

## Darstellung geeigneter Vorstufen zur Synthese von 16,16,16,17,17,17-Hexafluorretinalen

Herbert Abele, Alois Haas\*, Max Lieb und Jörg Zwingenberger

Lehrstuhl für Anorganische Chemie II der Ruhr-Universität Bochum,  
D-44780 Bochum

Eingegangen am 12. Juli 1993

**Key Words:** Bis(trifluormethyl)butenal / Retinoids /  $\beta$ -Ionol / Fluoro compounds

### Preparation of Suitable Precursors for the Synthesis of 16,16,16,17,17,17-Hexafluororetinals

Cycloaddition reactions of  $(CF_3)_2C=CHCHO$  with butadiene or 1,3-pentadiene provide the corresponding cyclohexane derivatives **2**, **3** and **4**. Condensation of **3** with  $(C_2H_5O)_2P(O)CH_2C(O)CH_3$  or of **2** with acetone in the presence of bases yields **5** and **7**. While **5** reacts with  $CH_2=CHMgBr$  to give **6**, treatment of **7** with diluted HCl provides **8**. Compounds **7** and **8** proved to be not suitable as starting materials for the preparation of 16,16,16,17,17,17-hexafluororetinals. A better synthon is the diene **11**. This is obtained in a three-step reaction starting from hexafluoroacetone and

$(C_6H_5)_3P=CHC(O)CH_3$  to give **9** which on treatment with  $CH_3MgI$  provides **10**. Dehydration of **10** with 50%  $H_2SO_4$  forms **11**. In this reaction sequence byproduct **12** is formed presumably by addition of  $CF_3C(O)CF_3$  to **9**. At elevated temperatures under pressure **11** adds ethylene to form **13**. Functionalization of **13** in 2-position is achieved by hydroboration/oxidation yielding **14** which is oxidized with pyridinium dichromate to **15**. Oxidation and bromination reaction of **13** are described.

Erste Versuche zur Synthese Trifluormethyl-substituierter Retinoide beschränken sich zunächst auf Substitutionen in der Seitenkette. Erstmals gelang es Hopf, Oesterhelt und Mitarbeitern<sup>[1]</sup> 1981, 20,20,20-Trifluorretinal zu synthetisieren. Eine Steigerung der Ausbeute auf 35%<sup>[2]</sup> und die Charakterisierung von 13-*cis*- sowie all-*trans*-20-Trifluormethylretinal<sup>[3]</sup> gelangen ein Jahr danach. 1985 konnte gezeigt werden<sup>[4]</sup>, daß das all-*trans*-Molekül schon bei 20°C in das 13-*cis*-Produkt umlagert. Zusätzlich wurde die erfolgreiche Synthese von 19,19,19-Trifluorretinal<sup>[5,6]</sup> beschrieben. Durch Kondensation von 1-Ethynyl-2,2,6-trimethylcyclohexanol<sup>[7]</sup> mit  $CF_3C(O)OC_2H_5$  erhielt Kobayashi<sup>[5]</sup> das an der Ethynyl-Funktion substituierte, entsprechende Cyclohexanol. Die anschließende Kettenverlängerung lieferte ein (9*Z*)/(9*E*)-Isomerengemisch (Verhältnis 1:3) in einer Gesamtausbeute von 1.8%. Dieselben Autoren<sup>[8]</sup> erhielten 1985 in einer achtstufigen Synthese ein in 3-Stellung  $CF_3$ -substituiertes Cyclocitral, das in weiteren sechs Stufen zu 6% all-*trans*-18,18,18-Trifluorretinal umgewandelt werden konnte. Mittels einer Variante dieser Synthese wurden mehrere Stereoisomere erhalten<sup>[9]</sup>. Die Synthese von 2,6-Dimethyl-6-trifluormethyl-1-cyclohexencarbaldehyd<sup>[10]</sup> gelang 1989 in einer Achtstufensynthese. Aus diesem Molekül gelang die Darstellung von 16,16,16-Trifluorretinal<sup>[11]</sup>.

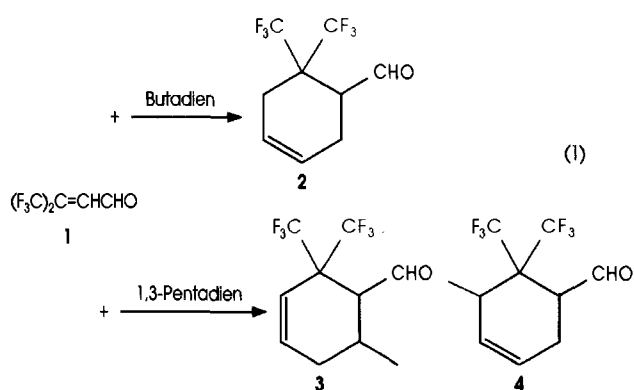
### Diskussion der Ergebnisse

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Darstellung von Bis(trifluormethyl)-substituierten Cyclohexenen, die als Synthone entsprechender Retinoide geeignet sind. Zwei Konzepte wurden hierbei verfolgt:

1. Synthese Bis(trifluormethyl)-substituierter, funktionalisierter Alkene,
2. Synthese entsprechend substituierter Diene und deren Cyclisierung mit Dienen oder Ethylenen zu den korrespondierenden Cyclohexenen.

