

Notizen / Notes

Unerwartete Diels-Alder- und Oxidations-Reaktionen von Benzo[*c*]thiophenenWolfgang Volz^a, Jürgen Voß^{**} und Gunadi Adiwidjaja^bInstitut für Organische Chemie der Universität Hamburg^a,
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg^b,
Grindelallee 48, D-2000 Hamburg 13

Eingegangen am 28. Mai 1990

Key Words: Benzo[*c*]thiophenes / Oxidation / Quinones / Sulfines / Diels-Alder reactionUnexpected Diels-Alder and Oxidation Reactions of Benzo[*c*]thiophenes

The oxidation of thiophenes by peracids to form thiophene *S*-oxides could not be carried out with benzo[*c*]thiophenes. With the sterically hindered compound **1a** the quinones **2** and **3** were produced whereas the anisyl-substituted derivative **1b** formed the sulfine **5**. Significantly different behavior of **1a** and

1b was also observed for the Diels-Alder reaction with *N*-phenylmaleimide. The unexpected and unusual adduct **6** was the only product formed from **1a**, with low yield though, whereas the normal Diels-Alder adduct was obtained from **1b**.

Durch Oxidation von Thiophenen zu Thiophen-*S*-oxiden oder -*S,S*-dioxiden erhält man äußerst reaktive Diene. Sie gehen leicht Cycloadditionsreaktionen ein, die bei Thiophenen nicht beobachtet werden. Eine solche Aktivierung wurde auch bei Benzo[*c*]thiophen festgestellt. Cava¹⁾ stellte z. B. ein unbeständiges Benzo[*c*]thiophendioxid her, das er mit Dienophilen abfangen konnte. Dieses Dioxid wurde jedoch nicht durch Oxidation eines Benzo[*c*]thiophens, sondern durch Dehydrobromierung des 1-Brom-1,3-dihydro-1,3-diphenylbenzo[*c*]thiophen-2,2-dioxids synthetisiert. Uns interessierte nun die direkte Oxidation von Benzo[*c*]thiophenen.

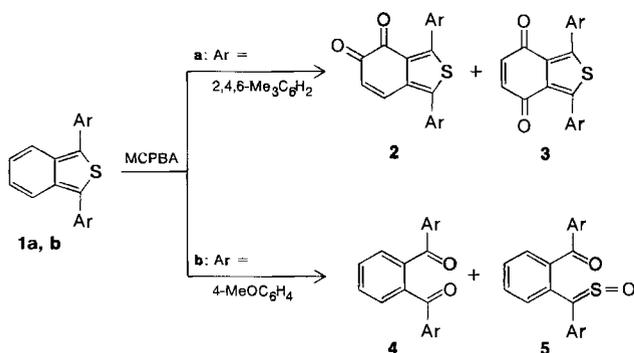
Die Reaktion von Benzo[*c*]thiophenen mit starken Oxidationsmitteln wie Kaliumpermanganat²⁾, Chromtrioxid³⁾ und Bleitetraacetat⁴⁾ führt zu einer vollständigen Oxidation des Thiophen-Rings unter Ringöffnung zum Diketon. In Analogie zur Synthese von Thiophen-*S*-oxiden haben wir daher versucht, ein Benzo[*c*]thiophen mit einem milderen Oxidationsmittel wie *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) umzusetzen. Für diesen Versuch wurde die Verbindung **1a**⁵⁾ gewählt. Die sterische Abschirmung des Thiophen-Rings durch die beiden Mesityl-Reste sollte eine zu große Reaktivität des erwarteten Benzo[*c*]thiophen-*S*-oxids verhindern. Die Reaktion lieferte nach chromatographischer Aufarbeitung des Gemisches zwei Verbindungen, bei denen es sich jedoch nicht um Pro-

