

42. *Diels-Alder*-Reaktionen mit 3-Cyclopropylidenprop-1-enyl-ethyl-ether als 1,3-Dien

von Frank Kienzle^{a)}*, Josef Stadlwieser^{b)} und Ingrid Mergelsberg¹⁾

^{a)} Zentrale Forschungseinheiten und ^{b)} Pharmazeutische Forschungsabteilung,
F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, CH-4002 Basel

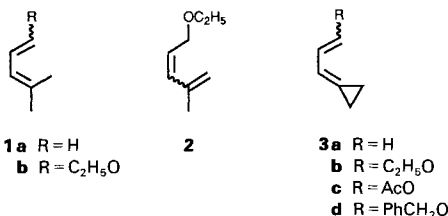
(28. IX. 88)

Diels-Alder Reactions with 3-Cyclopropylidenprop-1-enyl Ethyl Ether as 1,3-Diene

The title compound undergoes readily *Diels-Alder* reactions with various dienophiles, especially with quinones. The resulting adducts constitute key intermediates in the synthesis of labdane diterpenoids.

Einleitung. – Der Aufbau des carbocyclischen Gerüsts O-reicher Diterpenoide vom Labdan-Typ (z. B. Forskolin, Erigerol) mittels *Diels-Alder*-Reaktion unter Verwendung von 4-Methyl-1,3-pentadien (**1a**) und Chinonen als Dienophil ist konzeptionell attraktiv. Allerdings ist **1a** selbst nicht sehr reaktiv, so dass es auch mit sehr aktiven Dienophilen kaum reagiert [1] [2]. Durch elektronengebende Substituenten an C(1) aktivierte Derivate von **1a** lassen sich zwar mit sehr reaktiven Dienophilen umsetzen, doch mit Chinonen geben sie nicht die gewünschten *Diels-Alder*-Addukte. So isomerisiert sich 1-Ethoxy-4-methyl-1,3-pentadien (**1b**) in Gegenwart von 2,6-Dimethyl-*p*-benzochinon wahrscheinlich zum reaktiveren Dien **2**, das dann mit dem Chinon die *Diels-Alder*-Reaktion eingeht [1]. Im Gegensatz zu **1a** weist 3-Cyclopropylidenpropen (**3a**) *Diels-Alder*-Reaktivität auf [2]. Da sich der Cyclopropan-Ring anschliessend hydrogenolytisch zu einer Me₂C-Gruppe öffnen lässt [2] [3], stellt **3a** ein Synthese-Äquivalent von **1a** dar. Da wir einen möglichst schnellen, einfachen und variationsfähigen Zugang zu Labdan-Derivaten suchten, lag es für uns nahe, **3b** herzustellen und es in *Diels-Alder*-Reaktionen einzusetzen.

Während unserer Arbeiten wurde die Synthese des AcO-substituierten Diens **3c** [4] und kürzlich auch die der PhCH₂O-Verbindung **3d** [5] beschrieben. Davon wurde **3c** einer *Diels-Alder*-Reaktion mit 2,6-Dimethyl-*p*-benzochinon unterworfen, aber ausdrücklich



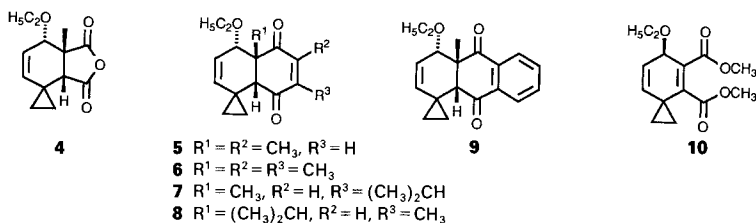
¹⁾ Neue Adresse: Werthenstein Chemie AG, CH-6105 Schachen.

festgehalten, dass sich wegen der sehr geringen Umsetzung in der *Diels-Alder*-Reaktion – verbunden mit einer niedrigen Ausbeute bei der Herstellung von **3c** – dieser Weg zum Aufbau des Labdan-Gerüsts (von Forskolin) nicht eignet.