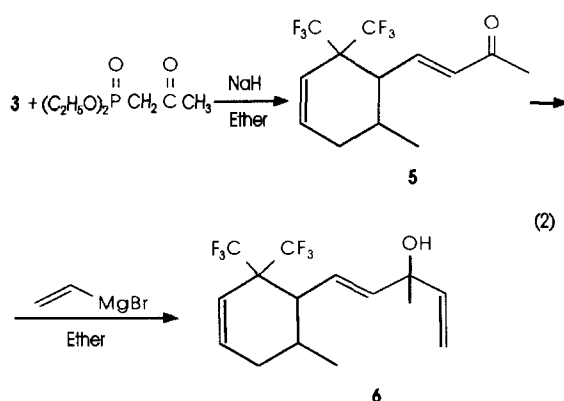
Als Ausgangsverbindung für den ersten Weg stand das aus Hexafluoroacetone und (Diethoxyphosphoryl)acetaldehyd erhaltene 4,4,4-Trifluor-3-trifluormethyl-2-butenal<sup>[12]</sup> (**1**) zur Verfügung. Es läßt sich bei ca. 60°C glatt an Butadien oder 1,3-Pentadien addieren und liefert die erwarteten, in Gl. (1) angegebenen Cycloadditionsprodukte 6,6-Bis(trifluormethyl)-3-cyclohexencarbaldehyd (**2**) bzw. 2-Methyl-6,6-bis(trifluormethyl)-4-cyclohexencarbaldehyd (**3**) und 6,6-Bis(trifluormethyl)-5-methyl-3-cyclohexencarbaldehyd (**4**). NMR-spektroskopisch läßt sich beweisen, daß **3** und **4** als Diastereomerenpaare existieren, während **2** laut GC als Racemat vorliegt. Die Position der Doppelbindung im Ring ließ sich mit H,H-COSY-Experimenten bestimmen. Zusätzliche Bestätigung der hierdurch ermittelten Strukturen liefert die <sup>19</sup>F-NMR-Spektroskopie. Hierbei werden in den Verbindungen **2**, **4**, **7**, **8**, **14** und **15** jeweils zwei Quartetts mit gleicher Kopplungskonstante beobachtet, die den axialen bzw. äquatorialen Trifluormethyl-Gruppen zugeordnet werden müssen. Dagegen zeigen die Verbindungen **3**, **5**, **6** und **13**, die alle Cyclohexen-Systeme mit zwei allylischen  $CF_3$ -Gruppen darstellen, nur ein Signal bei einer Meßfrequenz von 80 MHz.

Das so erhaltene **3** hat zwar das erforderliche Substitutionsmuster, jedoch wird die Doppelbindung aus der gewünschten Position in Richtung der Trifluormethyl-Grup-



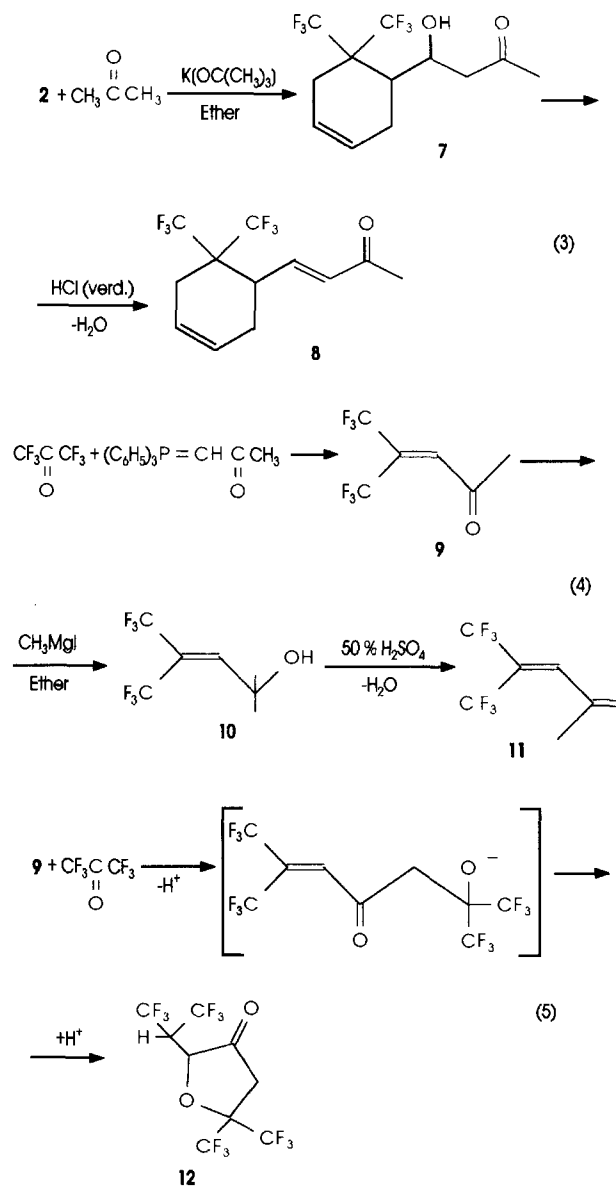
pen umgelagert. Dennoch wurde damit der Aufbau der Isopren-Seitenkette versucht, um evtl. unter Ausnutzung von Konjugationseffekten eine Umlagerung der Doppelbindung im Ring zu versuchen.

Die Umsetzung von **3** mit 1-(Diethoxyphosphoryl)-2-propanon in alkalischer Suspension führt zu  $\beta$ -Ionon-analogem 4-[6-Methyl-2,2-bis(trifluormethyl)-3-cyclohexenyl]-3-buten-2-on (**5**). Dieses läßt sich wie in der klassischen Vitamin-A-Synthese nach Pommer<sup>[13]</sup> angegeben, zum  $\beta$ -Ionol-Derivat **6** gemäß Gl. (2) umsetzen. Laut NMR-Untersuchungen liegen **5** und **6** als Stereoisomerenmische vor. Alternativ zur obigen Horner-Emmons-Reaktion in Gl. (2) läßt sich auch Aceton in einer Aldol-Kondensation an die Ringsysteme **2**, **3** und **4** addieren, wie am Beispiel der Umsetzung von **2** mit  $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$  nach Gl. (3) gezeigt werden konnte. Doch sind hier die Ausbeuten an **7** und **8** deutlich niedriger; **7** liegt hierbei als Diastereomerenpaar vor, **8** als Racemat. Eine Wanderung der Ring-Doppelbindung in Konjugation zu den Doppelbindungen der Seitenkette wurde in keinem Fall beobachtet, so daß dieses Synthesekonzept aufgegeben wurde.