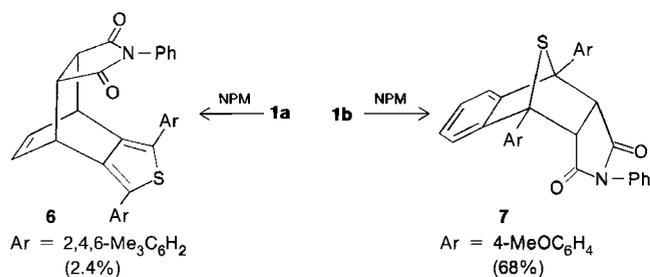
dukte mit oxidiertem Schwefel-Atom handelte. Statt dessen wurden die beiden stabilen Chinone **2** und **3** erhalten. Die Strukturen des orangeroten, unsymmetrischen *o*-Chinons **2** und des gelben, symmetrischen *p*-Chinons **3** wurden aufgrund ihrer NMR-, IR- und Massenspektren geklärt. Diese unerwartete Oxidation des *carbocyclischen* Teils eines Benzo[*c*]thiophens führen wir auf die sterische Hinderung im Thiophen-Teil zurück. Der Persäure wird durch die sperrigen Reste in 1- und 3-Stellung der Zugang zum Schwefel-Atom versperrt, so daß der weniger geschützte Benzo-Teil angegriffen wird. Das als Hauptprodukt entstehende Benzo[*c*]thiophen-4,5-dion stellt einen Vertreter einer neuen Verbindungsklasse dar.

Wie stark die sterische Abschirmung ist, zeigte auch die Reaktion von **1a** mit *N*-Phenylmaleimid (NPM). Obwohl Benzo[*c*]thiophene sonst leicht mit starkem Dienophilen zu Diels-Alder-Produkten reagieren, konnte in diesem Falle nur nach mehrtägigem Erhitzen ein Reaktionsprodukt in 2.4proz. Ausbeute erhalten werden. Bei dem Produkt handelte es sich aber nicht um das erwartete Diels-Alder-Addukt **7**, sondern um die Verbindung **6**. Sie ist wiederum durch Reaktion des *carbocyclischen* Teils des Benzo[*c*]thiophens entstanden. Eine solche Diels-Alder-Reaktion ist bisher nicht beschrieben worden. Die ¹H-¹H-Kopplungskonstanten der Brückenkopf- und Alken-Protonen deuten darauf hin, daß es sich bei **6** um das (4*R*,7*S*,8*S*,9*R*)-Addukt handelt. Bemerkenswert ist auch die Aufhebung der freien Drehbarkeit der Mesityl-Reste im Produkt, die sich in einer unterschiedlichen chemischen Verschiebung der drei Methyl-Gruppen sowie der beiden H-Atome des Rests zeigt.

Da die sterische Abschirmung in **1a** offensichtlich zu groß ist, wurden weitere Versuche an dem weniger gehinderten Benzo[*c*]thiophen **1b**⁵⁾ unternommen. Die zunächst durchgeführte Diels-Alder-Reaktion zeigte die, verglichen mit dem *carbocyclischen* Teil, höhere Reaktivität und die bessere Zugänglichkeit des Schwefel-Fünfrings. Bei der Reaktion mit NPM wurde das erwartete Diels-Alder-Produkt **7** erhalten.

Auch bei der Oxidationsreaktion zeigte **1b** ein anderes Verhalten als **1a** gegenüber der Persäure. Wir erhielten einen gelben Feststoff, bei dem es sich aber weder um das Benzo[*c*]thiophen-*S*-oxid noch





um ein Chinon handelte, sondern um das Sulfin **5**. Die Aufklärung dieses Produktes wurde durch das Auftreten der (*E*)- und (*Z*)-Isomeren außerordentlich erschwert. Außerdem wurde etwas Diketon **4** erhalten. Erst durch eine Röntgenstrukturanalyse konnte die Natur des Produktes **5** geklärt werden (Abb. 1). Vermutlich beginnt die Oxidation mit einem Angriff der Persäure am Schwefel-Atom. Durch Umlagerungen und weitere Oxidation kommt es dann zur Bildung des Sulfin. Ob als Zwischenprodukt ein Benzo[*c*]thiophen-*S*-oxid entsteht, muß bezweifelt werden, da bei einer Durchführung des Versuches mit zugesetztem NPM das Dienophil un- verbraucht zurückgewonnen werden konnte.

