

- ⁸⁾ W. S. Johnson, R. D. Offenbauer, *J. Am. Chem. Soc.* **67** (1945) 1045; N. T. Zaitseva, A. D. Grebenyuk, A. B. Gershovich, *Zh. Org. Khim.* **5** (1969), 1320, engl.: 1289; M. Carissimi, P. de Meglio, F. Ravenna, *Gazz. Chim. Ital.* **100** (1970) 203; K. Sugita, S. Tamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **44** (1971) 3388.
- ⁹⁾ E. J. Corey, J. I. Shulman, *J. Org. Chem.* **35** (1970) 777.
- ¹⁰⁾ X. A. Dominguez, J. C. Lopez, R. Franco, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 1625.
- ¹¹⁾ L. Caglioti, P. Graselli, *Chem. Ind.* (1964) 153; L. Caglioti, *Tetrahedron* **22** (1966) 487.
- ¹²⁾ R. O. Hutchins, C. A. Milewski, B. E. Maryanoff, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 3662.
- ¹³⁾ S. Kim, C. H. Oh, J. S. Ko, K. H. Ahn, Y. J. Kim, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 1927.
- ¹⁴⁾ R. Eidenschink, E. Erdmann, J. Krause, L. Pohl, *Angew. Chem.* **89** (1977) 103; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **16** (1977) 100; T. Szczucinski, R. Dabrowski, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **88** (1982) 55; Dainippon Ink and Chemicals, Inc. (Erf. H. Takatsu, Y. Tanaka, H. Sato, M. Sasaki), *Jpn. O. S.* 60152427 (10. Aug. 1985) [*Chem. Abstr.* **104** (1986) 109 097].
- ¹⁵⁾ Aldrich Chemical Co.
- ¹⁶⁾ D. Seebach, H. Neumann, *Chem. Ber.* **107** (1974) 847.

[329/87]