

Ein inverser Aminangriff an Sulfen unter Bildung neuer Ammonio-sulfobetaine

Wolfgang Hanefeld* und Bernd Spangenberg

Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität Marburg,
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg

Eingegangen am 17. Dezember 1987

Bei der Erzeugung von Sulfen aus Methansulfonylchlorid in Gegenwart eines tertiärenamins wird eine neuartige Reaktion beobachtet, die in einer Dimerisierung des primär gebildeten Sulfens und einem inversen Angriff des tertiärenamins besteht. Die durch den ungewöhnlichen Aminangriff am ω -C-Atom des Dimeren gebildeten (Ammoniomethylsulfinyl)methansulfonate 1–4 werden spektroskopisch charakterisiert. Die Reaktion kann als zweites Beispiel einer Sulfenumpolung unter Einwirkung eines tertiärenamins gelten. Mit Trimethylamin oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan entsteht unter gleichen Bedingungen 1,3-Dithiethan-1,1,3,3-tetraoxid (5).

Inverse Attack of Amines to Sulfene with Formation of New Ammonio-sulfobetaines

A new reaction is observed in the formation of sulfene from methanesulfonyl chloride and tertiary amines consisting in a dimerization of the sulfene and an inverse attack of the amines to the ω -C atom of the dimer. The resulting (ammoniomethylsulfinyl)methanesulfonates 1–4 are characterized spectroscopically. This reaction can serve as a second example for sulfene umpolung under the influence of tertiary amines. With trimethylamine or 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane, 1,3-dithiethane 1,1,3,3-tetraoxide (5) is formed under the same conditions.

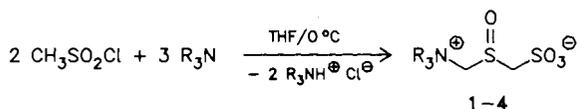
Das Verhalten von Methansulfonylchlorid unter sulfenerzeugenden Bedingungen (Wasserfreiheit, Anwesenheit eines tert. Amins) ist gut untersucht^{1–6}. Dabei wird HCl über einen E2-Mechanismus⁷ abgespalten, und es bildet sich Sulfen, eine äußerst instabile Verbindung, die in situ mit geeigneten Abfangreagenzien zur Reaktion gebracht werden kann. Als bekannteste Reaktion sei hier die Umsetzung mit Enaminen zu Vierringsulfonen genannt^{4,8}. Das dabei häufige Auftreten von cyclischen und offenkettigen Sulfonen nebeneinander weist ebenso wie das Fehlen von Stereoselektivität darauf hin, daß die Cyclisierung nicht konzertiert, sondern über sukzessive Additionsschritte verläuft⁸.

Ist kein Abfangreagenz zugegen, beobachtet man Di-⁹ oder Polymerisierung¹⁰. Auch Amin-Sulfenaddukte wurden beschrieben¹¹.

Beim Einwirken von Trimethylamin auf Methansulfonylchlorid wird 1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (5) („Disulfen“) gebildet¹². Dieses Ergebnis ist insofern interessant, als bei der Erzeugung freien Sulfens über Retro-Diels-Alder-Reaktion oder Fluoresilylierung kein Disulfen entsteht⁸. Dies schließt die postulierte¹³ direkte Sulfen-Sulfen-Cycloaddition aus.

1. Bildung der Sulfobetaine 1–4

Wir stellen hier eine neue Reaktion von Methansulfonylchlorid unter sulfenerzeugenden Bedingungen vor. Wird



	1	2	3	4
R ₃ N	(C ₂ H ₅) ₃ N			
Ausb. (%)	12	13	13	18 (–40 °C)

zu einem Überschuß verschiedener Amine in THF bei 0°C langsam Methansulfonylchlorid gegeben, so beobachtet man die Bildung einer Reihe bisher unbekannter Sulfobetaine 1–4.