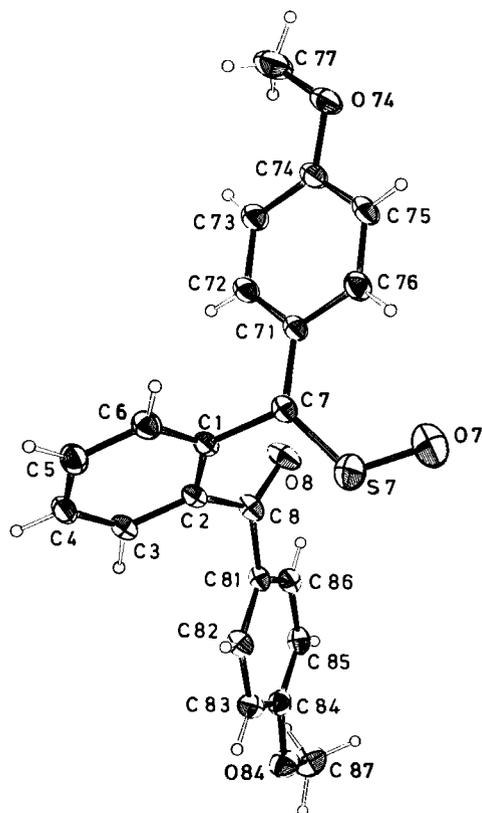


Abb. 1. Molekülstruktur von **5**

Die Oxidation eines Thiophens zum Sulfin ist bisher nur an wenigen Beispielen beschrieben worden. So bildet sich z. B. bei der Umsetzung von 2,5-Dimethylthiophen mit Singulett-Sauerstoff ein Monothioozonid, das sich dann in weiteren Schritten in ein Sulfin umlagert⁶. Wie van Tilborg⁷ zeigen konnte, ist diese Reaktion aber auf das oben genannte Thiophen beschränkt. Bei der Reaktion dieses Thiophens mit MCPBA entsteht dagegen nur das *S*-Oxid^{8,9}. Cava¹⁰ erhielt aus einem Thieno[3,4-*c*]thiophen, ebenfalls mit Sin-

gulett-Sauerstoff, ein verunreinigtes Sulfin, auf dessen Existenz er allerdings lediglich aus einem Peak im Massenspektrum schloß. Die Bildung eines Sulfin aus einem Benzo[*c*]thiophen mit einer Persäure wurde bisher nicht beobachtet.

Geeignete Einkristalle von **5** für die Röntgenstrukturanalyse wurden als gelbe Plättchen durch langsames Abkühlen einer gesättigten Ethanol-Lösung von **5** erhalten. Zwar zeigte die Röntgenstrukturanalyse, daß **5** im Kristall in der (*E*)-Form vorliegt; aus den NMR-Spektren kann aber auf das Vorhandensein beider Isomere in Lösung geschlossen werden. Obwohl die (*E*)- und (*Z*)-Isomere von aromatisch substituierten Sulfinen eine hohe Rotationsbarriere haben und somit isolierbar sind, konnten sie in diesem Falle chromatographisch nicht getrennt werden. Weiterhin gibt die unsymmetrische Verbindung **5** eine Vielzahl ähnlicher NMR-Signale, so daß diese nicht zur Strukturaufklärung des Produktes dienen konnten. Auch bei der massenspektrometrischen Untersuchung wurde der Molekülpeak nur mit Hilfe der CI-Methode nachgewiesen. Bei 70 eV Anregungsenergie erfolgt Abspaltung von S, so daß der massenhöchste Peak um 32 zu niedrig ist. Das entstandene Diketon **4** prägt das gesamte Spektrum, wie durch Vergleich mit einem Massenspektrum von **4** festgestellt wurde. Der intensivste Peak wird durch Abspaltung von SO gebildet.

