

139. Eine Synthese methylierter Epoxyhydroazulenone durch intramolekulare [4 + 3]-Cycloaddition einer aus 1,1-Dichloro-6-(3-methylfur-2-yl)hexan-2-on erzeugten Oxyallyl-Zwischenstufe¹⁾2)

von Roland Kaiser³⁾ und Baldur Föhlisch*

Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart, Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

(29. V. 90)

A Synthesis of Methylated Epoxyhydroazulenones by Intramolecular [4 + 3] Cycloaddition of an Oxyallyl Intermediate, Generated from 1,1-Dichloro-6-(3-methyl-2-furyl)hexan-2-one

(*Z*)-3-Methylpent-2-en-4-yn-1-ol (**7**) was transformed to 2-(4-chlorobutyl)-3-methylfuran (**4b**) and 2-(but-3-enyl)-3-methylfuran (**10a**) by *C*-alkylation and 5-*exo-dig* cyclization. The Grignard derivative formed from **4b** gave 1,1-dichloro-6-(3-methylfur-2-yl)hexan-2-one (**1b**) on reaction with dichloroacetyl chloride. This dichloromethyl ketone undergoes a base-induced cyclization to form diastereoisomeric 7-chloro-1,2,3,6,7,8a-hexahydro-4-methyl-8*H*-3a,6-epoxyazulen-8-ones (**3b α** and **3b β**) by way of an intramolecular [4 + 3] cycloaddition of an oxyallyl intermediate **2b**. By dechlorination and hydrogenation of **3b β** , the tricyclic hydroepoxyazulenones **18** and **19** have been synthesized.

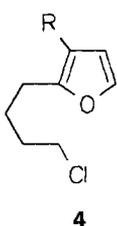
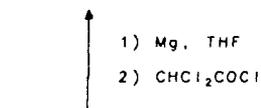
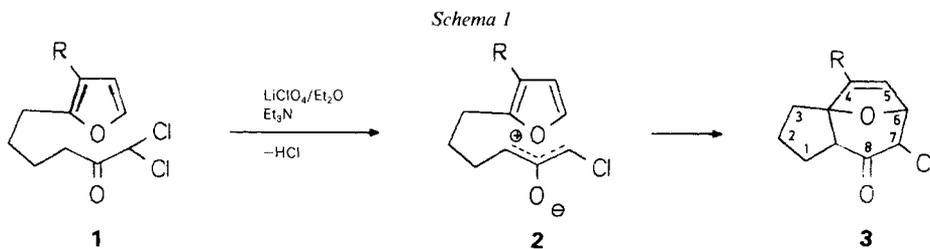
1. Einleitung. – Vor einiger Zeit hat einer von uns über eine Synthese des Hexahydroepoxyazulenons **3a** durch intramolekulare [4 + 3]-Cycloaddition einer aus dem Dichloromethylketon **1a** erzeugten Oxyallyl-Zwischenstufe (**2a**) berichtet (*Schema 1*) [2]. Abgesehen vom reaktionsmechanistischen Interesse zielte diese Modell-Reaktion auf eine Konstruktion des C-Gerüsts natürlicher Hydroazulene, insbesondere der Guaian- und Pseudoguaian-Familie. Diese Naturstoffe tragen Me-Gruppen an C(1), C(4) oder C(8a) des Hydroazulen-Gerüsts. Um das Reaktionsprinzip in dieser Richtung auszuweiten, versuchte Flogaus [3] die α -Chloroketone **5a** und **5b** zu synthetisieren und auf demselben Wege in die Hydroazulenone **6** zu überführen (*Schema 2*). Die Cyclisierung verlief jedoch nicht selektiv. Zwar konnte bei der Reaktion von **5a** mit Et₃N in LiClO₄/Et₂O in relativ hoher Ausbeute (ca. 70%) ein destillierbares Stereoisomeren-Gemisch erhalten werden, doch bereitete die chromatographische Trennung Schwierigkeiten. Nur zwei Isomere der Summenformel C₁₄H₂₂O konnten in jeweils 8% Ausbeute isoliert werden; die chemischen Verschiebungen in den ¹³C-NMR-Spektren stimmten mit den für **6a** erwarteten Werten gut überein.

Noch unselektiver verlief die Cyclisierung des (Dichloromethyl)-ketons **5b**: Nach der Reaktion mit LiClO₄/Et₂O/Et₃N fiel eine grosse Menge eines in H₂O und Et₂O schwerlöslichen Harzes an. Die GC/MS-Analyse der flüchtigen Nebenprodukte zeigte, dass minde-

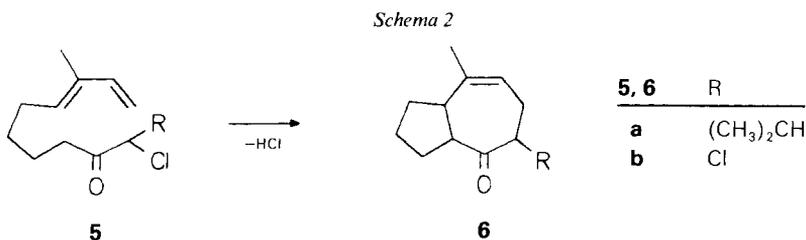
¹⁾ Aus der Dissertation von R. K. [1].

²⁾ Diese Arbeit wurde erstmals auf dem '6th European Symposium on Organic Chemistry, ESOC 6', vom 10.–15.9.1989 in Belgrad, Jugoslawien, vorgestellt; Book of Abstracts A-O 022, S. 40.

³⁾ Neue Adresse: F. Hoffmann-La Roche AG, Abteilung VP/BS, CH-4002 Basel.



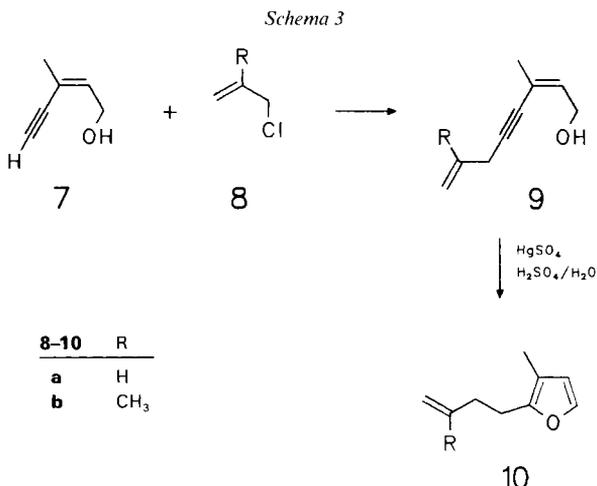
1-4	R
a	H
b	CH ₃



stens sieben Verbindungen mit der Molekülmasse des erwarteten Cycloadduktes **6b** entstanden waren und ausserdem zwei weitere Produkte, die aus **5b** durch eine Abspaltung von zwei Molekülen HCl hervorgegangen sein mussten. Vermutlich kann das bicyclische Chloro-keton **6b** in diesem basischen Reaktionsmedium erneut dehydrohalogeniert werden.