Im folgenden beschreiben wir nun die Herstellung von **3b** und seinen erfolgreichen Einsatz in *Diels-Alder*-Reaktionen, vor allem mit Chinonen. Die Reaktion mit 2,6-Dimethyl-*p*-benzochinon führten wir routinemässig im 100-g-Maßstab durch und konnten dadurch Erigerol totalsynthetisch herstellen [3].

Herstellung von 3b. – Das Dien von **3b** ist leicht durch eine *Wittig*-Reaktion von (Cyclopropyl)triphenylphosphoran [6] mit β -Ethoxyacrolein [7] in 1,2-Dimethoxyethan herstellbar. Zu beachten ist dabei, dass das verwendete (Cyclopropyl)triphenylphosphonium-bromid, wie auch das Lösungsmittel, absolut wasserfrei sein müssen. Käufliches Phosphonium-Salz ist nicht verwendbar. Zur Generierung des Phosphorans eignet sich am besten NaH oder KH. Alkyllithium-Reagenzien sind weniger gut geeignet. Nach [5] ist **3c** ein (*E*)/(*Z*)-Gemisch. Dien **3b**, das in 40–50% Ausbeute anfällt, liegt nur in der (*E*)-Form vor (¹H-NMR). Eine Isolierung und Reinigung von **3b** ist zwar möglich, aber für die nachfolgende *Diels-Alder*-Reaktion nicht notwendig und auch nicht ohne Probleme [8]. Bewährt hat sich eine grobe Reinigung von **3b**, wobei ein lösungsmittelhaltiges Produkt anfällt. Es genügt aber auch, nach der *Wittig*-Reaktion die anorganischen Salze abzufiltrieren und das Filtrat mit **3b** mit dem entsprechenden Dienophil zu versetzen.

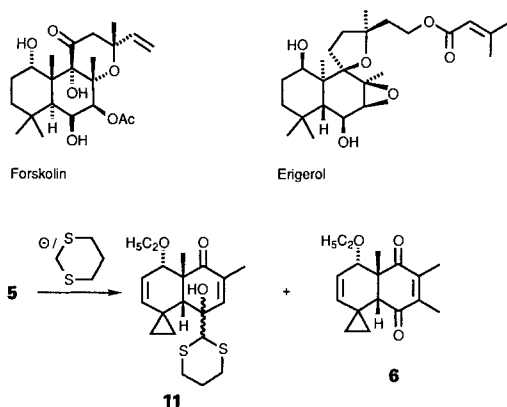
Diels-Alder-Reaktion. – Das Dien **3b** reagiert mit verschiedenen Dienophilen bereits unter milden Bedingungen. Mit Methylmaleinsäure-anhydrid erhält man das Addukt **4**, mit 2,6-Dimethyl-, 2,3,6-Trimethyl- oder 3-Isopropyl-*p*-benzochinon die Addukte **5**, **6**, bzw. **7**, wobei letzteres von geringen Mengen seines Locoisomeren **8** begleitet wird. Mit