Bei der Verwendung anderer Lösungsmittel wie *n*-Hexan oder Acetonitril konnte diese Reaktion nicht beobachtet werden. Auch Amine mit sperrigen Liganden wie Tributylamin oder Diisopropylmethylamin reagierten nicht.

Die Sulfobetaine 1–4 sind farblose, hochschmelzende, in Wasser gut, in Methanol und DMSO mäßig und in allen anderen Lösungsmitteln unlösliche Verbindungen.

Die IR-Spektren sind einander sehr ähnlich und zeigen die typischen Sulfonatbanden zwischen 1250 und 1190 cm⁻¹ neben einer einzelnen Bande um 1040 cm⁻¹. Ein weiteres Signal um 1066 cm⁻¹ kann der Sulfoxid-Gruppe zugeordnet werden.

Das Vorliegen einer Sulfongruppe muß bei allen Substanzen ausgeschlossen werden, da im IR-Spektrum keine Banden zwischen 1400 und 1250 cm⁻¹ zu beobachten sind. Die quartären Alkylammoniumgruppen absorbieren zwischen 3020 und 2900 cm⁻¹. Dies schließt das Vorliegen von protonierten Trialkylammonium-Kationen aus, da hierfür Banden in einem Bereich zwischen 3000 und 2500 cm⁻¹ zu erwarten wären.

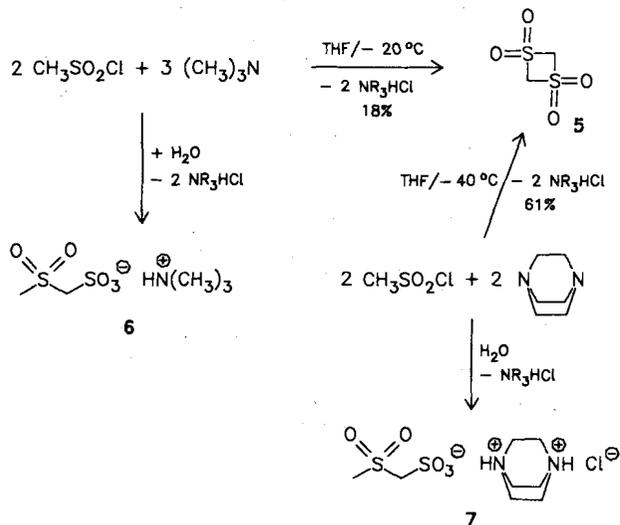
In den ¹³C-NMR-Spektren erscheinen neben den zu erwartenden Signalen für die verschiedenen Alkylammoniumgruppen jeweils zwei Triplets. Während die Verschiebung des einen Triplets um 67 ppm (bei 364.5 ppm) relativ konstant liegt, zeigt das andere Signal verschiedene Werte. Bei den Verbindungen 2 und 3 mit einem Methylsubstituenten am Stickstoff liegen die Triplets um 82 ppm, während die Verbindungen 1 und 4 mit einem Ethylsubstituenten um 76 ppm absorbieren. Damit liegt es nahe, diese Signale der N–CH₂–SO-Gruppe zuzuordnen. Die CH₂-Gruppen des Ammoniumrestes von 1 absorbieren bei 54.8 ppm. Dies spricht für das Vorliegen einer Alkylammoniumgruppe, da

bekannt ist, daß Alkylsubstituenten das C-1-Signal relativ zu den freien Aminen zu tieferem Feld hin verschieben, während die Protonierung desamins eine Hochfeldverschiebung bewirkt¹⁴). Das C-1-Signal von Triethylamin wird in der Literatur¹⁴) mit 51.4 ppm, das entsprechende Signal des protoniertenamins mit 45.6 ppm angegeben. Das C-1-Signal des Tetraethylammoniumiodids liegt bei 54.4 ppm¹⁴) und entspricht recht genau dem für **1** gefundenen Wert von 54.6 ppm.

Im ¹H-NMR-Spektrum absorbieren die schwefelständigen CH₂-Gruppen um 4.5 bzw. 5 ppm und zeigen meist das typische Bild eines AB-Systems zweier geminaler Protonen. Wie bei den stark elektronenziehenden Substituenten der CH₂-Gruppen zu erwarten, liegen die Kopplungskonstanten mit 13 Hz sehr hoch.

