

Selbst-Acylierung der α -Alkyl- γ -lactone zur Herstellung von Bis(1-alkylcyclopropyl)ketonen über Spiro[4.4]acetale

Gerald Böhler, Rudolf Knorr* und Petra Böhler

Institut für Organische Chemie der Universität München,
Karlstraße 23, D-8000 München 2

Eingegangen am 4. April 1990

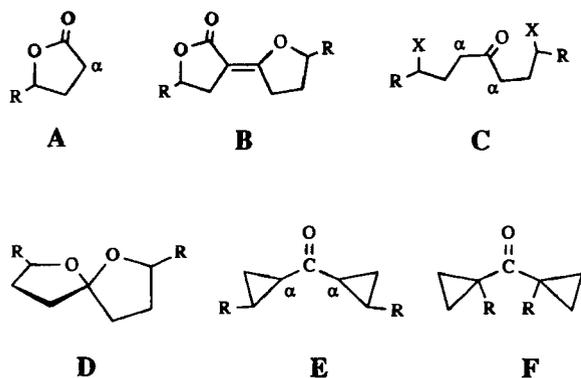
Key Words: Acetals / Ketones / γ -Lactones / Butanolides / Spiro compounds / Cyclopropyl compounds

Cyclopropane Derivatives, 2¹⁾. – Self-Acylation of α -Alkyl- γ -lactones To Give Bis(1-alkylcyclopropyl)ketones via Spiro[4.4]acetals

High-yield synthetic ways are recommended for the title lactones **1**. The coupling of two 2-alkyl-4-butanolides is possible in an inter-(**1b**, **c**) or intramolecular fashion (**4c**) to give spiro[4.4]acetals **8** or **9**, respectively, in the absence of hinder-

ing substituents. Symmetrically substituted bis(1-alkylcyclopropyl)ketones **12** and **13** may be prepared by acidic cleavage of those spiro[4.4]acetals lacking 2,7-substituents.

Bei der Selbstkondensation der 4-Butanolide **A** in basischer Lösung bilden sich „Dibutolactone“ **2,3)** [**B**, $R = H$ oder CH_3 , oder dessen (*E*)-Isomer], in denen der nach Claisen zu erwartende β -Oxoester zwar als Enoether maskiert vorliegt, aber der üblichen Keton-Spaltung zugänglich ist. Auch deren Produkt wird oft nicht in der Keton-Form **C** ($X = OH$), sondern als Spiro[4.4]acetal **D** erhalten^{2,3)}. Hart und Curtis erkannten 1956 die Eignung von **D**⁴⁾ oder **B**⁵⁾ zur Herstellung von Bis(cyclopropyl)ketonen **E** über γ,γ' -Dichlor-4-heptanon-Derivate **C** ($X = Cl$).

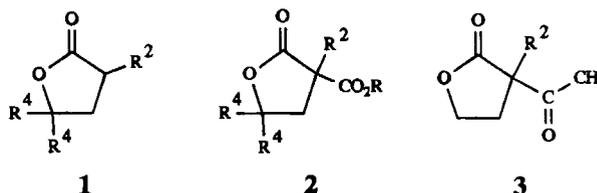


Der analogen Synthese α,α' -disubstituierter Ketone **F** steht lediglich entgegen, daß die gleichgewichtsverschiebende Bildung eines Dibutolactons **B** aus α -substituierten 4-Butanoliden nicht möglich ist. In dieser Arbeit zeigen wir eine brauchbare Lösung des Gleichgewichtsproblems und deren Grenzen auf.

A. Erfahrungen bei Synthesen der α -Alkyl- γ -lactone

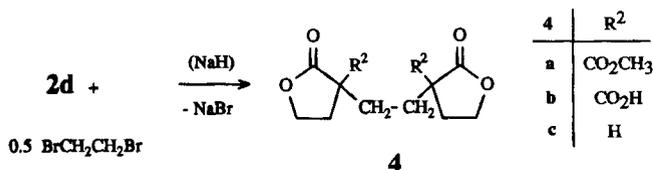
Wege zu einfachen 2-Alkyl-4-butanoliden sind vorwiegend in der älteren Literatur publiziert und deswegen häufig nicht mit optimalen Synthesevorschriften beschrieben⁶⁾. Das käufliche, jedoch teure α -Methyl- γ -butyrolacton (**1b**) erhielten wir in 80proz. Ausbeute nach abgewandeltem Vorbild^{7,8)} durch Deprotonierung des Grundkörpers **1a** mit

nur 1.05 Äquiv. LDA in THF (15 min bei $-65^\circ C$), anschließende Zugabe von 1.26 Äquiv. Methyljodid und Isolierung über die Natronlauge-Phase⁹⁾. Für größere Ansätze im mol-Maßstab eignet sich dieses Verfahren nicht sehr, weil das dann auch bei sorgfältiger Reaktionsführung^{7,8)} gebildete α,α -Dimethyl- γ -butyrolacton und das nicht methylierte **1a** durch Destillation nur schwer abgetrennt werden können. In Umkehrung der publizierten¹⁰⁾ Reaktionsfolge (64%) bereiteten wir **1b** rationeller in 81proz. Reinausbeute¹¹⁾ aus 1.51 mol des Natrium-Salzes von Methylmalonsäure-diethylester und 1.63 mol Ethylenoxid über **2a** mit Zwischenisolierung der beschriebenen¹⁰⁾ Lactonsäure **2b**. Isobutenoxid lieferte im gleichen Verfahren das früher^{12–14)} anders hergestellte 2,4-Dimethyl-4-pentanolid (62% **1c**), das sich (ebenso wie **1d**) im Unterschied zu **1b** in verd. Natronlauge erst beim Erhitzen unter Ringöffnung löst. Das reaktions-träge¹³⁾ *trans*-2-Butenoxid reagierte nach diesem Verfahren nicht mehr, wohl aber noch mit dem Natrium-Salz von Malonsäure-dimethylester¹⁵⁾.