Offenbar verhindert die O-Brücke im Tricyclus **3a** eine weitere Dehydrohalogenierung und schränkt die konformationelle Flexibilität des konjugierten Dien-Systems bei der Cycloaddition ein. Wir versuchten daher das zu **5b** analoge (Dichloromethyl)-keton **1b**, welches einen an C(3) methylierten Furan-Ring enthält, zu synthetisieren und die intramolekulare Cycloaddition des aus **1b** erzeugten Oxyallyls zu erreichen. Wie in unserer ersten Studie [2] sollte die (Dichloromethyl)-keton-Funktion durch Umsetzung von CHCl2COCl mit der Grignard-Verbindung aus dem ω -furyl-substituierten Alkylchlorid **4b** eingeführt werden.

2. Synthese von 2-(4-Chlorobutyl)-3-methylfuran (4b). – In der Patentliteratur wurde über eine effiziente Synthese von 2-(3-Methylbut-2-enyl)-3-methylfuran ('Isorosenfuran', **10b**) aus (*Z*)-3-Methylpent-2-en-4-in-1-ol (**7**) berichtet (Schema 3) [4]. Das Penteninol **7** ist ein Zwischenprodukt einer industriellen Vitamin-A-Synthese (Isler, F. Hoffmann-La Roche AG) [5] [6], welches auch im Handel erhältlich ist.



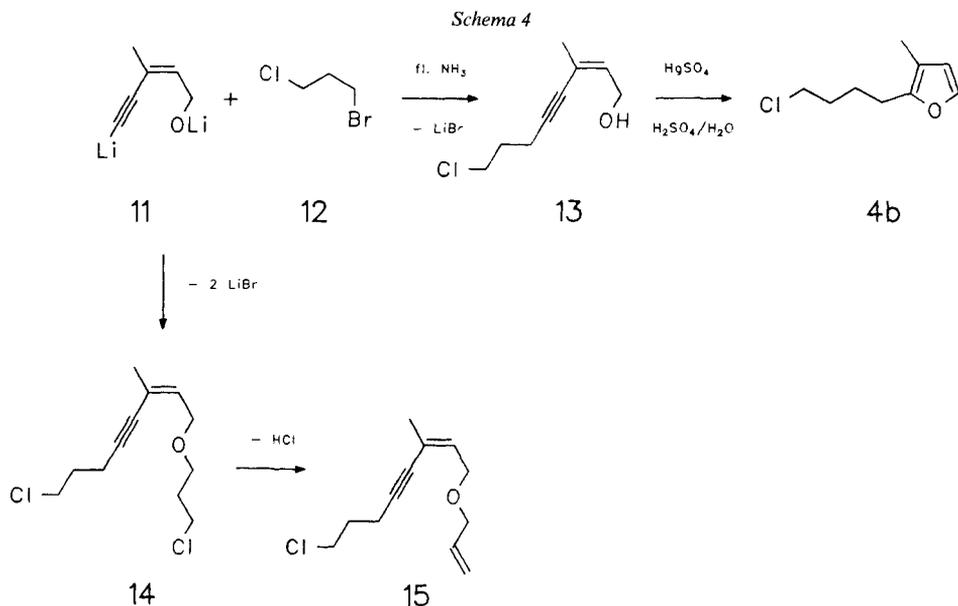
Schulte-Elte verknüpfte das terminale Alkin-C-Atom des Penteninols mit dem Methallyl-Rest [4]. Durch Hg(II)-assistierte Cyclisierung in verdünnter H₂SO₄ erhielt er aus dem dimethylsubstituierten Octadieninol **9b** das Furan **10b**.

Um den Furan-Ring mit der gewünschten (4-Chlorobutyl)-Seitenkette an C(2) direkt aufzubauen, erzeugten wir aus dem Penteninol **7** mit Lithium-amid in flüssigem NH₃ das *O,C*-Dilithio-Derivat **11** und liessen dieses *in situ* mit 1-Bromo-3-chloropropan (**12**) reagieren (Schema 4). Neben dem angestrebten *C*-Monoalkylierungsprodukt **13** entstand jedoch auch der Allyl-ether **15**. Offenbar trat eine doppelte Alkylierung am *C*- und *O*-Atom ein, wobei der (3-Chloropropyl)-ether **14** im basischen Reaktionsmedium eine β -Eliminierung von HCl erlitt.

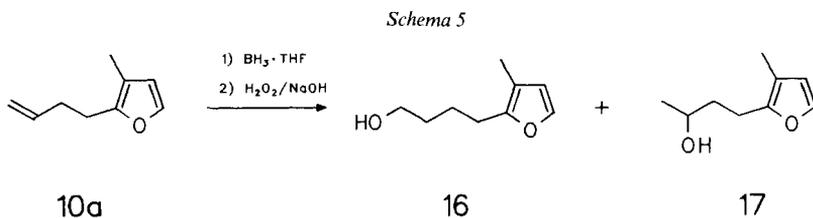
Da die Alkylierungsprodukte **13** und **15** durch fraktionierende Destillation nicht getrennt werden konnten, setzten wir das Gemisch der beiden Verbindungen mit HgSO₄ in verdünnter H₂SO₄ um. Das Eninol **13** wurde dabei zum 2-(4-Chlorobutyl)-3-methylfuran (**4b**) cyclisiert, welches destillativ vom unveränderten Allyl-ether **15** abgetrennt werden konnte. Leider betrug die Ausbeute an **4b** nur 25–30%.

Ein zweiter Synthese-Weg lehnt sich an die 'Isorosenfuran'-Synthese von *Schulte-Elte* [4] an. Durch Umsetzung des Penteninols **7** mit 2 equiv. EtMgBr erzeugten wir das *O,C*-Dimagnesio-Derivat. Die Kupplung mit Allyl-chlorid in Gegenwart von CuCl ergab in guter Ausbeute das monomethyl-substituierte Octadieninol **9a**, welches wie oben beschrieben (Schema 3) zum 2-(But-3-enyl)-3-methylfuran (**10a**) cyclisiert wurde.

Um **10a** in das (Chlorobutyl)furan **4b** zu überführen, wurde es durch Umsetzung mit BH₃·THF oder BH₃·Me₂S an der Seitenkette hydroboriert und mit alkalischem H₂O₂



oxidiert (*Schema 5*). Neben dem angestrebten primären Alkohol **16** entstand jedoch auch der sekundäre Alkohol **17** (Verhältnis 84:16), d. h. die Regioselektivität der Hydroborierung war nicht befriedigend.