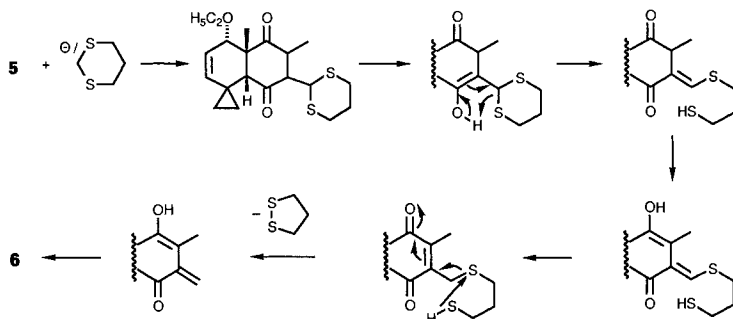
2-Methyl-1,4-naphthochinon (Vitamin K_3) entsteht ausschliesslich **9** und mit Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester **10**. Die Ausbeute der racemischen Addukte liegt in allen Fällen bei über 70%. Der Dihydrophthalsäure-ester **10** wurde nur in 30% Ausbeute erhalten. Die ¹H-NMR-Spektren der Addukte **4–9** zeigen das jeweilige anguläre H-Atom erwartungsgemäss als *Singulett* im Bereich 2,2–2,5 ppm. Die möglichen Regioisomeren, deren anguläre Protonen als *Dublett* auftreten müssten, konnten nicht nachgewiesen werden. Eine *trans*-Lage der angulären Alkyl- und benachbarten EtO-Substituenten und eine *cis*-Anordnung der angulären Alkyl-Gruppe zu dem benachbarten H-Atom wurde zwar nicht in jedem Fall bewiesen, eine Röntgenstrukturanalyse von **5** [9] bestätigte jedoch zumindest für dieses Produkt diese relative Konfiguration, die für eine *Diels-Alder*-Reaktion mit 'endo'-Übergangszustand zwischen einem 2-Alkyl-*p*-benzochinon und (*E*)-Alkoxy-dien zu erwarten ist. Bemerkenswert ist noch die Umsetzung von **3b** mit

3-Isopropyl-6-methyl-*p*-benzochinon, zeigt doch hier die Produkteverteilung (7/8 > 95:5) deutlich den unterschiedlichen Einfluss einer Me- und (i-Pr)-Gruppe am *p*-Benzochinon auf die *Diels-Alder*-Reaktion. Dieser ist möglicherweise durch die grössere sterische Hinderung im 'endo'-Übergangszustand, der zu **8** führt, bedingt. Über die Verwendung des Adduktes **5** zur Synthese von Erigerol und Forskolin werden wir noch ausführlich berichten [3] [9].

Schema 1



Schema 2



Auf eine unerwartete Reaktion des Adduktes **5** mit dem 1,3-Dithian-2-id-Ion sei jedoch schon hier hingewiesen (*Schema 1*). Bei der Umsetzung der Reaktanden in THF/HMPT entstand nicht nur das erwartete Produkt **11**, sondern als Nebenprodukt noch **6**, dessen Struktur einwandfrei durch Vergleich mit dem bei der *Diels-Alder*-Reaktion von **3b** und 2,3,6-Trimethyl-*p*-benzochinon entstandenen Addukt bewiesen werden konnte. Das unerwartete Auftreten von **6** lässt sich durch den in *Schema 2* vorgeschlagenen Reaktionsverlauf gut erklären. Ähnliche Redox-Reaktionen wurden bereits an Vitamin-K₁-Derivaten beobachtet [10–12].

Unser Dank gilt Herrn J. Y. Fellmann und Herrn P. Schnider für experimentelle Unterstützung. Ebenfalls zu danken ist Dr. A. Dirscherl und Herrn G. Neim (Mikroanalysen), Dr. W. Arnold (NMR), Dr. W. Vetter und Herrn W. Meister (MS), sowie Prof. J. E. Baldwin und Prof. A. Fischli für hilfreiche Diskussionen.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Vgl. [1] [13]. Für alle kristallinen Verbindungen wurden zufriedenstellende Mikroanalysen erhalten.

3-Cyclopropylidenprop-1-enyl-ethyl-ether (3b). Eine Suspension von 383,3 g (1,0 mol) (Cyclopropyl)triphenylphosphonium-bromid [7] und 50,5 g (~ 1,0 mol) NaH-Dispersion (~ 55% in Öl) in DME (1000 ml) wurde unter Ar 4 h bei 60–65° gerührt. Nach Abkühlen auf 0° wurde eine Lsg. von 100,1 g (1,0 mol) β -Ethoxyacrolein [8] in 100 ml DME rasch zugetropfelt und über Nacht bei 0° nachgerührt. Anschliessend wurden 800 ml Lsgm. durch Kurzwegdestillation im Wasserstrahlvakuum bei 25° aus dem Gemisch entfernt (das Destillat wurde in einer auf –78° gekühlten Vorlage kondensiert). Der Rückstand wurde mit 50 g *Dicalit*® und 1000 ml Pentan versetzt, 30 min bei RT. gerührt, der Feststoff abgenutscht und mit Pentan (3 \times 150 ml) gewaschen. Vom Filtrat wurde das Lsgm. i. RV. bei 25° weitgehend abgezogen. Das Produkt wurde durch Kurzwegdestillation i. HV. in eine auf –78° gekühlte Vorlage isoliert, wobei die Temp. des Destillationskolbens langsam von 25° auf 90° erhöht wurde. Dabei erhält man 49,6 g (0,40 mol) **3b** im Gemisch mit 10,0 g DME als farbloses Öl. (Gehalt an **3b** mittels ¹H-NMR-Spektroskopie bestimmt.)