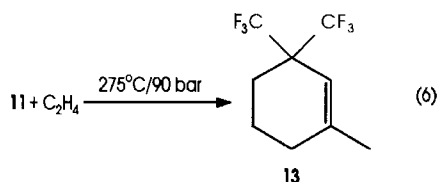
Alternativ hierzu wurde jetzt Syntheseweg 2 versucht. Die hierfür notwendige Ausgangsverbindung 5,5,5-Trifluor-2-methyl-4-trifluormethyl-1,3-pentadien (**11**) wurde nach einem optimierten, literaturbekannten Verfahren<sup>[14]</sup> hergestellt. Nach dem von uns entwickelten, verbesserten Syntheseverfahren erhält man 5,5,5-Trifluor-4-trifluormethyl-3-penten-2-on (**9**) aus  $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CHC}(\text{O})\text{CH}_3$  in Gegenwart von Hydrochinon mit ca. 95% Ausbeute. Die sich anschließenden Umsetzungen mit Methylmagnesium-

iodid sowie Dehydratisierung liefern **11** mit ca. 75% Ausbeute gemäß Gl. (4). Während der ersten Reaktionsabfolge entsteht als Nebenprodukt 5,5-Bis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)ethyl]tetrahydrofuran-3-on (**12**), dessen Bildung nach Gl. (5) durch Reaktion eines weiteren Äquivalents  $(\text{CF}_3)_2\text{CO}$  mit **9**, gefolgt von einer *anti*-Michael-Addition, erklärt werden kann. Dieser Reaktionstyp ist für nucleophile Additionen an  $\beta,\beta$ -Bis(trifluormethyl)- $\alpha,\beta$ -ungesättigte Systeme bekannt<sup>[15,16]</sup>. Dabei stabilisiert sich das Zwischenprodukt entweder unter Eliminierung eines Fluorid-Ions oder, wie hier beobachtet, durch Aufnahme eines Protons.

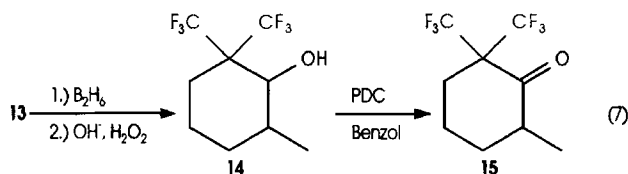


Das so gut zugängliche Hauptprodukt **11** ist ein sehr vielseitig einsetzbarer Synthesebaustein. Die hier interessierenden Cyclisierungen zum 6-Ring durch Addition von Ethylen waren zunächst bei 25°C/50 bar erfolglos. Erst die Umsetzung von **11** mit Ethylen bei 275°C/90 bar im Autoklaven lieferte gewünschtes 1-Methyl-3,3-bis(trifluormethyl)cyclohexen (**13**) mit 35% Ausbeute nach Gl. (6). Außerdem beob-

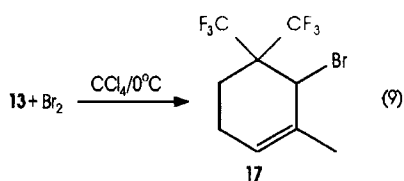
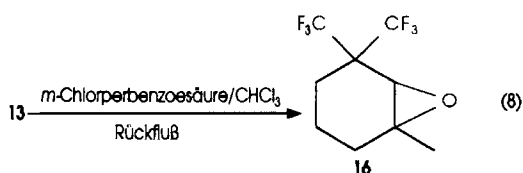
achtet man mehrere Dimerisierungsprodukte, die nicht isoliert und vollständig charakterisiert wurden. Durch Zugabe von Hydrochinon ließ sich dieser Prozeß nicht vollständig unterdrücken.



Eine Funktionalisierung von **13** an C-2 gelingt am einfachsten durch Hydroborierung mit anschließender Oxidation durch Pyridiniumdichromat (PDC) oder -chlorochromat. Dabei entsteht 6-Methyl-2,2-bis(trifluormethyl)cyclohexanon (**15**) über die Vorstufe **14** nach Gl. (7); **13** liegt als Reinsubstanz vor, während **14** als Diastereomerenpaar erhalten wurde; eine Bestimmung der absoluten Konfiguration wurde nicht durchgeführt.



Zwei weitere Reaktionen mit **13** waren die Oxidation mit *m*-Chlorperbenzoesäure, die nach Gl. (8) zum Epoxid **16** und die Bromierung zu 3-Brom-2-methyl-4,4-bis(trifluormethyl)cyclohexen (**17**) gemäß Gl. (9). Beide Produkte sind jedoch zur Synthese entsprechender Retinoide wenig geeignet.



Der *Hoechst AG* danken wir für die Überlassung von Hexafluoraceton-sesquihydrat.

## Experimenteller Teil

Hexafluoraceton wurde aus dem Sesquihydrat durch Entwässern mit Oleum dargestellt. Alle Arbeiten mit Hexafluoraceton müssen wegen der hohen Toxizität und Flüchtigkeit der Verbindung in einem gut ziehenden Abzug oder in geschlossenen Systemen durchgeführt werden. – Verbindung **1** wurde nach dem von uns entwickelten Verfahren aus Diethoxyphosphorylacetaldehyd und Hexafluoraceton dargestellt<sup>[12]</sup>. – <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR: Bruker AM 400 PFT; CDCl<sub>3</sub> mit Tetramethylsilan als Standard. <sup>19</sup>F-NMR: Bruker WP 80 PFT; CDCl<sub>3</sub> mit CFCl<sub>3</sub> als Standard. – MS: Mittels GC/

MS; Finnigan ITD 800 oder Hewlett-Packard MS Engine; ca. 1proz. Lösungen; E<sub>1</sub> = 70 eV.

*6,6-Bis(trifluormethyl)-3-cyclohexencarbaldehyd (2)*: In einem Carius-Rohr mit Teflon-Ventil werden zu 10.0 g (52.1 mmol) **1** in 100 ml Ether 3.00 g (55.0 mmol) Butadien kondensiert. Die Mischung wird 48 h zum Rückfluß erhitzt, wobei die gelbe Farbe des Aldehyds verschwindet. Nach Entfernen des Solvens erhält man 11.9 g (88%) **2** als farblose Flüssigkeit vom Sdp. 66°C/25 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1290–1100 (C–F). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 2.75 (br. t, *J* = 16 Hz, CHCHO), 2.3 (dd, *J* = 16 Hz, CH<sub>2</sub>CHCHO), 2.55 [m, CH<sub>2</sub>C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 5.65 (d, *J* = 17 Hz, olef. H), 5.80 (d, *J* = 17 Hz, olef. H), 9.80 (s, CHO). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 400 MHz):  $\delta$  = 22.5 (s, CH<sub>2</sub>CHCHO), 46.3 (s, CHCHO), 26.1 [s, CH<sub>2</sub>C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 52.0 [sept, *J* = 25 Hz, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 121.6 (s, olef. C), 126.4 (s, olef. C), 123.8 (q, *J* = 287 Hz, CF<sub>3</sub>), 124.9 (q, *J* = 287 Hz, CF<sub>3</sub>). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = –68.17 (q, *J* = 10 Hz, CF<sub>3</sub>), –70.19 (q, *J* = 10 Hz, CF<sub>3</sub>). – MS (ITD), *m/z* (%): 246 (23) [M<sup>+</sup>], 218 (10) [M<sup>+</sup> – CO]. – C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>F<sub>6</sub>O (246.2): ber. C 43.1, H 3.25; gef. C 43.0, H 3.60.