Die durch die Röntgenstrukturanalyse festgestellten C(7)–S(7)- und S(7)–O(7)-Bindungsabstände liegen mit 160.4 und 144.2 pm in dem für Sulfine zu erwartenden Bereich. Der C(7)–S(7)–O(7)-Bindungswinkel ist mit 117.9° ebenfalls vergleichbar mit ähnlichen Sulfinen¹¹ (Tab. 1). Weitere Oxidationsreaktionen von Benzo[*c*]thiophenen werden von uns untersucht. Dabei sollen besonders sterisch gehinderte Benzo[*c*]thiophene eingesetzt werden.

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]

Bindungslängen (Å)		Bindungswinkel (°)	
C(1)–C(7)	1.496(6)	C(1)–C(7)–C(71)	120.8(4)
C(7)–C(71)	1.447(6)	C(1)–C(7)–S(7)	112.5(3)
C(7)–S(7)	1.604(5)	C(71)–C(7)–S(7)	126.8(4)
S(7)–O(7)	1.442(5)	C(7)–S(7)–O(7)	117.9(3)
C(2)–C(8)	1.504(7)	C(2)–C(8)–C(81)	120.0(4)
C(8)–O(8)	1.218(5)	C(2)–C(8)–O(8)	118.1(5)
C(8)–C(81)	1.478(7)	C(81)–C(8)–O(8)	121.9(5)

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die finanzielle Unterstützung. W. V. dankt dem *Fonds der Chemischen Industrie* für ein Promotionsstipendium.

Experimenteller Teil

IR: Perkin-Elmer FT-IR 1720 X. – ¹H-, ¹³C-NMR: Bruker WH 270, WH 400 (Tetramethylsilan als interner Standard). – MS: CH 7 (Varian MAT), VG Analytical 70-250 S. – Schmelzpunkte: Electrothermal Melting Point Apparatus.

*1,3-Dimesitylbenzo[*c*]thiophen-4,5-chinon (2) und 1,3-Dimesitylbenzo[*c*]thiophen-4,7-chinon (3)*: Eine Lösung von 0.75 g (2.02 mmol) 1,3-Dimesitylbenzo[*c*]thiophen⁵ (**1a**) in 15 ml CH₂Cl₂ wurde mit einer Lösung von 1.50 g (4.78 mmol) 55proz. MCPBA in 15 ml CH₂Cl₂ versetzt. Die Mischung wurde 3 d bei Raumtemp. gerührt. Dann wurde die organische Lösung mit verd. NaOH gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und eingeeignet. Durch SC (Kieselgel, Laufmittel CH₂Cl₂) wurde zunächst gelbes **3** erhalten (*R*_f = 0.56); Ausb. 0.03 g (3.7%) gelbe Kristalle, Schmp. 223–225°C (Zers.) (EtOH). – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 2917 cm⁻¹, 1662, 1511, 1470, 1377, 1250, 1081, 853. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.14 (s, 12H, CH₃), 2.37 (s, 6H, CH₃), 6.73 (s, 2H, COCH), 6.98 (s, 4H, Aromaten-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.23 (2'-CH₃), 21.25 (4'-CH₃), 128.47 (C-3'), 128.12, 130.84 (C-1', -3a), 136.65 (C-2'), 138.83 (C-4'), 139.97

(C-5), 151.02 (C-1), 181.52 (C=O). — MS (70 eV): m/z (%) = 400 (100), 385 (69), 383 (75), 369 (81), 353 (20), 350 (26), 185 (22), 176 (18). $C_{26}H_{24}O_2S$ Ber. 400.1497 Gef. 400.1502 (MS)