1	R ²	R ⁴	2	R	R ²	R ⁴	3	R ²
a	H	H	a	Et	CH ₃	H	a	H
b	CH ₃	H	b	H	CH ₃	H	b	CH ₃
c	CH ₃	CH ₃	c	H	CH ₃	CH ₃	c	-
d	iPr	H	d	CH ₃	H	H	d	iPr
			e	Et	H	H		

Nach der oben notwendigen Hydrolyse ist die merkliche Löslichkeit der Lactonsäuren wie **2b, c** in der angesäuerten wäßrigen Phase sehr lästig. Im methodisch anspruchlosesten Verfahren vermieden wir daher sowohl die störende Doppel-Alkylierung als auch die Hydrolyse, indem wir das wohlfeile α -Acetyl- γ -butyrolacton (**3a**) verwendeten, aus dem schon Reppe¹⁶ **1b** mit Methyljodid ohne Isolierung von **3b** erhalten hatte. Das nach Literaturanalogie¹⁷ aus **3a** mit Natriumhydrid und Isopropyljodid gut zugängliche¹⁸ Lacton **3d** konnten wir dann katalytisch mit Natriummethylat in wasserfreiem Ethanol glatt deacetylieren; diese Darstellung von **1d** ist den Literatursynthesen^{19,20} weit überlegen. Dagegen gelang uns die Bildung von **1d** weder aus **1a** mit LDA und Isopropyljodid, wobei nur das „Dibutolacton“ (**B**) entstand, noch aus Isopropylmalonsäure-diethylester mit Natriummethylat und Ethylenoxid. Auch Lactonester wie **2a** (anstelle von **3d**) eignen sich zur analogen katalytischen Dealkoxycarbonylierung wohl kaum, weil sie umgekehrt mit Diethylcarbonat hergestellt werden können²¹.



Mit den nicht käuflichen Lactonestern **2d, e** lassen sich ebenfalls saubere Monoalkylierungen durchführen¹⁰. In DMF oder DMSO erhielten wir aus **2d** mit Natriumhydrid und 1,2-Dibromethan das Bis(lacton) **4c** zunächst in schlechter Ausbeute, weil diese polaren Lösungsmittel bei der hohen Reaktionstemperatur Nebenreaktionen wie die vorzeitige Dealkoxycarbonylierung²² durch Natriumbromid begünstigen. Eine viel glattere Umsetzung erzielten wir nach Kitzing²³ in siedendem Xylol, dem man zur einleitenden Deprotonierung von **2d** mit Natriumhydrid etwas Diethylen glykol-dimethylether zusetzen mußte. Nach der Hydrolyse des Zwischenprodukts **4a** zu **4b** decarboxylierte man und isolierte 68% Bis(lacton) **4c** (zwei Diastereomere).

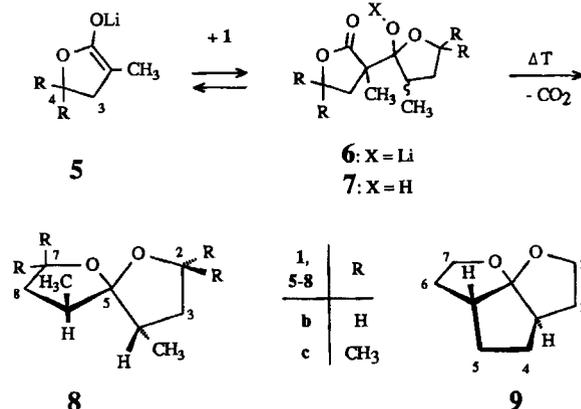
Unter milderen Bedingungen (3 h bei +90°C) reagierten die durch Natriumhydrid deprotonierten Lactonester **2d** und **e** mit 1.5 Äquiv. 1-Brom-2-chlorethan zu den 2-(2-Chlorethyl)-4-butanolid-2-carbonsäureestern. Deren weitere Umsetzung mit einem zweiten Lactonester böte die Möglichkeit, auch unsymmetrisch substituierte Derivate von **4** herzustellen.

B. Möglichkeiten und Grenzen der Selbst-Acylierung zu Spiro[4.4]acetalen

Bei der Acylierung des mit LDA hergestellten Lithium-Derivats **5b** des Lactons **1b** durch ein zweites Äquivalent **1b** bildete sich vermutlich zunächst das Addukt **6b** und daraus bei der Hydrolyse das Halbacetal **7b**. Daß diese Selbst-Acylierung eine in THF-Lösung nur mäßig mobile Gleichgewichtsreaktion ist, zeigten wir halbquantitativ mit Probenahmen bei verschiedenen Temperaturen. Nach Aufarbeitung mit eiskalter verd. Salzsäure war das gebildete **7b** am ¹H-NMR-Singulett bei $\delta = 1.31$ neben dem Ausgangs-

Lacton **1b** leicht zu erkennen. Bei -65°C wurde **1b** zwar rasch deprotoniert (Nachweis durch Zweit-Methylierung), doch fand während 1 h noch keine nennenswerte Acylierung statt. Bei Raumtemperatur stellte sich in weniger als 2 h das Gleichgewicht mit ca. 25% **6b** ein, während eine bei +70°C (1 h) entnommene Probe kein Hydrolyse-Produkt **7b** ergab (also kein **6b**). Nach langsamem Abkühlen trat **7b** wieder in der vorherigen Konzentration auf, und der danach bei +5°C mit Methyljodid versetzte Ansatz lieferte zusätzlich 2,2-Dimethyl-4-butanolid aus noch vorhandenem **5b**. Somit verschiebt sich das Gleichgewicht der Selbst-Acylierung in THF beim Erhitzen auf die Edukteite, während es sich beim Abkühlen zu langsam einstellt.

Die Halbacetale **7** von β -Oxo-estern spalteten erst beim Erhitzen CO₂ ab und bildeten dabei in siedender wäßriger Säure spontan die Spiro[4.4]acetale **8** (keine IR-Carbonyl-Bande). In präparativen Versuchen ermittelten wir die Solvensabhängigkeit der Gleichgewichtslage **5b/6b** durch Bestimmung der **8b**-Ausbeuten. Bei Erhöhung der Solvenspolarität durch HMPT in THF (1:4) sowie durch Behandlung von **1b** mit alkalischem Methanol oder Ethylenglycol (bei +125°C) unter Wasserausschluß war nach Erhitzen und langsamem Abkühlen nur das Ausgangs-Lacton nachweisbar. Die 27proz. Ausbeute an rohem **8b** in THF stieg dagegen in MgBr₂-haltigem THF auf 35% und betrug in Diethylether 46%, in Ether/Hexan (1:1) 54% und in Hexan 80%. Als Ursache vermuten wir neben der Gleichgewichtsverschiebung durch die geringere Löslichkeit von **6b** in Ether und Hexan auch die in der Formel **6** gezeigte Produkt-Chelatisierung im unpolaren Solvens.