*2-Methyl-6,6-bis(trifluormethyl)-4-cyclohexencarbaldehyd (3) und 5-Methyl-6,6-bis(trifluormethyl)-3-cyclohexencarbaldehyd (4)*: In der oben beschriebenen Weise werden 10.0 g (52.1 mmol) **1** mit 3.50 g (55.0 mmol) 1,3-Pentadien umgesetzt. Nach präparativer GC-Trennung erhält man 2.26 g (18%) **3** und 7.49 g (58%) **4** als farblose Öle.

**3**: Sdp. 89°C/30 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1275–1100 (C–F). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 0.98 (d, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>), 2.50 (br. t, *J* = 17 Hz, CHCHO), 2.70 (m, CHCH<sub>3</sub>), 2.42 (m, CH<sub>2</sub>), 5.50 (d, *J* = 11 Hz, olef. H), 5.60 (d, *J* = 11 Hz, olef. H), 9.70 (s, CHO). – <sup>13</sup>C-NMR (DEPT):  $\delta$  = 19.77 (s, CH<sub>3</sub>), 54.13 (s, CHCHO), 27.3 (s, CHCH<sub>3</sub>), 26.3 (s, CH<sub>2</sub>), 51.9 [sept, *J* = 25 Hz, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 119.9 (s, olef. C), 131.6 (s, olef. C), 124.6 (q, *J* = 275 Hz, CF<sub>3</sub>), 125.1 (q, *J* = 275 Hz, CF<sub>3</sub>), 199.0 (s, CHO). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = –68.5 (s, CF<sub>3</sub>). – MS (ITD), *m/z* (%): 260 (13) [M<sup>+</sup>], 231 (100) [M<sup>+</sup> – CHO]. – C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>F<sub>6</sub>O (260.2): ber. C 46.16, H 3.87; gef. C 46.6, H 3.50.

**4**: Sdp. 92°C/30 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1275–1220 (C–F). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 0.96 (d, *J* = 7 Hz, CH<sub>3</sub>), 2.63 (t, *J* = 5.6 Hz, CHCHO), 2.42 (d, *J* = 5.6 Hz, CH<sub>2</sub>), 2.74 (m, CHCH<sub>3</sub>), 5.52 (d, *J* = 10 Hz, olef. H), 5.74 (br. d, *J* = 10 Hz, olef. H), 9.42 (s, CHO). – <sup>13</sup>C-NMR (DEPT):  $\delta$  = 19.77 (s, CH<sub>3</sub>), 49.57 (s, CHCHO), 23.2 (s, CHCH<sub>3</sub>), 28.2 (s, CH<sub>2</sub>), 51.8 [sept, *J* = 25.6 Hz, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 121.5 (s, olef. C), 130.6 (s, olef. C), 124.4 (q, *J* = 284 Hz, CF<sub>3</sub>), 128.5 (q, *J* = 284 Hz, CF<sub>3</sub>), 198.0 (s, CHO). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = –70.21 (q, *J* = 10 Hz, CF<sub>3</sub>), –65.52 (q, *J* = 10 Hz, CF<sub>3</sub>). – MS (ITD), *m/z* (%): 260 (8) [M<sup>+</sup>], 231 (55) [M<sup>+</sup> – CHO]. – C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>F<sub>6</sub>O (260.2): ber. C 46.16, H 3.87; gef. C 46.2, H 3.70.

*4-[6-Methyl-2,2-bis(trifluormethyl)-3-cyclohexenyl]-3-buten-2-on (5)*: Zu einer Suspension von 0.75 g (31.5 mmol) NaH in Ether tropft man bei 0°C 6.00 g (31.0 mmol) Diethoxyphosphorylaceton. Nach 30 min fügt man 8.00 g (30.7 mmol) **4** in 50 ml Ether hinzu. Nach 72 h läßt sich gaschromatographisch kein **4** mehr nachweisen. Man hydrolysiert, extrahiert mit Ether und entfernt das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Aus dem erhaltenen gelben Öl wird durch Umkondensieren bei 0.01 Torr **5** als farbloses Öl erhalten; Ausb. 3.90 g (57%), Sdp. 72°C/0.01 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1665 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1565 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 0.98 (d, *J* = 7 Hz, CHCH<sub>3</sub>), 2.30 (s, CH<sub>3</sub>C=O), 2.40 (m, CH<sub>2</sub>), 2.50 (m, CHCH=CH), 2.70 (m, CHCH<sub>3</sub>), 5.50 (d, *J* = 11 Hz, olef. H), 5.60 (br. d, *J* = 11 Hz, olef. H), 6.15 [d, *J* = 16 Hz, CH=C(O)], 6.70 [dd, *J* = 16 Hz, *J'* = 11 Hz, CH=CHC(O)]. – <sup>13</sup>C-NMR (DEPT):  $\delta$  = 20.20 (s, CHCH<sub>3</sub>), 26.97 [s, CH<sub>3</sub>C(O)], 31.5 (s, CHCH<sub>3</sub>), 26.2

(s, CH<sub>2</sub>), 51.9 [sept, *J* = 23.0 Hz, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 47.28 (s, CHCH=CH), 120.5 (s, olef. C im Ring), 132.4 (s, olef. C im Ring), 135.4 [s, CH=CHC(O)], 143.5 [s, CHC(O)], 198.0 (s, C=O), 123.4 (q, *J* = 275 Hz, CF<sub>3</sub>), 125.8 (q, *J* = 275 Hz, CF<sub>3</sub>). – <sup>19</sup>F-NMR: δ = –62.6 (m, nicht 1. Ordnung, CF<sub>3</sub>). – MS (ITD), *m/z* (%): 300 (22) [M<sup>+</sup>], 285 (55) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 257 [M<sup>+</sup> – COCH<sub>3</sub>]. – C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>F<sub>6</sub>O (300.2): ber. C 52.00, H 4.70; gef. C 52.4, H 4.90.