Ein Versuch, lösungsmittelfreies **3b** durch fraktionierte Destillation im Wasserstrahlvakuum (Sdp. 66–67°) zu erhalten, führte zu erheblichen Ausbeuteverlusten. IR (Film): 2976, 2930, 2882, 1645, 1620, 1177, 1103. ¹H-NMR (CDCl₃): 6,60 (*d*, *J* = 12,00, 1H); 6,33 (*dm*, *J* = 10,49, 2,38 1H); 5,70 (*dd*, *J* = 12,00, 10,49 1H); 3,83 (*q*, *J* = 6,59, 2H); 1,30 (*t*, *J* = 6,59, 3H); 1,11 (*br. s*, 4H).

Diels-Alder-Reaktion mit 3b. Allgemeine Arbeitsvorschrift. Einer 1,0M Lösung (25,0 ml) von **3b** in 1,2-Dimethoxyethan wurde mit 22,5 mmol des entsprechenden Dienophils versetzt und in einem verschlossenen Gefäss unter Ar 24 h bei 50° gelagert. Nach vollständigem Abziehen des Lsgm. und säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel) wurde das erhaltene Produkt aus Hexan umkristallisiert (**4–9**) oder kugelrohrdestilliert (**10**).

rac-7 β -Ethoxy-3 α ,4',7'7'-tetrahydro-7 $\alpha\alpha$ -methylspiro[cyclopropan-1,4'(3 $\alpha\alpha$)-[1'H,3'H]isobenzofuran]-1',3'-dion (4). Farblose Kristalle (3,24 g, 61,0%). Schmp. 91° (Hexan). IR (KBr): 1845, 1779 (C=O); 1644 (C=C); 1215, 1087 (C–O). ¹H-NMR (CDCl₃): 5,92 (*dd*, *J* = 9,94, 5,32 H–C(6')); 5,23 (*d*, *J* = 9,94, H–C(5')); 3,79 (*d*, *J* = 5,32 H–C(7')); 3,60 (*dq*, *A* von ABX₃, *J* = 8,98, 5,51 CH₃CH₂O); 3,39 (*dq*, *B* von ABX₃, *J* = 8,98, 5,51 CH₃CH₂O); 2,37 (*s*, H–C(3'a)); 1,81 (*m*, 1H, Cyclopropan); 1,42 (*s*, CH₃–C(7'a)); 1,11 (*dd*, X₃ von ABX₃, *J* = 5,51, 5,51, CH₃CH₂O); 0,96 (*m*, 1H, Cyclopropan); 0,83 (*m*, 1H, Cyclopropan); 0,74 (*m*, 1H, Cyclopropan). MS: 191 (1,3, [M – OC₂H₅]⁺), 119 (100).