Die auf gleiche Weise in Hexan durchgeführte Selbst-Acylierung des 2,4-Dimethyl-4-pentanolid-2-carbonsäureesters (**1c**) ergab nur 12% **8c**; das im Gleichgewicht nicht gekuppelte Ausgangs-Lacton konnte nahezu vollständig zurückgewonnen und wiederverwendet werden. Da sich in **1c/5c** die beiden 4-ständigen Methyl-Gruppen in maximal möglicher Entfernung von den Reaktionszentren befinden, ist die Ausbeute-Senkung wohl der höheren Löslichkeit von **6c** in Hexan zuzuschreiben. Zusätze chelatisierender Kationen (Zinkchlorid, Et₂O-MgBr₂ oder TiCl₄/Benzol) erhöhten die Kupplungsausbeuten ebensowenig wie die Verwendung von Benzol oder Isopropylmagnesium-diisopropylamid²⁴. 2-Isopropyl-4-buta-

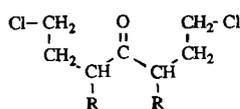
nolid (**1d**) wurde aus Kupplungsversuchen wie oben in heißem Hexan oder Toluol stets unverändert zurückgewonnen.

Bei der intramolekularen Selbst-Acylierung des Bis(lactons) **4c** fanden wir ein ähnliches Verhalten. Die stark verdünnte (0.02 M) THF-Lösung von **4c** lieferte mit 1.1 Äquiv. Natriumhydrid und einer katalytischen Menge 1-Propanol nach dem Erhitzen lediglich reines Ausgangsmaterial (95%). In Hexan erhielt man ohne Verdünnung 22% des tricyclischen, gespannten Spiro[4.4]acetals **9** und daneben nur unverbrauchtes **4c**. Die im Formelbild **9** angedeutete C_2 -Symmetrie wird durch das ^{13}C -NMR-Spektrum belegt.

Die nicht verbrückten Spiro[4.4]acetale **8b, c** mit drei stereogenen Zentren können maximal drei Enantiomerenpaare bilden. Neben den symmetrischen Hauptisomeren (ca. 80 bzw. 75%), denen aus Gründen der Methyl-Gruppen-Abstoßung sicherlich nicht die zu **9** analoge relative Konfiguration zukommt, war in den ^{13}C -NMR-Spektren unserer Präparate nur jeweils ein weiteres, unsymmetrisches Diastereomer erkennbar. Selbst beim flexibleren 5,11-Dimethyl-1,7-dioxaspiro[5.5]undecan hatte das Gleichgewichtsgemisch nur zwei Isomere enthalten²⁵. **8b** ist ein unnatürliches Substitutionsisomer des Insektenpheromons Chalkogran^{26,27}. Seine acyclische Keton-Form ließ sich weder spektroskopisch nachweisen noch mit 2,4-Dinitrophenylhydrazin abfangen. Bei **8c** gab sich die säurekatalysierte Ringöffnung zwar dadurch zu erkennen, daß eine $CDCl_3$ -Lösung nach dreimonatigem Aufbewahren nur noch die symmetrische Form enthält; dennoch gelang die im nächsten Syntheseschritt (s. u.) nötige saure Ringöffnung bei **8c** nicht mehr.

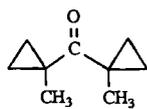
C. Symmetrische Bis(1-alkylcyclopropyl)ketone und Diskussion

Nach Literaturvorbild^{4,5} konnten die Spiro[4.4]acetale **8b** und **9** mit siedender konz. Salzsäure glatt in die γ,γ' -Dichlorketone **10** bzw. **11** umgewandelt werden, während **8c** derartigen Öffnungsversuchen widerstand und sich bei verschärfter Behandlung (z. B. mit LiCl in Acetanhydrid) langsam zersetzte. Auch die Öffnung von Spiro[5.5]acetalen kann schwierig sein²⁸. Die beidseitige Cyclisierung von **10** und **11** zu den Bis(1-alkylcyclopropyl)ketonen **12** bzw. **13** gelang am besten mit Kaliumhydroxid in heißem Ethanol. Dabei ließ sich die Verunreinigung des Rohprodukts durch verschlepptes Ethanol vermeiden, indem man mit Pentan anstelle von Ether aufarbeitete. Die Rückspaltung von **12** zu **10** trat beim 1stdg. Rückflußerhitzen mit konz. Salzsäure ein.

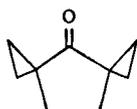


10: R = CH₃

11: R,R = (CH₂)₂



12



13

Die vierstufige Literatursynthese des Dispiroketon **13** ohne Angabe der Gesamtausbeute²⁹ aus Cyclopentanon und Formaldehyd erforderte im letzten Schritt die gaschromatographische Abtrennung eines in gleicher Menge gebildeten Konstitutionsisomeren. Auch 1980 noch wurde dieser Weg gewählt³⁰. In unserer 4–5stufigen Synthese von **13** aus γ -Butyrolacton ist die geringe Gesamtausbeute (4%) durch

die ungünstige Gleichgewichtslage der Selbst-Acylierung bedingt; dabei entstehen jedoch keine Nebenprodukte, so daß zurückgewonnenes Ausgangsmaterial erneut eingesetzt werden kann.

Bis(1-methylcyclopropyl)keton (**12**) wurde früher aus 2-Propenyllithium in weniger als 10proz. Gesamtausbeute³¹ wohl nicht genügend rein erhalten, um charakterisiert zu werden. Das Imin von **12** wurde inzwischen aus (1-Methylcyclopropyl)cyanid mit Natrium hergestellt³². Unsere ebenfalls dreistufige Synthese aus α -Methyl- γ -butyrolacton (**1b**) ergab mehr als 50% Keton **12**, von dem aus ein weiterer Schritt zu Tetrakis(1-methylcyclopropyl)ethen führt^{9,11}.

Durch Methylierung des Dicyclopropylketons kann **12** nicht hergestellt werden; denn mit Natriumamid als Base hatte man nur 4% Cyclopropyl(1-methylcyclopropyl)keton erhalten³³, obwohl sich das Cyclopropyl(phenyl)keton gut alkylieren ließ^{34,35}, und mit Natriumhydrid^{33,34} oder Kaliumhydrid in THF oder HMPT entstand *sek*-Alkoholat. An der geringen Enolat-Aktivität des 3-Pentanons³⁶ scheiterten unsere Alkylierungs-Versuche mit 1,2-Dibromethan.

Bei der Kupplung zweier verschiedener Lactone zu unsymmetrisch substituierten Spiro[4.4]acetalen muß man die symmetrischen Nebenprodukte in Kauf nehmen^{27,37}. Auch in Hexan laufen die dafür verantwortlichen Umprotonierungen offenbar rasch ab; denn bei der Umsetzung von **5b** mit **1a** oder in umgekehrter Kombination erhielten wir ähnliche Produktgemische. Auf dem nachstehend³⁸ beschriebenen Umweg vermeiden wir die Bildung von Spiro[4.4]acetalen, da diese (z. B. **8c**) sich nach den jetzigen Erkenntnissen nicht immer als Vorstufen für Bis(cyclopropyl)ketone eignen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Gewährung von Personal- und Sachmitteln.