2. Bildung des „Disulfens“ **5**

Versuche, die beschriebene Reaktion auf Trimethylamin oder 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan zu übertragen, scheiterten. In beiden Fällen wurde nur das Disulfen **5** gebildet.

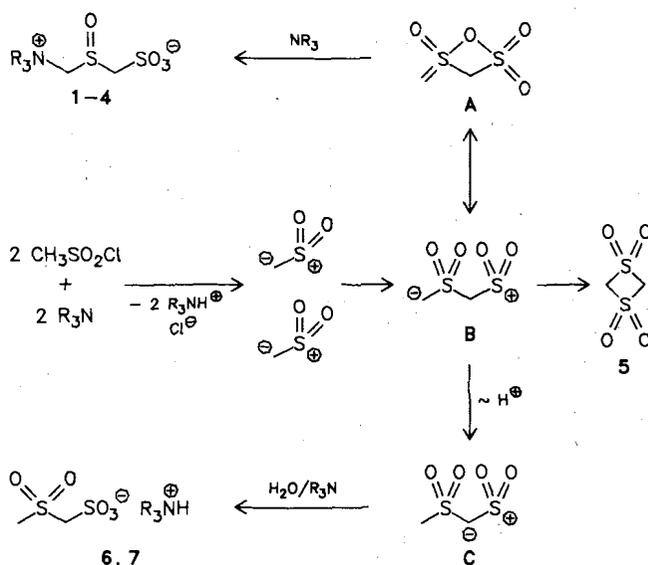


Der modifizierte Zugang zu **5** über die 1,4-Diazabicyclo-octan-Verbindung liegt in seiner Ausbeute von 61.5% über dem Wert der bekannten Trimethylaminreaktion, der mit ca. 50% angegeben wird¹⁵).

Für die Reaktionsdeutung ist es wichtig zu erwähnen, daß durch die gewählten Reaktionsbedingungen immer ein Aminüberschuß im Reaktionsgemisch vorhanden ist. Damit sollte die Anwesenheit vom Methansulfonylchlorid während der Reaktion unwahrscheinlich sein, da dieses erfahrungsgemäß augenblicklich mit Aminen reagiert. Wir schlagen deshalb folgenden Reaktionsmechanismus vor.

Methansulfonylchlorid wird durch die verschiedenen Amine in das Sulfen umgewandelt, das wegen der Abwesenheit geeigneter Abfangreagenzien zu **B** dimerisiert. Das Dimer kann anschließend zu **5** cyclisieren, was in Übereinstimmung mit den oben erwähnten Überlegungen zur Bildung des „Disulfens“ steht⁸). Eine Protonenwanderung am Sulfendimeren **B** unter Bildung des neuen Sulfens **C** würde

erklären, warum die Cyclisierung zu **5** nicht quantitativ abläuft, bei tiefen Temperaturen jedoch begünstigt ist¹⁵). Die Bildung des Sulfendimeren **C** konnte außerdem durch eine Reihe von Abfangversuchen nachgewiesen werden^{11, 17}).



Auch die bei der wäßrigen Aufarbeitung entstehenden Verbindungen **6**¹⁶) und **7** sind typische Abfangprodukte einer Sulfenreaktion¹⁸).

Um die Bildung der Sulfobetaine **1-4** zu erklären, postulieren wir die Zwischenstufe **A**, die unter inverser Aminanlagerung weiterreagiert.

Die Möglichkeit, daß Sulfene auch inversen Angriffen unterliegen können (d. h. ihre negative Teilladung vom carbonischen Zentrum zum Schwefel verschieben und damit den normal negativierten Sulfenkohlenstoff positivieren), wurde schon früh diskutiert^{1, 19, 20}), konnte jedoch erst kürzlich eindeutig bewiesen werden²¹).