rac-4 β -Ethoxy-1',4',4 α ,5',8',8' α -hexahydro-4 $\alpha\alpha$,6'-dimethylspiro[cyclopropan-1,1'naphthalin]-5',8'-dion (5). Farblose Kristalle (5,36 g, 91,6%). Schmp. 91° (Hexan). IR (KBr): 1698, 1672 (C=O); 1635, 1633 (C=C); 1087 (C–O). ¹H-NMR (CDCl₃): 6,63 (*q*, *J* = 1,43, H–C(7')); 5,81 (*dd*, *J* = 10,01, 4,87, H–C(3')); 5,29 (*d*, *J* = 10,01, H–C(2')); 3,59 (*d*, *J* = 4,87, H–C(4')); 3,47 (*dq*, *A* von ABX₃, *J* = 8,99, 6,97, CH₃CH₂O); 3,12 (*dq*, *B* von ABX₃, *J* = 8,99, 6,97, CH₃CH₂O); 2,25 (*s*, H–C(8'a)); 1,95 (*d*, *J* = 1,43, CH₃–C(6')); 1,40 (*s*, CH₃–C(4'a)); 1,11 (*m*, 1H, Cyclopropan); 0,99 (*m*, 1H, Cyclopropan); 0,93 (*dd*, X₃ von ABX₃, *J* = 6,97, 6,97, CH₃CH₂O); 0,63 (*m*, 2H, Cyclopropan). MS: 260 (2, M⁺), 99 (100).

rac-4 β -Ethoxy-1',4',4 α ,5',8',8' α -hexahydro-4 $\alpha\alpha$,6',7'-trimethylspiro[cyclopropan-1,1'naphthalin]-5',8'-dion (6). Farblose Kristalle (5,20 g, 84,2%). Schmp. 111° (Hexan). IR (KBr): 1693, 1663 (C=O); 1635 (C=C); 1089 (C=O). ¹H-NMR (CDCl₃): 5,79 (*dd*, *J* = 9,97, 4,94, H–C(3')); 5,28 (*d*, *J* = 9,97, H–C(2')); 3,57 (*d*, *J* = 4,94, H–C(4')); 3,42 (*dq*, *A* von ABX₃, *J* = 8,82, 7,02, CH₃CH₂O); 3,07 (*dq*, *B* von ABX₃, *J* = 8,82, 7,02, CH₃CH₂O); 2,22 (*s*, H–C(8'a)); 1,97 (*s*, CH₃–C(7')); 1,94 (*s*, CH₃–C(6')); 1,39 (*s*, CH₃–C(4'a)); 1,09 (*m*, 1H, Cyclopropan); 0,90 (*m*, 1H, Cyclopropan); 0,87 (*dd*, X₃ von ABX₃, *J* = 7,02, 7,02); 0,60 (*m*, 2H, Cyclopropan). MS: 274 (6, M⁺), 127 (100).

rac-4 β -Ethoxy-1',4',4 α ,5',8',8' α -hexahydro-7'-isopropyl-4 $\alpha\alpha$ -methylspiro[cyclopropan-1,1'naphthalin]-5',8'-dion (7) und rac-4 β -Ethoxy-1',4',4 α ,5',8',8' α -hexahydro-4 $\alpha\alpha$ -isopropyl-7'-methylspiro[cyclopropan-1,1'naphthalin]-5',8'-dion (8). Daten von 7. Farblose Kristalle (5,22 g, 80,4%). Schmp. 67° (Hexan). IR (KBr): 1699, 1663 (C=O); 1633 (C=C); 1084 (C–O). ¹H-NMR (CDCl₃): 6,43 (*d*, *J* = 1,09 H–C(6')); 5,83 (*dd*, *J* = 9,96, 4,97, H–C(3')); 5,30 (*d*, *J* = 9,96, H–C(2')); 3,58 (*d*, *J* = 4,97, H–C(4')); 3,46 (*dq*, *A* von ABX₃, *J* = 8,84, 6,97, CH₃CH₂O); 3,15 (*dq*, *B* von ABX₃, *J* = 8,84, 6,97, CH₃CH₂O); 2,95 (*dsept.*, *J* = 1,09, 6,91, (CH₃)₂CH); 2,21 (*s*, H–C(8'a)); 1,38 (*s*, CH₃–C(4'a)); 1,10 (*m* 1H, Cyclopropan); 1,10 (*d*, *J* = 6,91, CH₃)₂CH); 0,93 (*dd*, X₃ von ABX₃, *J* = 6,97, 6,97, CH₃CH₂O); 0,89 (*m*, 1H, Cyclopropan); 0,65 (*m*, 2H, Cyclopropan). MS: 288 (4, M⁺), 124 (100).