Brown et al. berichteten, dass Monohalogenboran- und Dihalogenboran-Komplexe eine besonders hohe Regioselektivität (99:1) bei der Addition an terminale Alkene zeigen [7] [8]. Daher versuchten wir, das Butenylfuran **10a** mit dem käuflichen $(\text{BH}_2\text{Br} \cdot \text{Me}_2\text{S})$ -Komplex in CH_2Cl_2 zu hydroborieren; das Reaktionsgemisch färbte sich jedoch dunkel und verharzte bei der Aufarbeitung. Vermutlich verträgt sich der Furan-Ring nicht mit der stärkeren *Lewis*-Säure.

Da die beiden Alkohole **16** und **17** ohne hohen Aufwand nicht zu trennen waren, wurde das Gemisch der Alkohole mit dem $(\text{Ph}_3\text{P}/\text{CCl}_4)$ -Reagens [9] umgesetzt. Das Chlorid **4b** und das isomere 2-(3-Chlorobutyl)-3-methylfuran entstanden im Verhältnis 9:1 in 85% Ausbeute.

3. Synthese des Dichloro-ketons **1b und Cycloaddition.** – Wie schon bei dem Chlorid **4a** beobachtet wurde [2], verlief auch die Reaktion von **4b** mit Mg in THF zögernd und musste daher in Gegenwart von EtBr in der Siedehitze durchgeführt werden. Die so gebildete, noch etwas Edukt enthaltende Lösung des *Grignard*-Reagens wurde bei -78° zu CHCl_2COCl in THF getropft, wobei das Dichloro-keton **1b** in einer Ausbeute von 24–31% entstand (s. *Schema 1*).

Zur Erzeugung des Oxyallyl-Intermediates liess man **1b** mit einer Lösung von LiClO_4 und Et_3N in Et_2O bei Raumtemperatur reagieren. Nach drei Stunden konnten mittels GC und GC/CI-MS zwei Isomere mit der für das Cycloaddukt **3b** erwarteten Bruttoformel $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$ im Verhältnis 79:21 nachgewiesen werden. Bei längerer Reaktionszeit nahm der Anteil des Nebenproduktes ab (*Tab.*). Leider gelang es uns nicht, das Nebenprodukt

Tabelle. Reaktion des (Dichloromethyl)-ketons **1b** mit $\text{LiClO}_4/\text{Et}_3\text{N}/\text{Et}_2\text{O}^{\text{a}}$

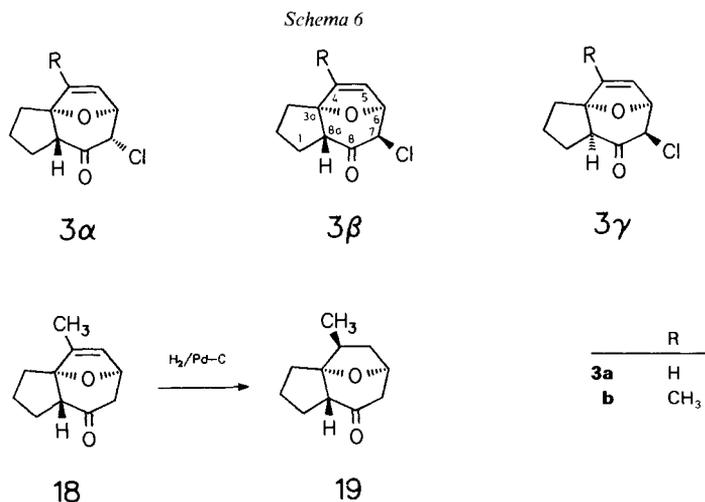
Reaktionszeit [h]	Isomer A (3bα ?) [%] ^b	Isomer B (3bβ) [%] ^b
3	21	79
28	14	86
47	4	96
53	2	98

^a) 1,4 mmol LiClO_4 , 1,4 mmol Et_3N in 4 ml Et_2O und 0,7 mmol **1b**, Raumtemperatur.

^b) GC Verhältnis der FID-Pik-Flächen.

zu isolieren; das dominierende Isomer konnte jedoch in einer Ausbeute von über 70% erhalten und durch Vergleich der NMR-Spektren mit denen der Chloro-ketone ohne die Me-Gruppe an C(4) (**3a α** – γ , *Schema 6*) [2] als das *trans*-anellierte Chloro-keton **3b β** identifiziert werden.

Die Konfiguration des der (C=O)-Gruppe benachbarten C-Atoms C(7) ergibt sich aus der chemischen Verschiebung ($\delta = 4,52$ ppm) und der Vicinal-Kopplungskonstanten ($J(6,7) = 5,2$ Hz) des H–C(7) im ^1H -NMR-Spektrum. Die *J*-Werte sprechen eindeutig



für die β -Orientierung⁴) des Cl-Substituenten. Bei α -Stellung des Cl-Atoms ist der Torsionswinkel von H–C(6)/H–C(7) nicht weit von 90° entfernt. Nach der *Karplus-Beziehung* sind daher diese Protonen nur sehr schwach gekoppelt ($J(6,7) < 1$ Hz bei **3a α**). Ausserdem erscheint das Signal des β -H–C(7) von **3a α** ($\delta = 3,82$) bei relativ hoher Feldstärke, im Vergleich zu **3a β** und **3a γ** .

Die Verknüpfungsweise des 5- und 7-Ringes kann aus dem Resonanzsignal des Carbonyl-C-Atoms (C(8)) im ¹³C-NMR-Spektrum abgeleitet werden; die beobachtete chemische Verschiebung ($\delta = 202,2$) hat beinahe denselben Wert wie die des *trans*-anellierten Chloro-ketons **3a β** ohne die Me-Gruppe an C(4) ($\delta = 201,7$ [2]). Im *cis*-anellierten Chloro-keton **3a γ** hingegen erscheint das (C=O)-Signal bei höherer Feldstärke ($\delta = 196,9$) [2].

Zum weiteren Beweis der Struktur enthalogenierten wir **3b β** mit (Zn/Cu)-Paar in mit NH₄Cl-gesättigtem MeOH. Die NMR-Spektren des in 97% Ausbeute gewonnenen tricyclischen Ketons **18** stehen ebenfalls mit der postulierten *trans*-Anellierung in Einklang, wie der Vergleich mit dem analogen Keton ohne die Me-Gruppe an C(4) [2] zeigt.

Im Hinblick auf zukünftige Guaian-Synthesen wurde noch die katalytische Hydrierung untersucht. Sie liefert, mit Pd/C, in 93% Ausbeute ein einziges Produkt **19**. Da die H-Übertragung von der freieren α -Seite her, welche der '*exo*'-Seite am Gerüst der strukturell einfacheren 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-ene entspricht, bevorzugt sein dürfte⁵), ist anzunehmen, dass die Me-Gruppe an C(4) die β -Position einnimmt.