Der hier vorgestellte Aminangriff wäre damit die zweite beobachtete inverse Aminaddition an ein Sulfen, denn kürzlich wurde ein wahrscheinlich inverser Angriff des Trimethylamins an Fluorsulfen publiziert¹⁶).

Der Nachweis eines inversen Chloridangriffes am Dichlorsulfen²¹) macht verschieden schon publizierte Reaktionen anderer Sulfene^{1, 6, 19, 20}) verständlich. Auch der umgekehrte Weg, die Freisetzung von Sulfenen aus α -Chlorsulfenaten, wurde schon beschrieben²⁰).

Unserer Meinung nach sollten Sulfene deshalb als unter kinetischer Kontrolle gebildete Verbindungen angesehen werden, die sich ohne geeignete Abfangreagenzien in die thermodynamisch stabileren Sulfinate (bzw. Sulfonate, bessere Delokalisierung der negativen Ladung) umwandeln.

Mit diesem Bild können nicht nur alle unter sulfenerzeugenden Bedingungen beobachteten Reaktionen beschrieben werden, sondern es wird auch erklärbar, warum trotz vielfältiger Bemühungen²²) bis heute kein bei Raumtemperatur stabiles Sulfen dargestellt werden konnte.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin Elmer 398; Abkürzungen: w = schwach, m = mittel, s = stark. — NMR-Spektren: Jeol JNM-GX 400, TMS als interner Standard. Bei Messungen in D₂O Dioxan als externer Standard. — Massenspektren: Vacuum Generators Micromass 7070h.

Allgemeine Arbeitsvorschrift: Die angegebene Menge Amin wird in 400 ml absol. THF gelöst. Bei 0° wird unter Stickstoff und starkem Rühren die berechnete Menge Methansulfonylchlorid innerhalb 3 h zugegeben. Der entstandene weiße Niederschlag wird abgetrennt und in möglichst wenig Methanol (ca. 100 ml) in der Siedehitze gelöst. Die Sulfobetaine 1–4 fallen innerhalb mehrerer Tage analysenrein aus. Das Sulfobetain 3, wie auch das „Disulfen“ 5, sind in Methanol kaum löslich und werden vom siedenden Methanol abgetrennt. Die Verbindungen 6 und 7 fallen nach Zugabe weniger ml H₂O aus der Methanollösung aus.

[(Triethylammonio)methylsulfinyl]methansulfonat (1): 32.3 g (0.32 mol) Triethylamin werden mit 22.9 g (0.20 mol) Methansulfonylchlorid zur Reaktion gebracht. Ausb. 3.2 g (12%), Schmp. 232–234°C (Methanol). — IR (KBr): $\nu = 2990 \text{ cm}^{-1}$ (m, CH), 2958 (m, CH), 2900 (m, CH), 1248, 1215, 1202, 1038 (s, SO₃⁻), 1154 (m, SO). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 4.93$ (s, breit; 2H, CH₂SO₃⁻), 4.55, 4.10 (A,B-System, $J = -12.9$ Hz, NCH₂SO), 3.54 (q; $J = 7.18$ Hz, 6H, N(CH₂CH₃)₃), 1.27 (t; $J = 7.18$ Hz, 9H, N(CH₂CH₃)₃). — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 75.9$ (t; $J = 155$ Hz, N(CH₂SO), 68.4 (t; $J = 146$ Hz, CH₂SO₃⁻), 54.8 (t; $J = 146$ Hz, N(CH₂CH₃)₃), 7.2 (q; $J = 129$ Hz, N(CH₂CH₃)₃). — MS (70 eV): m/z (%) = 177 (0.1 M⁺ – SO₃), 156 [0.13, M⁺ – N(C₂H₅)₃], 101 [15, N(C₂H₅)₃], 86 [100, (C₂H₅)₂NCH₂], 64 (35, SO₂).