Als 2. Fraktion wurde orangerotes **2** erhalten ($R_f = 0.39$); Ausb. 0.1 g (23%) orangerote Nadeln, Schmp. 233–236°C (Zers.) (EtOH). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2918\text{ cm}^{-1}$, 1692, 1668, 1595, 1237, 851. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.15, 2.20$ (je s, je 6H, CH_3), 2.34, 2.36 (je s, je 3H, CH_3), 6.24 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H, 6-H), 6.97, 7.01 (je s, je 2H, Aromaten-H), 7.01 (d, $J = 10.0$ Hz, 1H, 7-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.13, 20.56$ (2'- CH_3), 21.18, 21.33 (4'- CH_3), 125.63 (C-6), 128.51, 128.65 (C-3', -3''), 126.24, 127.87, 131.65, 133.30 (C-1', -1'', -3a, -7a), 136.39, 138.06 (C-2', -2''), 138.40 (C-7), 139.06, 139.68 (C-4', -4''), 144.25 (C-1), 157.76 (C-3), 174.48 (C-4), 182.41 (C-5). — MS (70 eV): m/z (%) = 400 (62), 372 (71), 357 (71), 167 (27), 149 (100), 71 (19), 57 (35).

$C_{26}H_{24}O_2S \cdot 1/3 C_2H_6O$ (415.8) Ber. C 77.01 H 6.30 S 7.71
Gef. C 77.10 H 6.27 S 7.44

(4*R*,7*S*,8*S*,9*R*)-4,7-Dihydro-1,3-dimesityl-*N*-phenyl-4,7-ethano-benzo[*c*]thiophen-8,9-dicarboximid (**6**): Eine Lösung von 370 mg (1.00 mmol) **1a**⁵⁾ und 350 mg (2.02 mmol) NPM in 5 ml Toluol wurde 48 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde die Lösung eingeeengt und der Rückstand durch SC (Kieselgel, Laufmittel CH_2Cl_2) aufgetrennt. Es wurde ein gelbes Öl erhalten ($R_f = 0.58$), das nach einiger Zeit erstarrte; Ausb. 13 mg (2.4%), Schmp. 113–121°C (Zers.). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2917\text{ cm}^{-1}$, 1719, 1499, 1377, 1181, 719, 691. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.09, 2.24, 2.35$ (je s, je 6H, CH_3), 3.23 (t, $J = 1.4$ Hz, 2H, COCH), 4.08 (m, 2H, 4-H), 6.59 (dd, $J = 3.0$ Hz, 4.1 Hz, 2H, 5-H), 6.96, 6.98 (je s, je 2H, 3'-H), 7.14 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, 2''-H), 7.37 (t, $J = 7.2$ Hz, 1H, 4''-H), 7.44 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H, 3''-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.64, 20.86, 21.13$ (CH_3), 37.46 (COCH), 46.27 (C-4), 128.77 (C-4''), 126.46, 128.20, 128.27, 129.19 (C-2'', -3', -3'', -5'), 134.56 (C-5), 128.67, 130.89, 131.79, 138.15, 138.18, 138.43, 139.80 (q, C), 176.33 (C=O). — MS (70 eV): m/z (%) = 543 (19), 371 (100), 337 (7), 307 (7), 173 (8).

endo-1,2,3,4-Tetrahydro-1,4-bis(4-methoxyphenyl)-*N*-phenyl-1,4-epithionaphthalin-2,3-dicarboximid (**7**): Eine Lösung von 280 mg (0.81 mmol) 1,3-Bis(4-methoxyphenyl)benzo[*c*]thiophen⁵⁾ (**1b**) und 280 mg (1.62 mmol) NPM in 3 ml Toluol wurde 6 h unter Rückfluß erhitzt. Dann wurde die Lösung eingeeengt und das Produkt durch SC [Kieselgel, Laufmittel Essigester/Petrolether (Siedebereich 60–70°C) (1:3)] gereinigt. Es wurde ein farbloser Feststoff erhalten ($R_f = 0.21$); Ausb. 284 mg (68%), Schmp. 189–191°C (Zers.) (EtOH). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1718\text{ cm}^{-1}$, 1515, 1381, 1253, 1181, 1032. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.88$ (s, 6H, OCH_3), 4.92 (s, 2H, 2-H), 6.48 (m, 2H, 2'-H), 6.87, 7.13 [je m (AB), je 2H, 5-, 6-H], 6.99 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H, 3'-H), 7.24 (m, 3H, 3'', 4''-H), 7.88 (d, $J = 8.8$ Hz, 4H, 2'-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 55.38$ (OCH_3), 56.20 (C-2), 70.66 (C-1), 113.90 (C-3'), 121.65, 127.20 (C-5, -6), 126.36 (C-2''), 126.51, 146.38 (C-1', -4a), 128.65 (C-4''), 128.83 (C-3''), 130.76 (C-2'), 131.13 (CN), 159.66 (CO), 172.69 (C=O). — MS (70 eV): m/z (%) = 519 (0.38), 487 (18), 485 (11), 346 (100), 331 (26), 316 (7), 173 (7), 85 (6), 83 (8).