4. Schlussfolgerungen und Ausblick. – Aus dem (Dichloromethyl)-keton **1b** (s. *Schema 1*) lässt sich in LiClO₄/Et₂O eine Oxyallyl-Zwischenstufe erzeugen, welche in recht hoher Stereoselektivität eine intramolekulare [4 + 3]-Cycloaddition zum *trans*-anellierten Produkt **3b β** eingeht.

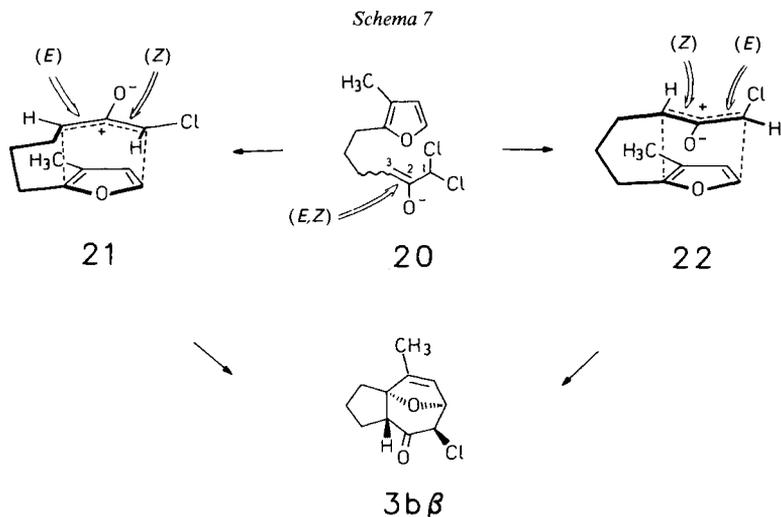
Was den Mechanismus betrifft, so dürfte der langsamste Reaktionsschritt die Deprotonierung von **1b** am C(α')-Atom sein, wobei Enolate mit (*E*)- oder (*Z*)-Konfiguration an der (C(2)–C(3))-Bindung (**20**) gebildet werden können (*Schema 7*). Bei der anschließenden Ionisierung zum Oxyallyl können (*E/Z*)-Isomere bezüglich der (C(1)–C(2))-Bindung entstehen.

Bei kinetischer Reaktionssteuerung wird die Konfiguration des Tricyclus im Cycloadditionsschritt festgelegt. Wie von *Hoffmann* dargelegt wurde, können konzentrierte [4 + 3]-Cycloadditionen über kompakte oder gedehnte Übergangszustände ablaufen. Bei vielen *intermolekularen* [4 + 3]-Cycloadditionen mit Furanen sind die ersteren begünstigt, wodurch aus den stabileren (*Z,Z*)-konfigurierten Oxyallylen ('*W*-Formen') 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-one mit '*endo*'-, d.h. β -ständigen Substituenten an C(2) bzw. C(4) hervorgehen [13].

Bei dem bevorzugt gebildeten *trans*-Isomeren **3b β** ist jedoch der 5Ring mit der '*exo*-Valenz' des 8-Oxabicyclo[3.2.1]octan-Gerüsts verknüpft, in Einklang mit der Bil-

⁴) Zur Beschreibung der relativen Konfigurationen der in dieser Arbeit erwähnten tricyclischen Verbindungen verwenden wir die Symbole α und β in dem von *Chemical Abstracts, Index Guide Appendix IV*, § 203, I (D), definierten Sinn. Die Seite, zu der die O-Brücke weist, wird als die α -Seite bezeichnet. In der ersten Mitteilung zum Thema [2] haben wir – in Anlehnung an die Nomenklatur nichtanellierter 8-Oxabicyclo[3.2.1]octene – anstelle von α den Deskriptor '*exo*' und anstelle von β '*endo*' verwendet.

⁵) Vgl. z. B. die Reaktion von 3,4-Dibromobicyclo[3.2.1]octa-2,6-dien mit Deuterium in Gegenwart von (Pd/C)-Katalysator [10].



dung eines (*Z,E*)-konfigurierten Oxyallyls, welches in einem kompakten Übergangszustand **21** an den Furan-Kern cycloaddiert wird (Schema 7). Der gedehnte Übergangszustand **22**, mit (*E*)-ständigem Cl-Atom, ist jedoch nicht auszuschliessen.

Das bei Reaktionszeit von 3 h ausserdem gebildete, jedoch nicht isolierte '21 %-Isoomer' ist wahrscheinlich das C(7)-Epimer von **3bβ**, d. h. der Cl-Substituent sitzt hier in α -Stellung (s. **3bα**, Schema 6). Mit dieser Zuordnung in Einklang steht, dass bei der Reaktion des 'methyl-freien' Dichloro-ketons **1a** ein ganz ähnliches Stereoisomerenverhältnis (70:24) der entsprechenden Tricyclen **3aβ** und **3aα** gefunden wurde, wobei dort die Konfiguration des Nebenproduktes gesichert ist [2].

Das Isomer **3bα** sollte entweder aus einem Oxyallyl mit (*E,E*)-Konfiguration *via* kompakten Übergangszustand (analog **21**) oder, bei gedehntem Übergangszustand (analog **22**), aus einem (*Z,Z*)-Oxyallyl hervorgegangen sein. Es kann zwar nicht ausgeschlossen werden, dass sich das Nebenprodukt **3bα** bei längerer Reaktionszeit (Tab.) zersetzt. Wir sind jedoch der Meinung, dass in dem polaren Reaktionsmedium LiClO₄/Et₂O [12] eine Isomerisierung (Äquilibrierung) der thermodynamisch instabileren Komponente zum stabileren Isomeren eintritt, denn auch bei einem anderen chlorierten 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on haben wir beobachtet, dass in diesem Reaktionsmedium eine Äquilibrierung auftreten kann⁶⁾.

Es fällt auf, dass auch *nach* der Äquilibrierung von **3bα** + **3bβ** in LiClO₄/Et₂O/Et₃N kein *cis*-verknüpftes Stereoisomer, etwa **3bγ**, gefunden wurde. Dies steht in Kontrast zu Beobachtungen am strukturanalogen carbocyclischen 3a,6-Methanoperhydroazulenon-Skelett ('Norzizanon'), wo sich in basischem Milieu (MeONa, MeOH, Raumtemperatur) ein Gleichgewicht zwischen *cis*- und *trans*-anellierten Tricyclen einstellt; allerdings überwiegt auch dort das *trans*-Produkt [14]. Das abweichende Verhalten von **3b** muss einem Effekt des Brücken-O-Atoms zugeschrieben werden, welcher das *cis*-Isomer destabilisiert; denn auch bei der Äquilibrierung von 1,2,3,6,7,8a-Hexahydro-7-methyl-8*H*-3a,6-

⁶⁾ Vgl. Verbindung **22aαα** in [13], S. 1587.

epoxyazulen-8-on (CH_3 anstelle von Cl in Formel **3a**) in MeOH/MeONa trat unter denselben Reaktionsbedingungen nur eine Epimerisierung an C(7), jedoch nicht an C(8a) ein [2].