Daten von 8. Farblose Kristalle (180 mg, 2,8%). Schmp. 117° (Hexan). IR (KBr): 1704, 1662 (C=O); 1633 (C=C); 1089 (C–O). ¹H-NMR (CDCl₃): 6,39 (*q*, *J* = 1,52, H–C(6')); 5,87 (*dd*, *J* = 9,88, 5,24 H–C(3')); 5,26 (*d*, *J* = 9,88, H–C(2')); 3,99 (*d*, *J* = 5,24, H–C(4')); 3,45 (*dq*, *A* von ABX₃, *J* = 8,78, 6,98, CH₃CH₂O); 3,13 (*dq*, *B* von ABX₃, *J* = 8,78, 6,98, CH₃CH₂O); 2,53 (*s*, H–C(8'a)); 2,31 (*sept.*, *J* = 6,94, (CH₃)₂CH); 1,95 (*d*, *J* = 1,52,

CH₃-C(7'')); 1,23 (*d*, *J* = 6,94, 3H, (CH₃)₂CH); 1,15 (*m*, 1H, Cyclopropan); 0,98 (*m*, 1H, Cyclopropan); 0,95 (*d*, *J* = 6,94, 3H, (CH₃)₂CH); 0,90 (*dd*, *X* von ABX₃, *J* = 6,98, 6,98.); 0,64 (*m*, 2H, Cyclopropan). MS: 288 (2, M⁺), 113 (100).

rac-4β-Ethoxy-4a,5,8,8a,9,10-hexahydro-4aa-methylspiro[anthracen-1,1'cyclopropan]-5,10-dion (9). Farblose Kristalle (5,47 g, 82,0%). Schmp. 108° (Hexan). IR (KBr): 1702, 1681 (C=O); 1642, 1636 (C=C); 1085 (C-O). ¹H-NMR (CDCl₃): 8,07 (*m*, 1 arom. H); 7,88 (*m*, 1 arom. H); 7,63 (*m*, 1 arom. H); 5,84 (*dd*, *J* = 9,98, 4,95, H-C(3)); 5,38 (*d*, *J* = 9,98 H-C(2)); 3,70 (*d*, *J* = 4,95, H-C(4)); 3,36 (*dq*, *A* von ABX₃, *J* = 8,84, 6,92, CH₃CH₂O); 3,29 (*dq*, *B* von ABX₃, *J* = 8,84, 6,92, CH₃CH₂O); 2,45 (*s*, H-C(10a)); 1,52 (*s*, CH₃-C(4a)); 1,21 (*m*, 1H, Cyclopropan); 1,01 (*m*, 1H, Cyclopropan); 0,69 (*m*, 2H, Cyclopropan); 0,51 (*dd*, *X*₃ von ABX₃, *J* = 6,92, 6,92 CH₃CH₂O). MS: 281 (2,5, [M - CH₃]⁺), 149 (100).

rac-6-Ethoxy Spiro[2.5]octa-4,7-dien-4,5-dicarbon säure-dimethylester (10). Farbloses Öl (1,90 g, 31,7%). Sdp. (Ofentemp.) 185° (0,2 mbar). IR (Film): 1726 (C=O); 1673, 1625 (C=C); 1238, 1072 (C-C). ¹H-NMR (CDCl₃): 5,86 (*dd*, *J* = 9,87, 3,49, H-C(7)); 5,30 (*d*, *J* = 9,87, H-C(8)); 5,10 (*d*, *J* = 3,49, H-C(6)); 3,78 (*s*, CH₃O); 3,76 (*s*, CH₃O); 3,50 (*q*, *J* = 7,02, CH₃CH₂O); 1,63 (*m*, 1H, Cyclopropan); 1,20-1,02 (*m*, 3H, Cyclopropan); 1,13 (*t*, *J* = 7,02, CH₃CH₂O). MS: 266 (11, M⁺), 207 (100).