**3-Methyl-1-[6-methyl-2,2-bis(trifluormethyl)-3-cyclohexenyl]-1,4-pentadien-3-ol (6):** Zu 1.30 g (54.0 mmol) Mg-Spänen in Ether tropft man 6.00 g (56.0 mmol) Vinylbromid. Nach 30 min tropft man 3.60 g (12.0 mmol) **5** hinzu. Nach 4 h wird bei 25°C hydrolysiert und in der üblichen Weise aufgearbeitet. Säulenchromatographie des erhaltenen Öls an Kieselgel mit Hexan/Ether (4:1) ergibt 3.00 g (17%) **6** als farbloses Öl, das sich beim Destillieren zersetzt. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3400 cm<sup>-1</sup> (br., O–H), 1670 (C=C), 1640 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.0 (d, *J* = 7 Hz, Ring-CH<sub>3</sub>), 1.32 (s, Ketten-CH<sub>3</sub>), 1.8 (br. s, OH), 2.48 (m, CH<sub>2</sub>), 2.28 (m, Ketten-CH), 2.70 (m, CHCH<sub>3</sub>), 5.55 (d, *J* = 11 Hz, olef. H im Ring), 5.60 (br. d, *J* = 11 Hz, olef. H im Ring), 5.65 (m, Ketten-CH=CH), 5.0 [dd, <sup>3</sup>*J*(*Z*) = 11 Hz, <sup>2</sup>*J*' = 2 Hz, 2 Signale, 8 Linien, CH=CHH], 5.20 [dd, <sup>3</sup>*J*(*E*) = 18 Hz, <sup>2</sup>*J*' = 2 Hz, 2 Signale, 8 Linien, CH=CHH], 5.85 [dd, <sup>3</sup>*J*(*E*) = 18 Hz, <sup>3</sup>*J*(*Z*) = 11 Hz, 2 Signale, 8 Linien, CH=CH<sub>2</sub>] (Stereoisomerenpaar). – <sup>13</sup>C-NMR (DEPT): δ = 20.13 (s, Ring-CH<sub>3</sub>), 27.54 (s, Ketten-CH<sub>3</sub>), 31.66 (s, CHCH<sub>3</sub>), 27.14 (s, CH<sub>2</sub>), 52.63 [sept, *J* = 23.4 Hz, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 47.31 (s, CHCH=CH), 72.97 (s, COH), 120.14 (s, olef. C im Ring), 133.0 (s, olef. C im Ring), 125.3 (s, Ketten-CH=CH), 141.0 (s, Ketten-C=CH), 125.0 (q, *J* = 284 Hz, CF<sub>3</sub>), 125.6 (q, *J* = 284 Hz, CF<sub>3</sub>), 112.46 (s, 2 Signale, Ketten-CH=CH<sub>2</sub>), 112.02 (s, 2 Signale, Ketten-CH=CH<sub>2</sub>), 143.59 (s, 2 Signale, Ketten-CH=CH<sub>2</sub>). – <sup>19</sup>F-NMR: δ = –62.0 (m, nicht 1. Ordnung, CF<sub>3</sub>). – MS (ITD), *m/z* (%): 311 (18) [M<sup>+</sup> – OH], 231 (8) [M<sup>+</sup> – Kette]. – C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>F<sub>6</sub>O (328.2): ber. C 54.87, H 5.52; gef. C 55.3, H 5.90.

**4-Hydroxy-4-[6,6-bis(trifluormethyl)-3-cyclohexenyl]-2-butanon (7):** Zu einer Suspension von 5.00 g (20.0 mmol) **2** in 3 ml Aceton tropft man bei 0°C 2.25 g (20.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat in 10 ml Ether. Man erhitzt 12 h zum Rückfluß, hydrolysiert und extrahiert mit 50 ml Ether. Nach Entfernen des Ethers verbleibt ein brauner Rückstand, aus dem bei 100°C/0.01 Torr 2.70 g (44%) lange, weiße Nadeln sublimieren; Schmp. 114°C. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3430 cm<sup>-1</sup> (C–H), 1710 (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.10 (m, CH<sub>2</sub>CO), 2.20 (s, CH<sub>3</sub>C=O), 2.50 (m, CH<sub>2</sub>), 2.60 (m, CH<sub>2</sub>), 2.80 (m, Ring-CH), 4.70 (m, CHOH), 5.55 (d, *J* = 14 Hz, olef. H), 5.85 (d, *J* = 14 Hz, olef. H). – <sup>13</sup>C-NMR (DEPT): δ = 64.28 (s, Ketten-CH), 50.05 (s, Ring-CH<sub>2</sub>), 21.87 (s, Ring-CH<sub>2</sub>), 51.0 [sept, *J* = 25.0 Hz, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 30.59 (s, Ketten-CH<sub>2</sub>), 40.70 (s, CHOH), 120.6 (s, olef. C im Ring), 126.8 (s, olef. C im Ring), 208.2 (s, C=O), 121.2 (q, *J* = 280 Hz, CF<sub>3</sub>), 126.0 (q, *J* = 280 Hz, CF<sub>3</sub>). – <sup>19</sup>F-NMR: δ = –66.4 (q, *J* = 12 Hz, CF<sub>3</sub>), –68.88 (q, *J* = 12 Hz, CF<sub>3</sub>). – MS (ITD), *m/z* (%): 286 (2) [M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O], 271 (12) [286 – CH<sub>3</sub>], 246 (45) [M<sup>+</sup> – Aceton]. – C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>F<sub>6</sub>O<sub>2</sub> (304.23): ber. C 47.37, H 4.63; gef. C 47.0, H 4.60.

**4-[6,6-Bis(trifluormethyl)-3-cyclohexenyl]-3-buten-2-on (8):** Das Dehydratisierungs-Produkt von **7** läßt sich beim Behandeln von 0.5 g (1.6 mmol) **7** mit 30proz. HCl mittels GC/MS nachweisen, wurde jedoch nicht in reiner Form erhalten. – MS (ITD), *m/z* (%): 286 (12) [M<sup>+</sup>], 271 (21) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 243 (25) [M<sup>+</sup> – C(O)CH<sub>3</sub>].