Die Nutzung dieser mit relativ guter Ausbeute ablaufenden intramolekularen Cycloadditionsreaktion für die Synthese von Guaianen oder Pseudoguaianen wird davon abhängen, ob an der Seitenkette funktionalisierte Analoga des (Dichloromethyl)-ketons **1b** aufgebaut werden können; fast alle natürlichen Hydroazulene sind am Cyclopentan-Ring oxygeniert.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Förderung dieser Arbeit (Projekt Nr. Fo 42/21-1 und Fo 42/21-2), dem Fonds der Chemischen Industrie für Forschungsbeihilfen. Unser Dank für die Ausführung der Mikroanalysen und die Aufnahme von Spektren und Gaschromatogrammen gilt Herrn Dr. W. Rozdzinski, Frau R. Endress, Herrn J. Rebell und Herrn R. Keller.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Schmp.: Silikonöl-Bad, Gerät Büchi 510, unkorrigiert. Kugelrohr-Destillation: Kugelrohrfen-Gerät GKR-50 der Firma Büchi Laboratoriumstechnik AG, CH-Flawil. GC: Gerät Carlo-Erba Fractovap G1 mit Flammenionisationsdetektor und Integrator, 20-m-Glas-Kapillarsäule, persilyliert und mit SE 52 oder SE 54 belegt; N_2 als Trägergas. IR-Spektren: Perkin Elmer 457. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: Varian T 60, Bruker WP 80, Bruker HX 90E, Bruker CXP 300. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Bruker HX 90E und CXP 300; stets TMS als interner Standard. GC/MS-Analysen: Nach Blum und Richter [15] modifiziertes Finnigan-GC/MS-System, bestehend aus einem Carlo-Erba-Fractovap-2151-AC-Spezial Gaschromatograph der Firma Brechbühler AG, CH-Urdorf, mit Doppelsplitter und septumfreier Direkteinspritzung nach Grob [16], direkt gekoppelt mit einem Finnigan-4023-Massenspektrometer mit Incos-Datensystem 2300. CI-MS: mit CH_4 als Reaktandgas erzeugt. Der Reaktandgas-Druck betrug im allgemeinen 0,2–0,3 Torr, die Temp. der Ionenquelle 190–220°. EI-MS: Varian MAT 711 mit Datensystem SS 100.

Umsetzung des Dilithium-Salzes von (Z)-3-Methylpent-2-en-4-in-1-ol (11) mit 1-Bromo-3-chloropropan (12): (Z)-8-Chloro-3-methyloct-2-en-4-in-1-ol (13) und (Z)-1-(Allyloxy)-8-chloro-3-methyloct-2-en-4-in (15). Aus ca. 400 ml fl. NH_3 , ca. 100 mg $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ und 2,8 g (0,4 mol) Li bereitete man bei –50 bis –60° eine Lithium-amid-Lsg. Man tropfte zunächst 19,2 g (0,2 mol) frisch destilliertes (Z)-3-Methylpent-2-en-4-in-1-ol (**7**) (Fluka, 'pract.' Qualität, 96%) und 30 min später 31,4 g (0,2 mol) trockenes 1-Bromo-3-chloropropan zu, wobei man eine Temp. von –40° einhielt. Man liess über Nacht bei –40° weiterreagieren und entfernte dann das Kältebad. Nach dem Verdampfen von NH_3 fügte man 250 ml Et_2O , 25 g NH_4Cl und 250 ml Eiswasser zu dem dunkelbraunen Rückstand und trennte die org. Phase ab. Die wässr. Phase wurde 2mal mit jeweils 150 ml Et_2O extrahiert. Man wusch die vereinigten org. Phasen mit ges. NaCl-Lsg. und trocknete (MgSO_4). Nach wiederholter fraktionierender Destillation erhielt man 5,67 g unumgesetztes **7** sowie 10,07 g eines Gemischs mit Sdp. 106–107°/0,7 Torr, welches laut GC und GC/CI-MS aus **13** und **15** bestand. Bezogen auf das umgesetzte Edukt **7** entstanden 39% **13** und 12% **15**. CI-MS von **13** (CH_4 , 70 eV): 175 (5, $[\text{MH}]^+$ von $\text{C}_9\text{H}_{13}^{37}\text{ClO}$), 173 (7, $[\text{MH}]^+$ von $\text{C}_9\text{H}_{13}^{35}\text{ClO}$), 157 (35, $[\text{MH}]^+$ von $[\text{C}_9\text{H}_{13}^{37}\text{ClO}-\text{H}_2\text{O}]$), 155 (100, $[\text{MH}]^+$ von $[\text{C}_9\text{H}_{13}^{35}\text{ClO}-\text{H}_2\text{O}]$), 137 (14, $[\text{M}^+ - \text{HCl}]$). CI-MS von **15** (CH_4 , 70 eV): 211 (3, $[\text{M} - \text{H}]^+$ von $\text{C}_{12}\text{H}_{17}^{35}\text{ClO}$), 173 (12), 171 (36), 135 (14), 107 (20), 95 (100).

Zur analytischen Charakterisierung wurden durch erneute fraktionierende Destillation 0,4 g reines (GC) **13** mit Sdp. 109–110°/0,65 Torr isoliert. IR (Film): 3600–3100 (OH), 2250 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1670 ($\text{C}=\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): 1,88 (s, CH_3); 2,00–2,20 (m, 2 H–C(7)); 2,58 (t, $J = 6$, 2 H–C(6), OH); 3,70 (t, $J = 6$, 2 H–C(8)); 4,32 (feinaufgespaltenes d, $J(1,2) = 7$, 2 H–C(1)); 5,88 (dt, $J(1,2) = 7$, 1, H–C(2)). $^{13}\text{C-NMR}$ (22,63 MHz, CDCl_3): 16,9 (C(6)); 23,5 (CH_3); 31,4 (C(7)); 43,64 (C(8)); 61,4 (C(1)); 79,7 (C(4)); 93,3 (C(5)); 121,2 (C(3)); 134,6 (C(2)). Anal. ber. für $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{ClO}$ (172,65): C 62,61, H 7,59, Cl 20,53; gef.: C 62,87, H 7,59, Cl 20,61.