C₈H₁₉NO₄S₂ (257.4) Ber. C 37.33 H 7.44 N 5.44 S 24.91
Gef. C 37.64 H 7.34 N 5.77 S 24.78

[(N-Methylpiperidinio)methylsulfinyl]methansulfonat (2): 31.7 g (0.32 mol) N-Methylpiperidin werden mit 22.9 g (0.20 mol) Methansulfonylchlorid zur Reaktion gebracht. Ausb. 3.3 g (13%), Schmp. > 255°C (Methanol). — IR (KBr): $\nu = 3022 \text{ cm}^{-1}$, 2965 (m, CH), 1248, 1221, 1203, 1192, 1031 (s, SO₃⁻), 1066 (s, SO). — ¹H-NMR (D₂O): $\delta = 5.01$, 4.97 (A,B-System, $J = -13.4$ Hz, 2H, CH₂SO₃⁻), 4.78, 4.58 (A,B-System, $J = -13.6$ Hz, 2H, NCH₂SO), 3.76–3.60 (m; 4H, CH₂NCH₂), 3.39 (s, 3H, NCH₃), 1.97–1.93 (m; 4H, CH₂CH₂CH₂), 1.77–1.68 (m; 2H, CH₂CH₂CH₂). — ¹³C-NMR (D₂O): $\delta = 81.62$ (t; $J = 156$ Hz, NCH₂SO), 67.20 (t; $J = 149$ Hz, CH₂SO₃⁻), 64.42 (t; $J = 143$ Hz, CH₂N), 64.31 (t; $J = 143$ Hz, NCH₂), 39.43 (q; $J = 140$ Hz, NCH₃), 20.69 (t; $J = 130$ Hz, CH₂CH₂CH₂), 20.20 (t; $J = 131$ Hz, CH₂CH₂CH₂), 20.15 (t; $J = 131$ Hz, CH₂CH₂CH₂).

C₈H₁₇NO₄S₂ (255.4) Ber. C 37.63 H 6.71 N 5.49 S 25.11
Gef. C 36.93 H 6.65 N 5.44 S 25.14

[(N-Methylmorpholinio)methylsulfinyl]methansulfonat (3): 32.2 g (0.32 mol) N-Methylmorpholin werden mit 22.9 g (0.20 mol) Methansulfonylchlorid umgesetzt. Das Betain 3 ist in siedendem Methanol unlöslich und kann analysenrein abgetrennt werden. Ausb. 3.4 g (13%), Schmp. > 255°C. — IR (KBr): $\nu = 3038 \text{ cm}^{-1}$, 2972 (m, CH), 1244, 1236, 1220, 1032 (s, SO₃⁻), 1125 (m, C–O–C), 1067 (m, SO). — ¹H-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 5.24$, 5.01 (A,B-System, $J = -12.6$ Hz, 2H, CH₂SO₃⁻) 4.53, 4.15 (A,B-System, $J = -12.8$ Hz, 2H, NCH₂SO), 4.00–3.87 (m; 4H, CH₂OCH₂), 3.72–3.67 (m; 4H, CH₂NCH₂), 3.42 (s; 3H, NCH₃). — ¹³C-NMR (D₂O): $\delta = 82.58$ (t; $J = 150$ Hz, NCH₂SO), 64.53 (t; $J = 143$ Hz, CH₂SO₃⁻), 62.36 (t; $J = 143$ Hz, CH₂N), 62.19 (t; $J = 144$ Hz,

NCH₂), 60.93 (t; $J = 144$ Hz, CH₂O), 60.80 (t; $J = 145$ Hz, OCH₂), 50.26 (q; $J = 144$ Hz, NCH₃).