**5,5,5-Trifluor-4-trifluormethyl-3-penten-2-on (9):** 100 g (0.31 mol) Ph<sub>3</sub>P=CHC(O)CH<sub>3</sub> werden mit 50.0 g (0.46 mol) Hydrochinon verrieben und in ein Carius-Rohr mit Teflon-Ventil gebracht. Nach dem Evakuieren kondensiert man 50.0 g (0.30 mol) Hexafluoroaceton hinzu. Nach kurzem Erwärmen färbt sich die Mischung zu-

nächst orange, nach 10 min entsteht eine braun-schwarze Flüssigkeit, aus der man durch Umkondensieren 58.7 g (92%) **9** als klare Flüssigkeit erhält; Sdp. 111°C/760 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1730 cm<sup>-1</sup> (C=O), 1680 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 2.35 (s, CH<sub>3</sub>), 6.99 (s, CH=C). – <sup>13</sup>C-NMR (DEPT): δ = 29.63 (s, CH<sub>3</sub>), 119.9 (q, *J* = 275 Hz, CF<sub>3</sub>), 120.3 (q, *J* = 275 Hz, CF<sub>3</sub>), 124.18 [s, *J* = 18 Hz, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 141.12 (s, CH), 196.63 (s, C=O). – <sup>19</sup>F-NMR: δ = –60.33 (q, *J* = 7 Hz, CF<sub>3</sub>), –65.53 (q, *J* = 7 Hz, CF<sub>3</sub>). – MS (EI), *m/z* (%): 206 (22) [M<sup>+</sup>], 191 (100) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 163 (98) [M<sup>+</sup> – C(O)CH<sub>3</sub>], 69 (90) [CF<sub>3</sub><sup>+</sup>]. – C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>F<sub>6</sub>O (206.0): ber. C 34.96, H 1.96; gef. C 35.5, H 1.70.

**5,5-Bis(trifluormethyl)-2-[2,2,2-trifluor-1-(trifluormethyl)-ethyl]tetrahydrofuran-3-on (12):** Aus der oben beschriebenen Synthese von **9** lassen sich destillativ zusätzlich 1.60 g (2.3%) **12** als farblose Flüssigkeit gewinnen, die durch Reaktion von **9** mit Hexafluoroaceton als Nebenprodukt entstehen. Durch präparative Gaschromatographie gelingt es, **12** rein zu erhalten; Sdp. 148°C/760 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1790 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 3.0 (s, CH<sub>2</sub>), 3.55 [sept, *J* = 10 Hz, CH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 4.6 (s, CHC=O). – <sup>13</sup>C-NMR (DEPT): δ = 35.49 (s, CH<sub>2</sub>), 49.86 [sept, *J* = 28.9 Hz, CH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 76.84 (s, Ring-CH), 81.41 [sept, *J* = 32.6 Hz, CH(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 117–127 (4 q, *J* ≈ 275 Hz, 16 Linien, 4 CF<sub>3</sub>). – <sup>19</sup>F-NMR: δ = –61.44 (s, CF<sub>3</sub>), –60.05 (s, CF<sub>3</sub>), –76.68 (s, 2 CF<sub>3</sub>). – MS (EI), *m/z* (%): 372 (21) [M<sup>+</sup>], 303 (8) [M<sup>+</sup> – CF<sub>3</sub>]. – C<sub>9</sub>H<sub>4</sub>F<sub>12</sub>O<sub>2</sub> (372.2): ber. C 29.0, H 1.07; gef. C 28.6; H 0.90.

**5,5,5-Trifluor-2-methyl-4-trifluormethyl-3-penten-2-ol (10) und 5,5,5-Trifluor-2-methyl-4-trifluormethyl-1,3-pentadien (11):** 90.0 g (0.63 mol) Methyljodid werden mit 15.0 g (0.62 mol) Magnesium in Ether zu Methylmagnesiumjodid umgesetzt. Man tropft 117 g (0.57 mol) **9** hinzu, rührt die Mischung 1 h bei 25°C und hydrolysiert anschließend mit 100 g Eis. Danach extrahiert man mit Ether und entfernt die Lösungsmittel im Rotationsverdampfer. Der zurückbleibende Alkohol **10** kann durch Destillation rein erhalten werden. Zur Gewinnung von **11** wird **10** mit 80 ml kalter 50proz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 30 min gerührt und anschließend das Gemisch über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert. Man erhält 85.0 g (79%) **11** als klare Flüssigkeit (79% ber. auf eingesetztes **9**).

**10:** Sdp. 135°C/760 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3450 cm<sup>-1</sup> (br., O–H), 1670 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.45 (s, CH<sub>3</sub>, 6H), 2.20 (COH), 6.75 (s, CH=C). – <sup>13</sup>C-NMR (DEPT): δ = 29.64 (s, CH<sub>3</sub>, 6H), 70.63 (s, COH), 120.75 (q, *J* = 275 Hz, CF<sub>3</sub>), 121.43 (q, *J* = 275 Hz, CF<sub>3</sub>), 120.4 [m, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 152.84 (s, CH). – <sup>19</sup>F-NMR: δ = –55.13 (q, *J* = 9 Hz, CF<sub>3</sub>), –64.63 (q, *J* = 9 Hz, CF<sub>3</sub>). – MS (EI), *m/z* (%): 222 (1) [M<sup>+</sup>], 207 (55) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 187 (100) [207 – HF]. – C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>F<sub>6</sub>O (222.1): ber. C 37.80, H 3.63; gef. C 38.25, H 3.60.

**11:** Sdp. 72°C/760 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1670 cm<sup>-1</sup> (C=C), 1645 (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.90 (s, CH<sub>3</sub>), 5.15 [d, *J* = 1 Hz, CHH=C(CH<sub>3</sub>)], 5.23 [d, *J* = 1 Hz, CHH=C(CH<sub>3</sub>)], 7.05 (s, CH=C). – <sup>13</sup>C-NMR (DEPT): δ = 20.94 (s, CH<sub>3</sub>), 120.0 [sept, *J* = 29 Hz, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 120.99 (s, C=CH<sub>2</sub>), 120.84 (q, *J* = 274 Hz, CF<sub>3</sub>), 121.47 (q, *J* = 274 Hz, CF<sub>3</sub>), 137.10 (s, C=CH<sub>2</sub>), 145.21 (s, C=CH). – <sup>19</sup>F-NMR: δ = –57.15 (q, *J* = 7.5 Hz, CF<sub>3</sub>), –64.543 (q, *J* = 7.5 Hz, CF<sub>3</sub>). – MS (EI), *m/z* (%): 204 (100) [M<sup>+</sup>], 189 (76) [M<sup>+</sup> – CH<sub>3</sub>], 185 (17) [M<sup>+</sup> – F]. – C<sub>7</sub>H<sub>6</sub>F<sub>6</sub> (204.1): ber. C 41.19, H 2.96; gef. C 40.80, H 3.10.