Daten von 15 (für Isolierung s. folgenden Versuch). IR (Film): 3080, 3010 ($\text{C}=\text{H}$), 2205 ($\text{C}\equiv\text{C}$), 1630 ($\text{C}=\text{C}$). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 1,7–2,2 (m mit br. s bei 1,88, CH_3 , 2 H–C(7)); 2,2–2,7 (m, 2 H–C(6)); 3,66 (t, $J = 6$, 2 H–C(8)); 3,98 (dd, $J = 5$, 1, 2 H–C(1')); 4,18 (br. d, $J = 7$, 2 H–C(1)); 5,0–5,5 (m, 2 H–C(3')); 5,5–6,3 (m, 2 H–C(2), H–C(2')). $^{13}\text{C-NMR}$ (75,47 MHz, CDCl_3): 17,0 (C(6)); 23,5 (CH_3); 31,5 (C(7)); 43,6 (C(8)); 68,5 (C(1)); 71,1 (C(1')); 80,8 (C(4)); 93,1 (C(5)); 116,9 (C(3')); 121,9 (C(3)); 132,5 (C(2')); 135,0 (C(2)). Eine befriedigende Elementaranalyse konnte nicht erhalten werden.

2-(4-Chlorobutyl)-3-methylfuran (**4b**). a) *Durch Cyclisierung von 13*. Zu einer Lsg. von 0,17 g HgSO₄ in 52 ml 4M wässr. H₂SO₄ tropfte man bei 0° 13 g Gemisch **13/15** (nach GC 4,1:1). Man liess 3 h bei 0° rühren, entfernte das Eisbad und liess weitere 3 h bei RT. rühren. Man trennte die org. Phase ab, extrahierte die wässr. Phase mit Et₂O, wusch die vereinigten org. Phasen mit NaHCO₃-Lsg. und trocknete (MgSO₄). Nach Destillation über eine 15-cm-Vigreux-Kolonnen mit Wasserstrahlvakuum erhielt man 6,8 g (29%) **4b** (Sdp. 101–104°/15 Torr). Die anschliessende Destillation im Feinvakuum ergab 2 g **15** mit Sdp. 92–95°/0,02 Torr (für spektroskopische Daten s. voranstehenden Versuch). Die Substanz zersetzte sich im Laufe einiger Tage, weshalb keine befriedigende Elementaranalyse erhalten werden konnte.

b) *Aus 4-(3-Methylfur-2-yl)butan-1-ol (16)*. Ein Gemisch aus 19,3 g (74 mmol) Ph₃P, 26 ml CCl₄ und 8,45 g (55 mmol) eines Gemischs aus **16** und 4-(3-Methylfur-2-yl)butan-2-ol (**17**; Verhältnis ca. 5:1, s. u.) wurde 5 h unter Rückfluss erhitzt. Man filtrierte vom Ph₃PO ab und wusch den Rückstand mit 350 ml Petrolether. Die eingeeengten Filtrate wurden mit Petrolether/AcOEt 20:1 an Kieselgel chromatographiert. Das eingeeengte Eluat wurde im Feinvakuum in einer 25-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert: 8,02 g (85%) eines Gemischs **4b/2-(3-Chlorobutyl)-3-methylfuran** 9:1 (GC). Sdp. 52–53°/0,4 Torr.

Daten von 4b. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 1,4–1,9 (*m*, 2 H–C(2'), H–C(3')); 1,95 (*s*, CH₃); 2,4–2,8 (*m*, 2 H–C(1')); 3,4–3,7 (*m*, 2 H–C(4')); 6,20 (*d*, *J* = 2, H–C(4)); 7,26 (*d*, *J* = 2, H–C(5)). ¹³C-NMR (75,47 MHz, CDCl₃): 9,8 (CH₃); 25,1 (C(1')); 25,8 (C(2')); 32,0 (C(3')); 44,7 (C(4')); 112,7 (C(4)); 114,1 (C(3)); 139,9 (C(5)); 150,5 (C(2)). Anal. ber. für C₉H₁₃ClO (172,65): C 62,61, H 7,59, Cl 20,53; gef.: C 62,76, H 7,86, Cl 20,30.

(*Z*)-3-Methylocta-2,7-dien-4-in-1-ol (**9a**). Aus 10,2 g (0,42 mol) Mg-Spänen in 20 ml abs. Et₂O und 48 g (0,44 mol) mit 50 ml Et₂O verdünntem EtBr bereitet man EtMgBr. Hierzu tropfte man unter Rühren 19,2 g (0,2 mol) frisch destilliertes **7** zu, wobei Et₂O durch die exotherme Reaktion zum Sieden kam. Das zähe Gemisch wurde mit 120 ml Et₂O verdünnt und 30 min bei RT. weitergerührt. Man fügte 1 g (0,01 mol) CuCl zu, liess anschliessend 18 ml (0,22 mol) Allylchlorid zutropfen und 1,5 h bei RT. weiterrühren. Das Gemisch wurde unter Rückfluss erhitzt, bis die Reaktion beendet war (GC, 20–30 h). Der Kolben-Inhalt wurde vorsichtig in eine Lsg. von 35 g NH₄Cl in 300 ml H₂O gegossen. Man extrahierte mit Et₂O, wusch die vereinigten Et₂O-Phasen mit ges. NaHCO₃- und NaCl-Lsg. und trocknete (MgSO₄). Nach Einengen i. RV. wurde der Rückstand in einer 25-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert: 20,24 g (74%) **9a**. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 105°/16 Torr. IR (Film): 3600–3100 (OH), 3080, 3010 (=C–H), 1635 (C=C). ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 1,93 (feinaufgespaltenes *s*, CH₃), 2,30 (*br. s*, OH; Signal verschwindet nach Schütteln der Probe mit D₂O); 3,0–3,3 (*m*, 2 H–C(6)); 4,32 (*d*, *J* = 7, 2 H–C(1)); 5,0–6,3 (*m*, H–C(2), H–C(7), 2 H–C(8)). ¹³C-NMR (22,63 MHz, CDCl₃): 23,5 (CH₃ oder C(6)); 23,7 (C(6) oder CH₃–C(3)); 61,4 (C(1)); 81,1 (C(4)); 91,8 (C(5)); 116,2 (C(8)); 121,2 (C(3)); 132,4 (C(7)); 134,6 (C(2)). Anal. ber. für C₉H₁₂O (136,19): C 79,37, H 8,88; gef.: C 79,58, H 8,96.