$C_{32}H_{25}NO_4S$ (519.6) Ber. C 73.97 H 4.85 N 2.70 S 6.17
Gef. C 73.35 H 4.82 N 2.63 S 6.14

(*E*)-4'-Methoxy-2-(4-methoxythiobenzoyl)benzophenon-*S*-oxid (**5**): Zu einer Lösung von 240 mg (0.69 mmol) **1b**⁵⁾ in 5 ml CH_2Cl_2 wurde eine Lösung von 500 mg (1.80 mmol) 55proz. MCPBA in 5 ml CH_2Cl_2 gegeben. Die Mischung wurde 24 h bei Raumtemp. gerührt und wie oben beschrieben aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde säulenchromatographisch gereinigt [Kieselgel, Laufmittel Ether/Petrolether (Siedebereich 60–70°C) (1:1)]. Es wurde ein gel-

ber Feststoff erhalten ($R_f = 0.5$); Ausb. 140 mg (54%) gelbe Kristalle, Schmp. 146–148°C (EtOH). — IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1655\text{ cm}^{-1}$, 1597, 1508, 1316, 1255, 1181, 1152, 1098, 1020, 936, 759. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.79, 3.87$ (je s, OCH_3), 3.81, 3.85 (je s, OCH_3), 6.75–6.91, 7.00–7.07, 7.43–7.79 (m, Aromaten-H). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 55.41, 55.52$ (OCH_3), 113.44, 113.74, 114.55 (C *ortho* zu OCH_3), 128.76, 129.49, 129.88, 130.22, 130.29, 130.58, 130.74, 131.32, 132.07, 132.36, 132.58 (aromat. CH), 125.52, 128.68, 129.62, 129.79, 129.91 (q, C), 139.44, 141.40 (C *para* zu OCH_3), 161.83, 162.38, 163.82 (COCH_3), 185.43 (C=S=O), 194.76 (C=O). — MS (CI): $m/z = 379$ [$\text{M}^+ + 1$]. — MS (70 eV): m/z (%) = 346 (49), 330 (100), 315 (46), 239 (24), 165 (13), 135 (43).

$C_{22}H_{18}O_4S$ (378.4) Ber. C 69.82 H 4.79 S 8.47
Gef. C 71.08 H 4.92 S 7.09

Röntgenstrukturanalyse von **5**¹²⁾: Gelber Kristall (0.65 × 0.42 × 0.51 mm); triklin; Raumgruppe $P\bar{1}$; $Z = 2$; $a = 782.8(1)$, $b = 983.0(1)$, $c = 1278.8(1)$ pm; $\alpha = 105.68(1)$, $\beta = 92.28(1)$, $\gamma = 101.65(1)^\circ$; $V = 923 \cdot 10^6\text{ pm}^3$; linearer Absorptionskoeffizient: $\mu(\text{Cu-K}\alpha) = 17.25\text{ cm}^{-1}$; $d_{\text{ber.}} = 1.36\text{ g cm}^{-3}$; Enraf-Nonius-CAD-4-SDP-Diffraktometer; Cu- $K\alpha$ -Strahlung; Graphitmonochromator; $\Theta/2\Theta$ -Scans; Meßbereich: $2^\circ \leq 2\Theta \leq 70^\circ$; Zahl der signifikanten Reflexe: 2788. $I \geq 3\sigma(I)$; min./max. Transmissionskoeffizient 0.8825/0.9966; Direkte Methoden (MULTAN) und Differenz-Fourier-Synthesen; Verfeinerung: Methode der kleinsten Quadrate; $R = 0.084$, $R_w = 0.078$; $\omega = \sigma_f^{-2}$; maximale Restelektronendichte 0.99 $\text{e}\text{\AA}^{-3}$ in der Nähe des Schwefel-Atoms. Lageparameter und Temperaturfaktoren sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2. Lageparameter der Atome ($\times 10^4$) mit äquivalenten Temperaturfaktoren ($\times 10^4$) [\AA^2]