Reaktion von 6 mit Lithium-1,3-dithian-2-id. Zu einer Lsg. von 180 mg (1,50 mmol) 1,3-Dithian in H₂O-freiem THF (10 ml) und Hexamethylphosphor-triamid (HMPT) (0,1 ml) wurden bei -20° 1 ml einer ~ 1,4M (*t*-BuLi)-Lsg. in Pentan zugespritzt. Nach 2 h Rühren bei -20° wurde eine Lsg. von 260 mg (1 mmol) **6** in THF (2 ml) zugespritzt; es wurde weitere 2 h bei -20° und anschließend über Nacht bei RT. gerührt. Das Gemisch wurde auf ges. NH₄Cl-Lsg. (10 ml) gegossen und mit AcOEt extrahiert (3 × 10 ml). Nach trocknen der vereinten org. Phasen (MgSO₄) wurde das Lsgm. abgezogen und der ölige Rückstand an Kieselgel chromatographiert (Hexan/AcOEt 80:20): 66 mg nicht ungesetztes **6**, 30 mg etwas schneller laufendes **7** und 64 mg langsames **11**.

8'-(1,3-Dithian-2-yl)-4'β-ethoxy-1',4',4'a,5',8',8'a-hexahydro-8'-hydroxy-4'ax,6'-dimethylspiro[cyclopropan-1,1'naphthalin]-5'-on (11). Farblose Kristalle. Schmp. 202° (Hexan). IR (KBr): 3381 (OH); 1607 (C=O); 1065 (C-O). ¹H-NMR (CDCl₃): 6,96 (*d*, *J* = 1,40, H-C(7'')); 5,68 (*dd*, *J* = 10,05, 4,58, H-C(3'')); 5,54 (*s*, OH); 5,30 (*d*, *J* = 10,05, H-C(2'')); 5,00 (*s*, S-CH-S); 3,61 (*d*, *J* = 4,58, H-C(4'')); 3,61 (*dq*, *A* von ABX₃, *J* = 9,30, 7,25, CH₃CH₂O); 3,32 (*dq*, *B* von ABX₃, *J* = 9,30, 7,25, CH₃CH₂O); 2,96 (*m*, CH₂S); 2,79 (*m*, CH₂S); 2,13 (*s*, H-C(8'a)); 2,09 (*m*, 1 H, SCH₂CH₂); 1,83 (*d*, *J* = 1,40, CH₃-C(6'')); 1,80 (*m*, 1 H, SCH₂CH₂); 1,39 (*s*, CH₃-C(4'a)); 1,39 (*m*, 1 H, Cyclopropan); 1,06 (*dd*, *X*₃ von ABX₃, *J* = 7,25, 7,25, CH₃CH₂O); 1,06 (*m*, 1 H, Cyclopropan); 0,72 (*m*, 1 H, Cyclopropan); 0,55 (*m*, 1 H, Cyclopropan). MS: 380 (1,3, M⁺), 119 (100).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] F. Kienzle, I. Mergelsberg, J. Stadlwieser, W. Arnold, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1133.
- [2] F. Zutterman, A. Knief, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1135.
- [3] F. Kienzle, J. Stadlwieser, W. Rank, I. Mergelsberg, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6479.
- [4] Y. S. Kulkarni, B. B. Snider, *Org. Prep. Proc. Int.* **1986**, *18*, 7.
- [5] J. A. Stafford, J. E. McMurray, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2531.
- [6] K. Utimoto, M. Tamura, K. Sisioto, *Tetrahedron* **1973**, *29*, 1169.
- [7] R. Rüegg, H. Lindlar, M. Montavon, G. Saucy, S. F. Schaeren, U. Schwieter, O. Isler, *Helv. Chim. Acta* **1959**, *42*, 847.
- [8] F. Kienzle, J. Stadlwieser, W. Arnold, K. Gubernator, in Vorbereitung.
- [9] F. Kienzle, J. Stadlwieser, W. Rank, in Vorbereitung.
- [10] R. B. Silverman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5939.
- [11] R. B. Silverman, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 4789.
- [12] P. C. Preusch, J. W. Suttie, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 3301.
- [13] F. Kienzle, J. Y. Fellmann, J. Stadlwieser, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 789.