2-(But-3-enyl)-3-methylfuran (**10a**). Zu einer auf 0° abgekühlten Lsg. von 0,31 g HgSO₄ in 100 ml 4M wässr. H₂SO₄ tropfte man unter Rühren 21,74 g (0,16 mol) **9a**. Man liess noch 2 h bei dieser Temp. rühren, trennte danach die org. Phase ab und extrahierte die schwefelsaure Phase mit Et₂O. Die vereinigten org. Phasen wurden mit ges. NaHCO₃- und NaCl-Lsg. gewaschen und getrocknet (MgSO₄). Nach schonendem Einengen i. RV. (Vorsicht: Das Furan **10a** ist flüchtig!) wurde der Rückstand im Wasserstrahlvakuum in einer 25-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert: 21,74 g (80%) **10a**. Farblose Flüssigkeit. Sdp. 43°/11 Torr. IR (Film): 3075 (=CH₂), 1640 (C=C). ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃): 1,98 (*s*, CH₃); 2,2–3,0 (*m*, 2 H–C(1'), 2 H–C(2')); 4,8–5,2 (*m*, H–C(4')); 5,5–6,1 (*m*, H–C(3')); 6,16 (*d*, *J* = 2, H–C(4)); 7,25 (*d*, *J* = 2, H–C(5)). ¹³C-NMR (75,47 MHz, CDCl₃): 9,8 (CH₃); 25,7 (C(1')); 32,6 (C(2')); 112,7 (C(4)); 113,9 (C(3)); 115,0 (C(4')); 137,8 (C(3')); 139,9 (C(5)); 150,6 (C(2)). Anal. ber. für C₉H₁₂O (136,19): C 79,37, H 8,88; gef.: C 79,27, H 9,04.

Hydroborierung von 10a: Butanole 16 und 17. a) *Hydroborierung mit BH₃·THF*. Zu einer magnetisch gerührten Lsg. von 6,15 g (45 mmol) **10a** in 30 ml trockenem Hexan liess man bei –10 bis 0° unter Ar 5 ml 3M (BH₃/THF)-Lsg. tropfen. Man liess auf RT. erwärmen, tropfte nach 16 h langsam 9,1 ml 96% EtOH und 7,3 ml 3M NaOH-Lsg. zu, kühlte auf 0° ab und liess 6 ml 30% H₂O₂-Lsg. zutropfen. Man entfernte das Eisbad, liess 1 h weiterrühren und erhitzte anschliessend 2 h unter Rückfluss. Man goss in 15 ml H₂O und extrahierte 4mal mit je 30 ml Et₂O. Die vereinigten Et₂O-Extrakte wurden getrocknet (MgSO₄) und i. RV. eingeeengt. Der Rückstand wurde in einer 15-cm-Vigreux-Kolonnen im Wasserstrahlvakuum destilliert: 4,45 g einer farblosen Flüssigkeit mit Sdp. 114–117°/14 Torr, die nach ¹H-NMR und GC/CI-MS (20 m Se 54, CH₄, 50–250°, 10°/min) aus **16** und **17** im Verhältnis 5,2:1 bestand.

b) *Hydroborierung mit BH₃·Me₂S*. Zu einer magnetisch gerührten Lsg. von 6,15 g (45 mmol) **10a** in 30 ml trockenem Hexan wurden bei –15° unter Ar 1,5 ml 10M (BH₃·Me₂S)-Lsg. (Aldrich) getropft. Man liess 30 min bei dieser Temp. rühren, entfernte das Kältebad und liess 41 h bei RT. nachreagieren. Man tropfte langsam nacheinander 9,1 ml 96% EtOH, 7,3 ml 3M wässr. NaOH und bei 0° 6 ml 30% H₂O₂-Lsg. zu, rührte 1 h bei RT. und liess 2 h unter Rückfluss kochen. Aufarbeitung wie bei a beschrieben. Ausbeute 4,31 g (62%) **16/17** 4,9:1. IR (Film):

3700–3100 (OH). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 1,2–1,9 (*m*, H–C(2'), H–C(3')); 1,95 (*s*, CH_3); 2,4–2,8 (*m*, 2 H–C(4')), 2,39 (*s*, OH); 3,4–3,8 (*m*, 2 H–C(1)); 6,15 (*d*, $J = 2$, H–C(4)); 7,21 (*d*, $J = 2$, H–C(5)). $^{13}\text{C-NMR}$ (75,47 MHz, CDCl_3): 9,7 (CH_3); 24,7 (C(4')); 25,6 (C(3')); 32,2 (C(2')); 62,5 (C(1')); 112,7 (C(4)); 113,8 (C(3)); 139,7 (C(5)); 151,0 (C(2)). CI-MS: 155 (28, $[\text{MH}]^+$), 137 (82), 95 (100). CI-MS von **17**: 155 (5, $[\text{MH}]^+$), 137 (20), 95 (100). Anal. ber. für $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ (154,21): C 70,10, H 9,15; gef.: C 69,97, H 9,18.

1,1-Dichloro-6-(3-methylfur-2-yl)hexan-2-on (1b). Aus 19,22 g (0,11 mol) **4b**, 6,0 g (0,25 mol) Mg-Spänen und 1 ml EtBr in 75 ml THF bereitete man in der Siedehitze das Grignard-Reagens (5 h, Ar-Schutzgas). Man trennte mittels Spritze vom unumgesetzten Mg ab, wusch dieses 2mal mit je 20 ml THF und tropfte die vereinigten Lsg. des Grignard-Reagens zu einer auf 70° abgekühlten Lsg. von 16,4 g (0,11 mol) frisch destilliertem CHCl_2COCl in 100 ml THF. Man liess noch 30 min bei –78° rühren und goss anschliessend die Reaktionsmischung in wässr. NH_4Cl -Lsg. (13 g NH_4Cl in 250 ml H_2O). Man schüttelte 5mal mit je 100 ml Et_2O aus, wusch die vereinigten Et_2O -Phasen mit ges. wässr. NaHCO_3 - und NaCl -Lsg. und trocknete (MgSO_4). Nach Einengen und Destillieren im Kugelrohr bei 90–110°/0,01 Torr erhielt man 11,34 g einer hellgelben Flüssigkeit, die laut GC neben dem **4b** ca. 73% **1b** enthält. Zur anal. Charakterisierung wurden 1,43 g des Destillats mit Petrolether/AcOEt über Kieselgel filtriert und durch Mitteldruckchromatographie mit Petrolether/AcOEt 16:1 gereinigt: 830 mg (24%) **1b**. IR (Film): 1730 (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 1,5–2,0 (*m*, 2 H–C(4), 2 H–C(5)); 1,98 (*s*, CH_3); 2,5–3,0 (*m*, 2 H–C(3), 2 H–C(6)); 5,83 (*s*, H–C(1)); 6,20 (*d*, $J = 2$, H–C(4')); 7,23 (*d*, $J = 2$, H–C(5')). $^{13}\text{C-NMR}$ (75,47 MHz, CDCl_3): 9,8 (CH_3); 23,3 (C(6)); 25,5 (C(5)); 27,7 (C(4)); 34,6 (C(3)); 69,9 (C(1)); 112,8 (C(4')); 114,0 (C(3')); 139,9 (C(5')); 150,5 (C(2')); 197,0 (C(2)). Molekülmasse ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{O}_2$: 248,0371; gef. 248,0371 (MS).