Experimenteller Teil

Die Konzentrationen der *n*-Butyllithium-Lösungen wurden titrimetrisch³⁹ oder 1H -NMR-spektroskopisch ohne TMS-Zugabe mit einer geeichten Kapillare bestimmt. — Zur Feintrennung von Flüssigkeitsgemischen destillierten wir in einer Mikro-Spaltrohrkolonne MMS 155 der Fa. Fischer. — Schmp. (unkorrigiert): Mit geeichtem Thermometer bestimmt. — IR: Perkin-Elmer 125, Bruker IFS-45. — NMR: Bruker WP-80-CW, Varian A-60 bei 80 bzw. 60 MHz (1H), Bruker WP-80-DS bei 20.1 MHz (^{13}C) gegen TMS als internen Standard; die Multiplizitätsangaben bei ^{13}C -NMR-Verschiebungen beziehen sich auf die teilkoppelten Spektren. — MS: AEI-MS-92.

(\pm)-2-Methyl-4-butanolid (*rac*-**1b**): Herstellung analog **1c** aus dem Natrium-Salz von Methylmalonsäure-diethylester mit Ethylenoxid (ohne Solvens) bei Eisbadtemperatur¹¹; Ausb. 81%, Sdp. 78–83°C/12 Torr (Lit.¹⁰ 73–74°C/11 Torr). — 1H -NMR (CCl_4): δ = 1.21 (d, 3J = 6.7 Hz, CH₃), 1.84 und 2.40 [m_c , 2H, mit pseudot ($J \approx 9$ Hz), 1H], 4.11 (m_c , OCH₂).

(\pm)-2,4-Dimethyl-4-pentanolid (*rac*-**1c**): Zur NaOEt-Lösung aus 10.5 g (0.456 mol) Natrium in 300 ml absol. Ethanol tropfte man unter N₂ zunächst 76.9 ml (78.4 g, 0.450 mol) Methylmalonsäure-diethylester, erhitze 30 min zum Rückfluß und tropfte nach dem Abkühlen die Lösung von 43.0 ml (35.0 g, 0.486 mol) Isobutenoxid in 180 ml absol. Ethanol zu. Die exotherme Umsetzung wurde durch 3stdg. Erwärmen auf 45°C zu Ende geführt. Man gab Ka-

lilaug (30 g Kaliumhydroxid in 90 ml dest. Wasser) zu und erhitzte 2 h zum Rückfluß. Nach Abdestillieren des Ethanol wurde mit konz. Salzsäure/Eis angesäuert und 3 d mit Ether im Perforator extrahiert. Der getrocknete Ether-Extrakt hinterließ 49.2 g rohes **2c**, das in der Destillations-Apparatur bei 150–170°C innerhalb von 30 min decarboxyliert wurde (eisgekühlter Zweihalskolben mit Rückflußkühler als Vorlage). Rückstand und Destillat wurden in Ether aufgenommen und vereinigt, mit ges. K₂CO₃-Lösung gewaschen und getrocknet. Das Rohkristallisat von **1c** (35.7 g, 62%) wurde aus wenig Petrolether sowie aus Ether unter Kühlung umgelöst; Schmp. 49.5–51°C (Lit.¹²) 49–50°C). – ¹H-NMR (CCl₄): Wie in Lit.¹³).

(±)-2-Isopropyl-4-butanolid (*rac*-**1d**): Unter Feuchtigkeitsausschluß wurden 4.00 g (23.5 mmol) *rac*-**3d** (hergestellt¹⁸) in Literaturanalogie¹⁷) aus **3a**, jedoch mit 2-Iodpropan) in der NaOEt-Lösung aus 115 mg (5.00 mmol) Natrium in 25 ml absol. Ethanol 5 h zum Sieden erhitzt. Nach Zugabe von Ammoniumchlorid im Überschuß destillierte man das Lösungsmittel ab und extrahierte den Rückstand mit Ether. Aus der filtrierten Ether-Lösung destillierten 2.82 g (94%) **1d** bis 85°C/0.1 Torr (Lit.¹⁹) Sdp. 91–93°C/9 Torr). – ¹H-NMR (CCl₄): Lit.²⁰).

(±)-Tetrahydro-2-oxo-3-furancarbonsäure-methylester (*rac*-**2d**) durch Ester-Kondensation: Bei der Nacharbeitung des Literatursatzes⁴⁰) aus Natriumhydrid, 1,2-Dimethoxyethan, Dimethylcarbonat und **1a** blieb die Wasserstoffentwicklung während 1 h bei +60°C häufig aus. Durch Zugabe von ca. 15 mol-% festem Natriummethoxid und weiteres Erwärmen konnte man innerhalb von 45 min die heftige Gasentwicklung starten. Nach der Aufarbeitung⁴⁰) wurde das eingedampfte Rohprodukt durch Waschen mit Pentan von Resten des Mineralöls befreit, die trotz der sorgfältigen Pentan-Wäsche des Natriumhydrids mitgeschleppt worden waren. Dann destillierten bei 75–79°C/0.04 Torr (Lit.⁴⁰) Sdp. 110°C/0.5 Torr) 20.9 g (50%) (Lit.⁴⁰) 72%) **2d** mit dem beschriebenen ¹H-NMR-Spektrum⁴⁰).

(±)-Tetrahydro-2-oxo-3-furancarbonsäure-ethylester (*rac*-**2e**) durch Alkylierung: Die Lösung von 100 mmol Natrium-Salz von Malonsäure-diethylester in 70 ml absol. Ethanol reagierte mit 5.51 ml (110 mmol) Ethenoxid (zugegeben bei 0°C) erst bei Raumtemp. im Wasserbad zu einer festen, farblosen Masse. Nach dem Ansäuern mit 120 ml eiskalter 1 N Schwefelsäure wurde nur das Ethanol im Rotationsverdampfer entfernt, um das mit Wasserdampf flüchtige **2e** nicht zu verlieren. Die Ether-Extrakte der wäßrigen Aufarbeitung wurden mit NaHCO₃-Lösung entsäuert, mit NaCl-Lösung gewaschen und getrocknet. Die Destillation bei 70–77°C/0.004 Torr (Lit. 106–109°C/0.5 Torr⁴¹), 125–127°C/2 Torr⁴²), 155°C/20 Torr²¹) lieferte 6.74 g (43%) NMR-reines **2e**. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.29 (t, ³J = 7 Hz, CH₃), 2.54 (m, OCH₂CH₂), 3.50 (dd, ³J = 9.5 und 7.5 Hz, CHCO₂C₂H₅), 4.20 (q, ³J = 7 Hz, CH₂CH₃), 4.28 (m, OCH₂CH₂).