**1-Methyl-3,3-bis(trifluormethyl)cyclohexen (13):** 10.0 g (49.0 mmol) **11** werden mit 0.50 g (4.50 mmol) Hydrochinon und 200 mg (0.95 mmol) Trifluoressigsäureanhydrid in einen Autoklaven gebracht. Der Autoklav wird auf –196°C gekühlt, und es werden 8.00 g (0.29 mol) Ethylen einkondensiert. Anschließend wird 7 h auf 275°C bei 90 bar erhitzt. Die so erhaltene braune Flüssigkeit

wird zunächst durch Umkondensieren von Polymerisations-Produkten gereinigt und anschließend mittels präparativer Gaschromatographie (OV 17, 140°C, Perkin-Elmer F21) aufgetrennt. Man erhält so 4–5 g (ca. 40%) **13** als klare Flüssigkeit; Sdp. 137°C/760 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1670 cm<sup>-1</sup> (C=C). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.75 (s, CH<sub>3</sub>), 1.7 (m, CH<sub>2</sub>), 1.90 (2 m, 2 CH<sub>2</sub>), 5.35 (s, olef. H). – <sup>13</sup>C-NMR (DEPT):  $\delta$  = 24.34 (s, CH<sub>3</sub>), 18.33 (s, CH<sub>2</sub>), 22.53 (s, CH<sub>2</sub>), 28.59 (s, CH<sub>2</sub>), 110.21 (s, CH=C), 52.25 [sept,  $J$  = 10 Hz, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 146.26 [s, CH=C(CH<sub>3</sub>)], 125.03 (q,  $J$  = 283 Hz, 2 CF<sub>3</sub>). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -72.44 (s, 2 CF<sub>3</sub>). – MS (EI),  $m/z$  (%): 232 (21) [M<sup>+</sup>], 217 (9) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 213 [M<sup>+</sup> - F]. – C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>F<sub>6</sub> (232.1): ber. C 46.56, H 4.34; gef. C 47.0, H 4.50.

**2-Methyl-6,6-bis(trifluormethyl)cyclohexanol (14)**: In eine Lösung von 25.0 g (107 mmol) **13** in 500 ml Ether, werden 5.00 g (180 mmol) frisch dargestelltes B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> geleitet. Man rührt 30 min bei 25°C, hydrolysiert mit 15 ml Wasser (Schaumbildung!) und versetzt die Mischung dann rasch mit je 100 ml 3 M NaOH und 30proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-Lösung. Nach weiterem 30min. Rühren wird die Wasserphase abgetrennt, mit Ether extrahiert, die vereinigten Ether-Phasen werden getrocknet, und der Ether wird im Rotationsverdampfer entfernt; **14** wird als farblose Flüssigkeit (24.3 g, 91%) erhalten; Sdp. 101°C/760 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3400 cm<sup>-1</sup> (br., O-H). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.05 (d,  $J$  = 6.3 Hz, CH<sub>3</sub>), 1.8 (m, CH<sub>2</sub>), 1.4–1.6 (2 m, 2 CH<sub>2</sub>), 2.2 (m, CHOH), 3.55 (q,  $J$  = 6.3 Hz, CHCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (DEPT):  $\delta$  = 19.54 (s, CH<sub>3</sub>), 19.69 (s, CH<sub>2</sub>), 26.56 (s, CH<sub>2</sub>), 32.69 (s, CH<sub>2</sub>), 34.78 (s, CHCH<sub>3</sub>), 55.56 [sept,  $J$  = 22 Hz, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 74.7 (s, COH), 125.06 (q,  $J$  = 281 Hz, CF<sub>3</sub>), 125.6 (q,  $J$  = 281 Hz, CF<sub>3</sub>). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -64.87 (q,  $J$  = 10 Hz, CF<sub>3</sub>), -71.15 (q,  $J$  = 10 Hz, CF<sub>3</sub>). – MS (EI),  $m/z$  (%): 250 (23) [M<sup>+</sup>], 232 (9) [M<sup>+</sup> - H<sub>2</sub>O]. – C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>F<sub>6</sub>O (250.2): ber. C 43.20, H 4.82; gef. C 42.85, H 4.60.

**2-Methyl-6,6-bis(trifluormethyl)cyclohexanon (15)**: 5.00 g (20.0 mmol) **14** werden in 300 ml Benzol mit 10.0 g (26.6 mmol) Pyridiniumdichromat 24 h zum Rückfluß erhitzt. Danach wird das Benzol abdestilliert, und alle anderen flüchtigen Komponenten im dynamischen Ölpumpenvakuum werden in eine auf -196°C gekühlte Falle kondensiert. Das erhaltene Gemisch wird durch präparative Gaschromatographie (OV 101, 155°C) aufgetrennt. Man erhält 4.10 g (83%) **15** als farblose Flüssigkeit; Sdp. 68°C/20 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 1675 cm<sup>-1</sup> (C=O). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.1 (d,  $J$  = 10 Hz, CH<sub>3</sub>), 2.6 (m, CH<sub>2</sub>), 1.7–2.2 (2 m, 2 CH<sub>2</sub>), 1.5 (m, CHCH<sub>3</sub>). – <sup>13</sup>C-NMR (DEPT):  $\delta$  = 14.76 (s, CH<sub>3</sub>), 20.42 (s, CH<sub>2</sub>), 28.51 (s, CH<sub>2</sub>), 33.23 (s, CH<sub>2</sub>), 44.77 (s, CHCH<sub>3</sub>), 61.0 (m, sehr schwach), 123.03 (q,  $J$  = 282 Hz, CF<sub>3</sub>), 123.25 (q,  $J$  = 282 Hz, CF<sub>3</sub>), 199.04 (s, C=O). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -66.16 (q,  $J$  = 11 Hz, CF<sub>3</sub>), -69.75 (q,  $J$  = 11 Hz, CF<sub>3</sub>). – MS (EI),  $m/z$  (%): 248 (22) [M<sup>+</sup>]. – C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>F<sub>6</sub>O (248.2): ber. C 43.55, H 4.06; gef. C 44.00, H 4.00.