C₇H₁₅NO₃S₂ (257.3) Ber. C 32.67 H 5.88 N 5.44 S 24.92
Gef. C 32.31 H 5.81 N 5.20 S 24.75

[(N-Ethylmorpholinio)methylsulfinyl]methansulfonat (4): 36.8 g (0.32 mol) N-Ethylmorpholin werden bei –40°C mit 22.9 g (0.20 mol) Methansulfonylchlorid zur Reaktion gebracht. Es wird wie in der Allgemeinen Arbeitsvorschrift beschrieben aufgearbeitet. Ausb. 4.9 g (18%), Schmp. 227–230°C (Zers.) (Methanol). — IR (KBr): $\nu = 3015 \text{ cm}^{-1}$, 2980, 2950, 2920 (m, CH), 1240, 1232, 1220, 1190, 1039 (s, SO₃⁻), 1126 (m, C–O–C), 1068 (m, SO). — ¹H-NMR (D₂O): $\delta = 5.23$ (s, breit; 2H CH₂SO₃⁻), 5.25, 5.05 (A,B-System, $J = -13.7$ Hz, 2H, NCH₂SO), 4.13–4.11 (m; 2H, CH₂OCH₂), 3.98 (q; $J = 7.3$ Hz, NCH₂CH₃, 2H), 3.91–3.75 (m; 4H), 1.43 (t; $J = 7.3$ Hz, 3H, NCH₂CH₃). — ¹³C-NMR (D₂O): $\delta = 76.44$ (t; $J = 155$ Hz, NCH₂SO), 67.37 (t; $J = 149$ Hz, CH₂SO₃⁻), 60.83 (t; $J = 146$ Hz, OCH₂), 60.74 (t; $J = 146$ Hz, CH₂O), 60.43 (t; $J = 147$ Hz, CH₂N), 60.14 (t; $J = 148$ Hz, NCH₂), 59.08 (t; $J = 145$ Hz, NCH₂CH₃), 7.39 (q; $J = 130$ Hz, NCH₂CH₃).

C₈H₁₇NO₃S₂ (271.4) Ber. C 35.41 H 6.31 N 5.16 S 23.63
Gef. C 35.08 H 6.17 N 4.88 S 23.60

1,3-Dithietan-1,1,3,3-tetraoxid (5): 11.45 g (0.10 mol) Methansulfonylchlorid werden mit 7.0 g (0.18 mol) Trimethylamin nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Reaktion gebracht. Das „Disulfen“ 5 bleibt beim Behandeln mit Methanol als unlöslicher Rückstand zurück. Ausb. 1.4 g (18%).

11.45 g (0.1 mol) Methansulfonylchlorid werden nach den oben genannten Bedingungen mit 11.2 g (0.10 mol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan zur Reaktion gebracht. Ausb. 3.9 g (38%).

11.45 g (0.10 mol) Methansulfonylchlorid werden bei –40°C mit 11.2 g (0.10 mol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan zur Reaktion gebracht. Ausb. 4.8 g (61.5%).

Das „Disulfen“ wurde jeweils analysenrein erhalten. Die spektroskopischen Daten stimmen mit den schon publizierten¹⁵⁾ Werten überein — ¹³C-NMR ([D₆]DMSO): $\delta = 92.46$ (t; $J = 157.2$ Hz)

Trimethylammonium-(methylsulfonyl)methansulfonat (6): 11.45 g (0.10 mol) Methansulfonylchlorid werden mit 7.0 g (0.18 mol) Trimethylamin nach der Allgemeinen Arbeitsvorschrift zur Reaktion gebracht. Der erhaltene Niederschlag wird abgetrennt und mit 100 ml siedendem Methanol (das 5 g Wasser enthält) behandelt. Aus der Lösung fällt 6 in großen Kristallen aus. Ausb. 7.0 g (60%), Schmp. 175–177°C (Methanol). — IR (KBr): $\nu = 3010 \text{ cm}^{-1}$, 2970, 2916, 2770, 2700 [m, (CH₃)₃NH⁺], 1328, 1302 (s, SO₂), 1252, 1214, 1159, 1040 (s, SO₃⁻).