Aus Diethylcarbonat und **1a** (nach voranstehender Vorschrift für **2d**) erhielt man dagegen nur 17% (Lit.⁴¹) 26%) **2e**.

2,2'-Ethylenbis(4-butanolid) (*meso*- und *rac*-**4c**): Im Zweihalskolben (50 ml) mit Rückflußkühler, Tropftrichter und Rührmagnet wurden 490 mg 55proz. Natriumhydrid-Dispersion (11.2 mmol NaH) unter Argon dreimal mit absol. Pentan gewaschen und dann in 10 ml absol. Xylol und 5 ml absol. Diethylenglycoldimethylether suspendiert. Beim Zutropfen von 1.62 g (11.2 mmol) **2d** in 10 ml absol. Xylol entwickelte sich sofort Wasserstoff. Die danach voluminös erstarrte Masse wurde mit 0.480 ml (5.56 mmol) 1,2-Dibromethan in 5 ml absol. Xylol versetzt und innerhalb von 30 min bei 125°C wieder rührbar; aber erst nach 16stdg. Rühren bei 125°C und weiterem 24stdg. Rückflußerhitzen (Badtemperatur 160°C)

hatte sich der anfängliche Niederschlag vollständig in feinkristallines Salz umgewandelt. Man engte im Rotationsverdampfer ein und erhitzte das Zwischenprodukt **4a** mit 14 ml 2 N Natronlauge (zur Begrenzung der Salzmenge) 3 h unter Rückfluß. Die abgekühlte, klare Lösung wurde nach dreimaligem Extrahieren mit Ether in Eis gekühlt, mit konz. Salzsäure stark angesäuert und im Rotationsverdampfer vollständig von Lösungsmittel befreit. Den salzhaltigen Rückstand (**4b**) erhitzte man in einer Destillations-Apparatur zur Entfernung des wäßrigen Destillats, hielt 15 min bei der Endtemperatur 175°C, gab die Lösung von 1 ml konz. Schwefelsäure in 10 ml Wasser zu und erhitzte 1 h unter Rückfluß, um noch freie Carboxyl-Gruppen zu relactonisieren. Nach dem Abkühlen schüttelte man 4mal mit Chloroform aus, wusch die Extrakte mit Kaliumcarbonat-Lösung (2mal 10 ml) und extrahierte diese nochmals mit Chloroform. Die vereinigten Extrakte wurden mit Natriumsulfat getrocknet und lieferten beim Eindampfen 0.760 g (68%) kristallines Isomerengemisch **4c** (mit geringen Resten des Diethylenglycoldimethylethers), das sich durch einfache Chromatographie (Kieselgel Woelm, Akt. I, CHCl₃) nicht trennen ließ und bei 54–102°C schmolz. Das höher schmelzende Haupt-Isomer gewinnt man am einfachsten durch Waschen des Rohkristallisats mit viel Ether und anschließende fraktionierende Kristallisation aus CCl₄ (150 ml/g) in langen, farblosen Nadeln, Schmp. 122 bis 122.5°C. – IR (KBr)¹¹): $\tilde{\nu}$ = 1753 cm⁻¹ (C=O), 1390 (w). – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.47–2.16 (br. m, ca. 6H), 2.50 (m, ca. 4H), 4.22 (m, 2 CH₂O). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.26 (t, 2 CH₂), 28.62 (t, 2 CH₂), 39.22 (d, 2 CH), 66.61 (t, 2 CH₂O), 179.01 (s, 2 C=O).

C₁₀H₁₄O₄ (198.2) Ber. C 60.59 H 7.12 Gef. C 60.83 H 7.09

Das tiefer schmelzende Isomer scheidet sich aus CCl₄-Lösung ölig ab und fällt nach der langsamen Auflösung in siedendem Ether (ca. 100 ml/g) bei ca. 4°C aus; igelförmig verwachsene, kurze Stäbchen, Schmp. 70–70.5°C. – IR (KBr)¹¹): $\tilde{\nu}$ = 1762 cm⁻¹ (C=O), 1376 (s). – ¹H-NMR (CDCl₃): Wie hochschmelzendes Isomer. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 27.78 (t, 2 CH₂), 28.44 (t, 2 CH₂), 38.86 (d, 2 CH), 66.58 (t, 2 CH₂O), 179.01 (s, 2 C=O).

Gef. C 60.44 H 6.98

Das Zwischenprodukt 3,3'-Ethylenbis(tetrahydro-2-oxo-3-furancarbonsäure-methylester) (**4a**) kann vor der alkalischen Hydrolyse leicht isoliert werden, da es in Aceton, Chloroform, Ether oder DMSO sehr schwer löslich ist (kein NMR-Spektrum bei Raumtemperatur möglich). Nach Eindampfen im Vakuum extrahierte man die mit Ether gewaschenen Salzurückstände rasch mit heißem Ethanol und kristallisierte dessen Eindampfrückstand aus Methanol um; Schmp. 171.5–173°C. – IR (KBr)¹¹): $\tilde{\nu}$ = 1765 cm⁻¹ (Lacton), 1724 (Ester), 1207, 1171, 1153. – Die Konstitution von **4a** wurde gesichert durch Hydrolyse und Decarboxylierung wie oben zum Diastereomerengemisch **4c**, Schmp. 70–115°C (CCl₄).

Gef. C 60.99 H 7.13

Isomerisierungsversuche: 440 mg **4c** mit Schmp. 65–70°C lösten sich in 25 ml CCl₄ mit 0.1 ml Triethylamin bei 43stdg. Erwärmen auf 50°C im verschlossenen Rundkölbchen zur Hälfte. Nach dem Eindampfen und Trocknen wurden 420 mg mit gleichem Schmp. zurückgewonnen. Auch beim Umkristallisieren aus heißer verd. Schwefelsäure blieb das Isomerenverhältnis unverändert.

Allgemeine Vorschrift für die Spiro[4.4]acetale **8b, c und 9**: Unter Schutzgas werden 100 mmol *n*-Butyllithium (1–1.5 M Lösung in Hexan) im 500-ml-Kolben bei –15°C gerührt (größere Ansätze bei –65°C, kleinere im Eisbad). Man tropft 14.1 ml (100 mmol) Diisopropylamin zu, wärmt auf, rührt den entstehenden Niederschlag 30 min bei Raumtemperatur und kühlt wieder auf die Anfangstem-

peratur. Nach Zutropfen von 200 ml des Lactons (bei kleineren Ansätzen Zugabe in einer Portion) wird ca. 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Man gibt ca. 30 ml dest. Wasser zu und destilliert nur das Hexan ab, weil die Spiroacetale wasserdampflich sind. Der Rückstand wird mit mindestens 300 mmol verd. Schwefelsäure stark angesäuert und zur Decarboxylierung von 7 2 h zum Rückfluß erhitzt. Das mit Wasserdampf kondensierte Produkt (**8**, **9**) muß anschließend aus dem Rückflußkühler zurückgespült werden; welches Lösungsmittel man dabei verwendet, hängt von der weiteren Aufarbeitung und der Abtrennung des Ausgangsmaterials ab, wie nachstehend angegeben ist.