**1-Methyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1,2-epoxycyclohexan (16)**: 10.0 g (43.0 mmol) **13** werden in 300 ml Chloroform mit 30.0 g (17.8 mmol) *m*-Chlor-perbenzoesäure 4 d zum Rückfluß erhitzt. Danach wird das Chloroform abdestilliert und **16** im dynamischen Ölpumpenvakuum in eine auf -196°C gekühlte Falle kondensiert. Man erhält 10.2 g (95%) **16** als farblose Flüssigkeit; Sdp. 76°C/30 Torr. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2980 cm<sup>-1</sup> (C-H). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.35 (s, CH<sub>3</sub>), 1.5 (m, CH<sub>2</sub>), 1.7 (m, CH<sub>2</sub>), 2.1 (m, CH<sub>2</sub>), 3.1 (s, CHO). – <sup>13</sup>C-NMR (DEPT):  $\delta$  = 22.47 (s, CH<sub>3</sub>), 15.76 (s, CH<sub>2</sub>), 22.19 (s, CH<sub>2</sub>), 28.41 (s, CH<sub>2</sub>), 49.60 [sept,  $J$  = 2.5 Hz, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 55.68 (s,

CHO), 57.24 (s, CHCH<sub>3</sub>), 124.88 (q,  $J$  = 282 Hz, CF<sub>3</sub>), 124.81 (q,  $J$  = 284 Hz, CF<sub>3</sub>). – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -70.4 (q,  $J$  = 11 Hz, CF<sub>3</sub>), -72.1 (q,  $J$  = 11 Hz, CF<sub>3</sub>). – MS (EI),  $m/z$  (%): 248 (25) [M<sup>+</sup>], 233 (56) [M<sup>+</sup> - CH<sub>3</sub>], 179 (35) [M<sup>+</sup> - CF<sub>3</sub>]. – C<sub>9</sub>H<sub>10</sub>F<sub>6</sub>O (248.2): ber. C 43.55, H 4.06; gef. C 43.70, H 4.10.

**3-Brom-2-methyl-4,4-bis(trifluormethyl)cyclohexen (17)**: Zu 10.0 g (43.0 mmol) **13** in 300 ml CCl<sub>4</sub> werden bei 0°C 6.90 g (43.0 mmol) Brom in 100 ml CCl<sub>4</sub> getropft, wobei eine Bromwasserstoff-Entwicklung beobachtet wird. Nach 30 min wird das Reaktionsgemisch mit Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert, mit Ether extrahiert und im Rotationsverdampfer eingengt. Im Gemisch werden mittels GC/MS neben **17** noch vier weitere nicht identifizierte Produkte mit einer Gesamtmenge von 24% beobachtet. Das Hauptprodukt **17** läßt sich mittels präparativer Gaschromatographie (OV 17, 160°C, Perkin-Elmer F21) abtrennen. Man erhält 6.50 g (48%) als farblose Flüssigkeit; Sdp. ab 150°C (langsame Zersetzung). – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2970 cm<sup>-1</sup> (C-H), 1663 (C=C), 645 (C-Br). – <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 1.95 (s, CH<sub>3</sub>), 2.1–2.5 (m, 2 CH<sub>2</sub>), 4.5 (s, CHBr), 5.5 (s, CH=C). – <sup>13</sup>C-NMR (DEPT):  $\delta$  = 22.39 (s, CH<sub>3</sub>), 18.20 (s, CH<sub>2</sub>), 28.63 (s, CH<sub>2</sub>), 47.39 (s, CHBr), 50.53 [sept,  $J$  = 25.9 Hz, C(CF<sub>3</sub>)<sub>2</sub>], 114.13 (s, CH=C), 57.24 (s, CHCH<sub>3</sub>), 124.89 (q,  $J$  = 280 Hz, CF<sub>3</sub>), 122.73 (q,  $J$  = 280 Hz, CF<sub>3</sub>), 145.75 [s, CH=C(CH<sub>3</sub>)]. – <sup>19</sup>F-NMR:  $\delta$  = -71.08 (q,  $J$  = 11.8 Hz, CF<sub>3</sub>), -72.82 (q,  $J$  = 11.8 Hz, CF<sub>3</sub>). – MS (CI, Methan, MS Engine),  $m/z$  (%): 311/313 (22) [M<sup>+</sup> + H], 291/293 (54%) [M<sup>+</sup> + 1 - HF], 231 (100) [M<sup>+</sup> + 1 - CF<sub>3</sub>]. – C<sub>9</sub>H<sub>9</sub>F<sub>6</sub>Br (311.1): ber. C 34.72, H 2.89; gef. C 34.90, H 3.40.

- [1] W. Gärtner, D. Oesterhelt, P. Towner, H. Hopf, L. Ernst, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7642–7643.
- [2] S. C. Welch, J. M. Gruber, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 385–389.
- [3] A. E. Asato, D. Mead, M. Denny, T. T. Bopp, R. S. H. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4979–4981.
- [4] Y. Hanzawa, K. Kawagoe, N. Kobayashi, T. Oshima, Y. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2877–2880.
- [5] Y. Hanzawa, A. Yamada, Y. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2881–2884.
- [6] D. Mead, R. Loh, A. E. Asato, R. S. H. Liu, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 2873–2876.
- [7] J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, R. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen, T. Walker, *J. Chem. Soc.* **1952**, *194*, 1094–1111.
- [8] T. Taguchi, A. Hosoda, Y. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6209–6212.
- [9] D. Mead, A. Asato, M. Denny, R. S. Liu, J. Hanzawa, T. Taguchi, A. Yamada, N. Kobayashi, A. Hosoda, Y. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 259–262.
- [10] Y. Hanzawa, M. Suzuki, Y. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 571–574.
- [11] Y. Hanzawa, M. Suzuki, Y. Kobayashi, T. Taguchi, Y. Iitaka, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1718–1725.
- [12] H. Abele, A. Haas, M. Lieb, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 3502–3506.
- [13] H. Pommer, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 437–443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 423–429.
- [14] V. F. Plakhova, N. P. Gambaryan, *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* **1962**, 681–684; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **1962**, *11*, 630–632.
- [15] V. Martin, H. Molines, C. Wakselman, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 5530–5532.
- [16] I. L. Knunyants, Y. A. Cheburkov, *Izv. Akad. Nauk SSR, Ser. Khim.* **1960**, 2162–2167; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci. (Engl. Transl.)* **1960**, *9*, 2002–2006.

[222/93]