C₅H₁₅NO₃S₂ (233.3) Ber. C 25.74 H 6.48 N 6.00 S 27.49
Gef. C 25.74 H 6.28 N 5.90 S 28.13

1,4-Diazoniabicyclo[2.2.2]octan-(methylsulfonyl)methansulfonat-chlorid (7): 11.45 g (0.10 mol) Methansulfonylchlorid werden mit 11.2 g (0.10 mol) 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan wie bei 6 beschrieben umgesetzt. Ausb. 4.7 g (29%), Schmp. 225°C (Zers.) (aus DMSO). — IR (KBr): $\nu = 3018 \text{ cm}^{-1}$, 2910, 2770, 2700, 2570, 2530, 1460 (m, Ammoniumkation), 1303, 1289, 1266, 1264, (s, –SO₂–), 1259, 1162, 1044 (s, SO₃⁻).

C₈H₁₉ClN₂O₃S₂ (322.8)
Ber. C 29.76 H 5.93 Cl 10.98 N 8.68 S 19.86
Gef. C 29.21 H 5.93 Cl 10.65 N 8.10 S 19.90

CAS-Registry-Nummern

1: 113568-30-2 / 2: 113568-31-3 / 3: 113568-32-4 / 4: 113568-33-5 / 5: 21511-46-6 / 6: 14843-83-5 / 7: 113568-34-6 / Methansulfonyl-

chlorid: 124-63-0 / Triethylamin: 121-44-8 / *N*-Methylpiperidin: 626-67-5 / *N*-Methylmorpholin: 109-02-4 / *N*-Ethylmorpholin: 100-74-3 / Trimethylamin: 75-50-3 / 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan: 280-57-9

- ¹⁾ G. Opitz, *Angew. Chem.* **79** (1967) 161.
- ²⁾ J. F. King, *Acc. Chem. Res.* **8** (1974) 10.
- ³⁾ W. E. Truce, L. K. Liu, *Mech. React. Sulfur Compd.* **4** (1969) 145.
- ⁴⁾ T. J. Wallace, *Rev. Chem. Soc.* **20** (1966) 67.
- ⁵⁾ L. Carlsen, *Sulfur Reports* **3** (1983) 230.
- ⁶⁾ B. G. Lenz, B. Zwanenburg in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl., Bd. E 11, S. 1326, Thieme, Stuttgart 1985.
- ⁷⁾ J. F. King, T. W. S. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 6524.
- ⁸⁾ K. Schank in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl., Bd. E 11, S. 1166, Thieme, Stuttgart 1985.
- ⁹⁾ G. Opitz, M. Kleemann, D. Bücher, G. Walz, K. Rieth, *Angew. Chem.* **78** (1966) 604; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **5** (1966) 594.
- ¹⁰⁾ K. Rieth, G. Opitz, *Phosphorus Sulfur* **6** (1979) 257.
- ¹¹⁾ G. Opitz, D. Bücher, *Tetrahedron Lett.* **1966**, 5263.
- ¹²⁾ G. Opitz, H. R. Mohl, *Angew. Chem.* **81** (1969) 36; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 73.
- ¹³⁾ J. P. Snyder, *J. Org. Chem.* **37** (1973) 3965.
- ¹⁴⁾ H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S. 205, Thieme, Stuttgart 1984.
- ¹⁵⁾ U. Rheude, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **114** (1981) 3378.
- ¹⁶⁾ U. Rheude, W. Sundermeyer, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2208.
- ¹⁷⁾ E. N. Prilezhaeva, N. P. Petukhova, V. I. Kurilkin, A. U. Stepanyants, V. P. Lezina, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **8** (1974) 1827 [*Chem. Abstr.* **81** (1974) 169369].
- ¹⁸⁾ B. Spangenberg, *Dissertation*, Univ. Marburg, 1985.
- ¹⁹⁾ J. F. King, T. Durst, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 585.
- ²⁰⁾ J. F. King, R. P. Beatson, J. M. Buchshrieber, *Can. J. Chem.* **55** (1977) 2323.
- ²¹⁾ R. Allmann, W. Hanefeld, M. Krestel, B. Spangenberg, *Angew. Chem.* **99** (1987) 1175; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 1133.
- ²²⁾ L. A. Paquette, J. P. Freeman, R. W. Houser, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 2901.

[351/87]