Atom	x	y	z	U_{eq}
S(7)	1311(2)	270(2)	8089(1)	836(6)
O(7)	-173(7)	-116(7)	7279(4)	1513(4)
O(8)	2789(5)	3814(4)	9014(3)	833(2)
O(74)	4677(5)	2091(4)	3808(3)	760(2)
O(84)	103(5)	5132(4)	13711(3)	760(2)
C(1)	4570(6)	1452(5)	8724(3)	467(2)
C(2)	4484(6)	2486(4)	9704(3)	470(2)
C(3)	5807(6)	2807(5)	12051(3)	533(2)
C(4)	7177(6)	2095(5)	10439(4)	580(2)
C(5)	7251(6)	1077(5)	9479(4)	613(2)
C(6)	5957(6)	749(5)	8620(4)	553(2)
C(7)	3171(6)	1022(5)	7791(3)	497(2)
C(8)	3139(6)	3399(5)	9795(4)	547(2)
C(71)	3558(6)	1295(5)	6760(3)	470(2)
C(72)	4956(6)	2394(5)	6725(3)	547(3)
C(73)	5356(7)	2705(5)	5776(4)	590(3)
C(74)	4366(6)	1895(5)	4803(3)	573(3)
C(75)	2987(7)	801(5)	4821(4)	573(3)
C(76)	2551(6)	513(5)	5769(4)	537(2)
C(77)	617(1)	3134(8)	3749(5)	1080(5)
C(81)	2347(6)	3827(5)	10831(3)	510(2)
C(82)	2270(6)	3095(5)	11620(4)	560(2)
C(83)	1502(6)	3534(5)	12556(4)	587(2)
C(84)	780(6)	4755(5)	12737(4)	537(2)
C(85)	806(6)	5481(5)	11958(4)	573(2)
C(86)	1583(6)	5023(5)	11019(4)	543(2)
C(87)	-600(8)	6414(7)	13958(5)	917(4)

CAS-Registry-Nummern

1a: 128709-95-5 / **1b**: 128709-98-8 / **2**: 128709-96-6 / **3**: 128709-97-7 / **5**: 128709-99-9 / **6**: 128710-00-9 / **7**: 128710-01-0 / NPM: 941-69-5

¹⁾ M. P. Cava, J. McGrady, *J. Org. Chem.* **40** (1975) 72.

²⁾ A. Bistrzycki, A. Traub, *Helv. Chim. Acta* **7** (1924) 935.

³⁾ C. F. H. Allen, J. W. Gates, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **65** (1943) 1283.

⁴⁾ H. Kato, S. Nakazawa, T. Kiyosawa, K. Hirakawa, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1976**, 672.

- ⁵⁾ W. Volz, J. Voß, *Synthesis* **1990**, 670.
- ⁶⁾ C. N. Skold, R. H. Schlessinger, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 791.
- ⁷⁾ W. J. M. van Tilborg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **95** (1976) 140.
- ⁸⁾ K. Torssell, *Acta. Chem. Scand., Ser. B.* **30** (1976) 353.
- ⁹⁾ A. M. Naperstkov, J. B. Macaulay, M. J. Newlands, A. G. Fallis, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 5077.
- ¹⁰⁾ M. P. Cava, M. Behforouz, G. E. M. Husbands, M. Srinivasan, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 2561.
- ¹¹⁾ B. Zwanenburg, B. G. Lenz, in *Methoden der organischen Chemie* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. E11, Teil 2 (D. Klamann, Hrsg.), S. 911, Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1985.
- ¹²⁾ Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54585, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[181/90]