(±)-4,9-Dimethyl-1,6-dioxaspiro[4.4]nonan (*rac*-**8b**): Aus 207 mmol *n*-Butyllithium (160 ml), 29.2 ml (207 mmol) Diisopropylamin in Hexan und 39.1 g (390 mmol) **1b** bei -65°C entstand nach ca. 12 h bei Raumtemperatur ein voluminöser Niederschlag (**6b**), der abweichend von der Allgemeinen Vorschrift zunächst durch Ansäuern (600 ml 2 N Schwefelsäure) gelöst wurde, bevor man das Hexan im Vakuum entfernte (**7b**). Nach 2stdg. Erhitzen spülte und extrahierte man dreimal mit Ether und entzog den Ether-Extrakten das Ausgangsmaterial durch Ausschütteln mit verd. Natronlauge und Wasser. Durch Trocknen mit Magnesiumsulfat und Eindampfen erhielt man 24.5 g (80%) **8b** als leicht bewegliche, farblos klare und in Wasser unlösliche Flüssigkeit, die durchdringend etherisch riecht und Kopfschmerz hervorrufen kann. Das erhaltene Rohprodukt enthielt fast keine Verunreinigung und konnte direkt weiter umgesetzt werden. **8b** siedet bei $64-64.5^{\circ}\text{C}/12$ Torr als Gemisch von zwei Diastereomeren. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2960\text{ cm}^{-1}$, 2880, 1460, 1375, 1182, 1159, 1070, 992, 922. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.97$ (mehrere d mit $^3J \approx 6.5$ Hz, 2 CH_3), 1.90 (m_c , 2 CH_2 und 2 CH), 3.70 (m_c , 2 OCH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): Symmetrisches Hauptisomer: $\delta = 13.0$ (q, 2 CH_3), 32.6 (t, 2 CH_2), 37.5 (d, 2 CH), 65.8 (t, 2 OCH_2), 114.7 (s, C-5); unsymmetrisches Isomer (ca. 20%): $\delta = 14.4$ und 16.0 (2 q, je 1 CH_3), 33.6 und 33.7 (2 t, je 1 CH_2), 37.3 (1 CH), 40.4 (d, 1 CH), 65.1 und 65.4 (2 t, je 1 OCH_2), 116.0 (s, C-5).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{O}_2$ (156.2) Ber. C 69.19 H 10.32 Gef. C 68.96 H 10.24

Die Ausfällung von **6b** trat in Ether/Hexan nach ca. 2 h, in reinem Ether erst nach ca. 20 h ein, während aus Hexan-freiem THF oder aus THF/HMPT (4:1) nichts ausfiel.

1,7-Dihydroxy-3,5-dimethyl-4-heptanon, die acyclische Ketonform von **8b** (vgl. C), wurde durch Aufarbeitung der Reaktionslösung (**6b**) mit 5 Äquiv. verd. Natronlauge (anstelle von H_2SO_4), Waschen mit Ether, Ansäuern unter Eiskühlung und Extrahieren mit Ether in geringer Menge als CCl_4 -unlösliche Komponente isoliert. — $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 1.14$ (d, $^3J = 6.5$ Hz, 2 CH_3), 3.39 (m_c , 2 CH_2), 4.21 (m mit mehr als 5 Komponenten, $^3J = 7$ Hz, 2 CH), 3.60 (t, $^3J = 6.5$ Hz, 2 OCH_2).

(±)-2,2,4,7,9-Hexamethyl-1,6-dioxaspiro[4.4]nonan (*rac*-**8c**): Nach der Allgemeinen Vorschrift vereinigte man bei -15°C 22.1 mmol *n*-Butyllithium in 18.5 ml Hexan, 3.11 ml (22.1 mmol) Diisopropylamin und (nach 30 min bei Raumtemperatur) 5.68 g (44.3 mmol) **1c** (ohne Lösungsmittel). Die zunächst rein gelbe Suspension wurde nach ca. 80 min gelbweiß. Nach dem Erhitzen mit Säure wurde 4mal mit Ether extrahiert und der Rückstand der Etherphasen mit 50 ml 2 N Natronlauge 2 h zum Sieden erhitzt. Man extrahierte die Lauge 4mal mit Ether und erhielt aus den neutral gewaschenen Ether-Phasen 0.54 g (12%) Rohprodukt **8c**. Aus der Natronlauge-Schicht wurde das nicht gekuppelte Lacton **1c** durch Ansäuern und Extrahieren mit Ether fast vollständig zurückgewonnen. Aus den vereinigten Rohprodukten mehrerer Ansätze (1.66 g) trennte man Verunreinigungen säulenchromatographisch an 60 g Kieselgel (Woelm, Akt. I) mit Petrolether/Benzol (1:1) ab

und eluierte **8c** mit Petrolether/Ether (10:1). In der Mikro-Spaltrohrkolonne siedete die fast geruchlose, nahezu reine Flüssigkeit bei $103-104^{\circ}\text{C}/43$ Torr. — IR (Film)¹¹: $\tilde{\nu} = 1455\text{ cm}^{-1}$, 1381, 1365, 1152, 975, 943. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 0.89$ (d, $^3J = 6$ Hz, 4- und 9- CH_3), 1.08 und 1.27 (2 s, 2- und 7- CH_3), 1.5–2.4 (m, CH_2 und CH). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): Symmetrisches Hauptisomer: $\delta = 12.9$ (q, 2 sek. CH_3), 29.0 (q, 2 CH_3), 30.7 (q, 2 CH_3), 37.0 (d, 2 CH), 45.6 (t, 2 CH_2), 78.7 (s, C-2 und C-7, in $[\text{D}]_6\text{Aceton}$ bei $\delta = 78.8$), 116.0 (s, OCO); unsymmetrisches Isomer: $\delta = 14.1$, 15.6, 29.0, 29.3, 29.7 und 30.6 (unsicher, 4 CH_3 und 2 CHCH_3), 38.0 und 41.2 (2 d, 2 CH), 46.5 und 46.8 (2 t, 2 CH_2), 78.3 und 78.9 (2 s, C-2 und C-7), 117.2 (s, OCO). — MS (70 eV): m/z (%) = 212 (1) [M^+], 197 (43) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 154 (12) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$], 139 (13) [$\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$], 129 (100), 113 (9), 111 (12).

$\text{C}_{13}\text{H}_{24}\text{O}_2$ (212.3) Ber. C 73.54 H 11.39 Gef. C 74.37 H 11.32

(3 α ,5 α)-(+)-Octahydrocyclopenta[1,2-b:1,5-b']difuran (*rac*-**9**): Die aus 1.06 ml (7.52 mmol) Diisopropylamin in 20 ml Hexan im Eisbad mit 7.52 mmol *n*-Butyllithium hergestellte LDA-Suspension wurde bei Raumtemperatur mit 1.49 g (7.52 mmol) **4c** versetzt, wobei man auf guten Kontakt der gerührten Lösung mit dem nur teilweise löslichen **4c** sorgte. Nach ca. 15 h wurde der jetzt einen feinerkristallinen Niederschlag enthaltende Ansatz nach der Allgemeinen Vorschrift weiterbehandelt. Beim Abkühlen der heißen verd. Schwefelsäure-Lösung kristallisierte ein Teil von **4c** aus, Schmp. $118-120^{\circ}\text{C}$. Man spülte und extrahierte mit Pentan (keinen Ether verwenden!), wusch die Pentan-Auszüge mit verd. Schwefelsäure, NaHCO_3 -Lösung und Wasser, trocknete sie mit Magnesiumsulfat und gewann durch Eindampfen 0.25 g (20%) rohes Spiroacetal **9**. Bei weiterem Ausschütteln der sauren Wasserphasen mit Chloroform, das dann mit wenig Wasser gewaschen wurde, fiel der Rest von **4c** als tieferschmelzendes Diastereomer an. **9** destillierte im Mikrokölbchen als sterisch einheitliche, farblos klare und sehr flüchtige Flüssigkeit mit betäubend etherischem Geruch bei $155-160^{\circ}\text{C}$ (Badtemperatur)/70 Torr oder $120-130^{\circ}\text{C}$ (Badtemperatur)/12 Torr. — IR (Film)¹¹: $\tilde{\nu} = 1071\text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.2-1.7$ (m, 4H), 1.8–2.6 (m, 6H), 3.86 (XX'-Teilspektrum, 2 OCH_2). — $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 31.1$ und 31.5 (2 t, je 2 CH_2), 47.7 (d, 2 CH), 69.2 (t, 2 OCH_2), 128.8 (s, OCO). — MS (70 eV): m/z (%) = 154 (23) [M^+], 86 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ (154.2) Ber. C 70.10 H 9.15 Gef. C 70.06 H 9.14

(±)-1,7-Dichlor-3,5-dimethyl-4-heptanon (*meso*- oder *rac*-**10**): Man erhitzte 30.5 g (0.195 mol) **8b** mit 330 ml konz. Salzsäure 30 min unter Rückfluß, verdünnte mit 700 ml dest. Wasser und extrahierte 4mal mit Pentan. Die neutral gewaschenen und getrockneten Extrakte hinterließen 36.4 g (88%) reines **10** als klare, farblose Flüssigkeit mit fruchtigem Geruch. Sie siedete bei $126.5-127.5^{\circ}\text{C}/12$ Torr mit schwacher HCl-Entwicklung. — IR (Film): $\tilde{\nu} = 2970\text{ cm}^{-1}$, 2935, 2875, 1710, 1460, 1022. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.13$ (d, $^3J = 7$ Hz, 2 CH_3), 1.92 (sehr br. m, 2 CH_2), 3.00 (m_c , 2 CH), 3.45 (pseudo-q, 2 CH_2Cl).

$\text{C}_9\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{O}$ (211.1) Ber. C 51.20 H 7.64 Gef. C 51.91 H 7.59

2,5-Bis(2-chlorethyl)cyclopentanon (**11**): Das zweiphasige Gemisch von 185 mg (1.20 mmol) **9** und 5 ml konz. Salzsäure wurde 30 min zum Sieden erhitzt und mit 20 ml halbges. NaCl-Lösung verdünnt. Nach dreimaligem Ausschütteln mit Pentan wurden die Extrakte mit der NaCl-Lösung gewaschen und getrocknet. Das flüssige Rohprodukt (155 mg, 62%) wurde ungerührt weiterverarbeitet. — IR (Film)¹¹: $\tilde{\nu} = 1736\text{ cm}^{-1}$. — $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta = 1.57$ (br. m, 6H), 2.27 (schmales m, 2 CH_2), 3.59 (m_c , 2 CH_2Cl).

Bis(1-methylcyclopropyl)keton (**12**): In die noch heiße Mischung von 102 g (1.82 mol) pulv. Kaliumhydroxid in 350 ml 99proz. Etha-

nol tropfte man die Lösung von 43.4 g (0.206 mol) **10** in 90 ml 99proz. Ethanol, erhitzte noch mindestens 3 h auf 100°C und goß nach dem Abkühlen auf 1 kg Eis/Wasser. Die gewaschenen und getrockneten Pentan-Extrakte wurden im kalten Wasserbad bei ca. 25 Torr eingengt. In einer kurzen Vigreux-Kolonnen siedete **12** als farblose, leicht bewegliche, Terpen-artig riechende Flüssigkeit bei 59.5–60.5°C/12 Torr, 76°C/24 Torr oder 90°C/45 Torr mit 68–83% Ausb. (keine Angaben in Lit.^{31,32}). – IR (Film): $\tilde{\nu}$ = 3088 cm^{-1} , 3005, 2969, 2938, 2880, 1687, 1465, 1384, 1339, 1060 (s). – ¹H-NMR (CCl₄): δ = 0.47 und 1.00 (AA'BB'-Spektrum), 1.43 (s, CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.3 (m, 4 CH₂), 20.7 (q, 2 CH₃), 25.6 (s, 2 quart. C), 210.4 (s, C=O).

C₉H₁₄O (138.2) Ber. C 78.21 H 10.21 Gef. C 78.39 H 10.48

2,4-Dinitrophenylhydrazon von **12**: Ziegelrotes Kristallpulver, Schmp. 148–149°C (Essigester).

C₁₅H₁₈N₄O₄ (318.3) Ber. C 56.60 H 5.70 N 17.60
Gef. C 56.65 H 5.79 N 17.36

Dispiro[2.1.2.2]nonan-4-on (**13**): Bei der Zugabe von 0.50 g pulv. Kaliumhydroxid zur Lösung von 155 mg (0.74 mmol) rohem **11** in 2 ml 99proz. Ethanol fiel sofort Kaliumchlorid aus. Man erhitzte noch 2 h zu schwachem Sieden, spülte den Kühler mit Pentan und verdünnte mit NaCl-Lösung. Die gewaschenen und getrockneten Pentan-Extrakte wurden bei 40°C/80 Torr im Rotationsverdampfer eingengt und hinterließen 90 mg (89%) **13**. – ¹H-NMR (CCl₄): Wie in Lit.²⁹.

CAS-Registry-Nummern

(±)-**1b**: 69010-09-9 / (±)-**1c**: 128054-33-1 / (±)-**1d**: 90866-26-5 / (±)-**2c**: 128054-34-2 / (±)-**2d**: 127915-15-5 / (±)-**2e**: 77513-58-7 / (±)-**3d**: 128054-43-3 / **4a**: 128054-37-5 / (meso)-**4c**: 128054-35-3 / (±)-**4c**: 128054-36-4 / **6b**: 93679-94-8 / **7b**: 128083-41-0 / (±)-**8b**: 128111-62-6 / (±)-**8c** (Isomer 1): 128054-39-7 / (±)-**8c** (Isomer 2): 128111-63-7 / (±)-**9**: 128054-40-0 / (meso)-**10**: 127915-22-4 / (±)-**10**: 127915-23-5 / **11**: 128054-41-1 / **12**: 68498-77-1 / **12** (Diphenylhydrazon): 128054-42-2 / **13**: 1004-54-2 / CO[CH(Me)(CH₂)₂OH]₂: 128054-38-6 / MeC(CO₂Et)₂ · Na[⊕]: 18424-77-6 / $\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}(\text{CO}_2\text{Et})_2 \cdot \text{Na}^{\oplus}$: 996-82-7 / Br(CH₂)₂Br: 106-93-4 / OCH_2CH_2 : 75-21-8 / OCH_2CMe_2 : 558-30-5

¹) Teil 1: Lit.⁹.

²) R. Fittig, *Liebigs Ann. Chem.* **256** (1890) 50.

³) R. Fittig, K. T. Ström, *Liebigs Ann. Chem.* **267** (1892) 186.

⁴) H. Hart, O. E. Curtis, *J. Am. Chem. Soc.* **78** (1956) 112.

⁵) O. E. Curtis, J. M. Sandri, R. E. Crocker, H. Hart, *Org. Synth., Coll. Vol.* **4** (1963) 278.

⁶) Übersichten: ^{6a}) H. Kröper in *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller, Ed.), 4. Aufl., Bd. VI/2, S. 662 und 744, Thieme, Stuttgart 1963; ^{6b}) S. Kano, S. Shibuya, T. Ebata, *Heterocycles* **14** (1980) 661.

⁷) G. H. Posner, G. L. Loomis, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 892.

⁸) J. L. Herrmann, R. H. Schlessinger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 711.

⁹) G. Böhler, R. Knorr, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 3675.

¹⁰) C. F. Seidel, M. Stoll, *Helv. Chim. Acta* **42** (1959) 1830, dort S. 1843.

¹¹) G. Böhler, *Dissertation*, Univ. München, 1987.

¹²) G. W. Cannon, A. A. Santilli, P. Shenian, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 1660.

¹³) W. Sucrow, M. Sopljanika, D. Winkler, *Chem. Ber.* **105** (1972) 1621.

¹⁴) P. Hullot, T. Cuvigny, M. Larchevêque, H. Normant, *Can. J. Chem.* **55** (1977) 266.

¹⁵) S. Byström, H.-E. Högberg, T. Norin, *Tetrahedron* **37** (1981) 2249, dort zit. Lit.

¹⁶) W. Reppe und Mitarbeiter, *Liebigs Ann. Chem.* **596** (1955) 1, dort S. 184–185.

¹⁷) S. R. Schow, T. C. McMorris, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 3760.

¹⁸) K. Knutzen-Mies, *Dissertation*, Univ. München, 1987.

¹⁹) J. Falbe, N. Huppel, F. Korte, *Chem. Ber.* **97** (1964) 863.

²⁰) M. Kennedall, R. J. Wells, *Aust. J. Chem.* **27** (1974) 2293.

²¹) S. Inayama, T. Kawamata, *Chem. Pharm. Bull.* **21** (1973) 461.

²²) A. P. Krapcho, *Synthesis* **1982**, 805, 893.

²³) J. Kitzing, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **27** (1894) 1578.

²⁴) G. E. Coates, D. Ridley, *J. Chem. Soc. A*, **1967**, 56.

²⁵) P. Deslongchamps, D. D. Rowan, N. Pothier, G. Sauvé, J. K. Saunders, *Can. J. Chem.* **59** (1981) 1105.

²⁶) W. Francke, V. Heemann, B. Gerken, J. A. A. Renwick, J. P. Vité, *Naturwissenschaften* **64** (1977) 590.

²⁷) W. Francke, W. Reith, V. Sinnwell, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2686, dort zit. Lit.

²⁸) R. E. Ireland, J. P. Daub, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3471.

²⁹) P. Lriverend, J. M. Conia, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1966**, 116.

³⁰) C.-P. Klages, J. Voß, *Chem. Ber.* **113** (1980) 2255.

³¹) N. Okazawa, T. S. Sorensen, *Can. J. Chem.* **56** (1978) 2355.

³²) T. Loerzer, R. Gerke, W. Lüttke, *Tetrahedron Lett.* **24** (1983) 5861.

³³) J.-L. Pierre, P. Arnaud, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1967**, 2107.

³⁴) C. L. Bumgardner, K. G. McDaniel, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 6821.

³⁵) F. J. Piehl, W. G. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **75** (1953) 5023; W. J. Elliot, J. Fried, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 2475.

³⁶) R. G. Kelleher, M. A. McKervey, P. Vibuljan, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1980**, 486.

³⁷) M. Hanack, H. Eggenesperger, *Chem. Ber.* **96** (1963) 1259.

³⁸) G. Böhler, P. Böhler, R. Knorr, *Chem. Ber.* **123** (1990) 2167, nachstehend.

³⁹) M. F. Lipton, C. M. Sorensen, A. C. Sadler, R. H. Shapiro, *J. Organomet. Chem.* **186** (1980) 155.

⁴⁰) M. L. Quesada, R. H. Schlessinger, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 346.

⁴¹) E. E. Van Tamelen, S. Rosenberg Bach, *J. Am. Chem. Soc.* **80** (1958) 3079.

⁴²) A. Michael, N. Weiner, *J. Am. Chem. Soc.* **58** (1936) 999.

[121/90]