Umsetzung von 1b mit $\text{LiClO}_4/\text{Et}_3\text{N}$ in Et_2O . (3 α ,6 α ,7 β ,8 α , β)-7-Chloro-1,2,3,6,7,8a-hexahydro-4-methyl-8-H-3a,6-epoxyazulen-8-on (3b β) und Isomer 3b α . a Eine Lsg. von 150 mg (1,4 mmol) trockenem LiClO_4 und 142 mg (1,4 mmol) trockenem Et_3N in 4,0 ml trockenem Et_2O wurde mit 176 mg (0,7 mmol) **1b** versetzt und unter Feuchtigkeitsschluss bei RT. magnetisch gerührt. Im Verlauf von 53 h entnahm man Proben, die mittels GC (20 m SE-54-Kapillarsäule, Temp.-Programm 50–250°, 5°/min) untersucht wurden. Es traten 2 Peaks bei t_R 20,4 min und 21,4 min auf, wobei der zweite Peak im Laufe der Zeit abnahm (Tab.). Nach 53 h goss man das Gemisch in 10 ml H_2O , extrahierte 4mal mit je 10 ml Et_2O und wusch die vereinigten Et_2O -Phasen 2mal mit je 15 ml ges. wässr. NaCl -Lsg. Nach dem Trocknen (MgSO_4) engte man i. RV. ein und destillierte den Rückstand im Kugelrohr bei 90–110°/0,01 Torr: 104 mg (70%) **3b β** .

b Zu einer Lsg. von 14,32 g (134,5 mmol) LiClO_4 und 11,35 g (81,4 mmol) Et_3N in 370 ml Et_2O tropfte man 10 g eines Gemischs **1b/4b** (s. o.) und liess 24 h rühren. Nach wässr. Aufarbeitung und Extraktion mit Et_2O wurde der Rückstand mit Petrolether/AcOEt 16:1 über 100 g Kieselgel filtriert. Das nach dem Einengen des Eluats zurückbleibende hellgelbe Öl (7,03 g) enthält laut GC ca. 75% **3b**. Von diesem Öl wurden 2 g durch Mitteldruckchromatographie an Lichroprep Si 60 mit Petrolether/AcOEt 95:5 gereinigt. Neben 160 mg **4b** wurden 680 mg **3b β** isoliert. IR (Film): 1720 (C=O), 1640 (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 1,75–2,17 (*m*, mit aufgesetztem *s* bei 1,79, CH_3 , 2 H–C(1), 2 H–C(2), 2 H–C(3)); 2,65 (*t*, $J \approx 9,7$, H–C(8a)); 4,52 (*d*, $J(6,7\alpha) = 5,2$, H_α -C(7)); 4,94 (*d*, $J(6,7\alpha) = 5,2$, H–C(6)); 5,93 (feinaufgespaltenes *s*, H–C(5)). $^{13}\text{C-NMR}$ (75,47 MHz, CDCl_3): 12,3 (*q*, CH_3); 23,2 (*t*, C(2)); 27,7 (*t*, C(1)); 29,9 (*t*, C(3)); 59,8 (*d*, C(7)); 59,9 (*d*, C(8a)); 80,0 (*d*, C(6)); 96,3 (*s*, C(3a)); 123,9 (*d*, C(5)); 146,2 (*s*, C(4)); 202,2 (*s*, C(8)). CI-MS (CH_4 , 90 eV): 215 (31, $[\text{MH}]^+$ von $\text{C}_{11}\text{H}_{13}^{37}\text{ClO}_2$), 213 (90, $[\text{MH}]^+$ von $\text{C}_{11}\text{H}_{13}^{35}\text{ClO}_2$), 179 (43), 177 (56), 149 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{ClO}_2$ (212,68): C 62,12, H 6,16, Cl 16,67; gef.: C 62,14, H 6,31, Cl 16,73.

(3 α ,6 α ,8 $\alpha\beta$)-1,2,3,6,7,8a-Hexahydro-4-methyl-8-H-3a,6-epoxyazulen-8-on (18). Eine Lsg. von 1,76 g (8,3 mmol) **3b β** in 3 ml mit NH_4Cl ges. MeOH wurde zu einer gerührten Aufschlämmung von 1,63 g (24,9 mmol) Zn-Pulver und 0,05 g (0,5 mmol) CuCl in 3 ml desselben Mediums gegeben. Nachdem die leicht exotherme Reaktion abgeklungen war liess man noch 4,5 h magnetisch rühren (GC-Kontrolle). Man filtrierte von festen Bestandteilen ab, wusch den Rückstand mit 200 ml Et_2O , schüttelte die vereinigten Filtrate mit 50 ml H_2O aus und extrahierte die H_2O -Phase 3mal mit je 50 ml Et_2O . Die vereinigten, getrockneten (MgSO_4) Et_2O -Phasen wurden eingengt und im Kugelrohr bei 80–90°/0,01 Torr destilliert: 1,42 g (97%) **18** als farblose Flüssigkeit. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): 1,66–2,07 (*m*, mit feinaufgespaltenem *s* bei 1,76 (CH_3), 2 H–C(1), 2 H–C(2), 2 H–C(3)); 2,14 (*d*, $^2J(7\alpha,7\beta) = 17$, H_β -C(7)); 2,44 (*t*, $J = 9,6$, H–C(8a)); 2,67 (*dd*, $^2J(7\alpha,7\beta) = 17$, $^3J(6,7\alpha) = 6$, H_α -C(7)); 4,89 (feinaufgespaltenes *d*, $^3J(6,7\alpha) = 6$, H–C(6)); 5,81 (feinaufgespaltenes *s*, H–C(5)). $^{13}\text{C-NMR}$ (22,63 MHz, CDCl_3): 12,1 (CH_3); 23,2 (C(2)); 27,4 (C(1) oder C(3)); 30,5 (C(3) oder C(1)); 41,7 (C(7)); 58,2 (C(8a)); 75,6 (C(6)); 93,9 (C(3a)); 127,3 (C(4)); 143,6 (C(3)); 210,0 (C(8)). EI-MS (20 eV): 178 (27, M^+), 177 (11), 163 (10), 160 (13), 150 (21), 135 (47), 134 (100), 122 (41), 121 (40), 119 (20), 118 (53), 109 (19), 108 (58), 106 (34), 105 (20), 95 (11). Molekülmasse ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2$: 178,0993; gef. 178,0993 (MS).

(3 α ,4 β ,6 α ,8 $\alpha\beta$)-1,2,3,4,5,6,7,8a-Octahydro-4-methyl-8-H-3a,6-epoxyazulen-8-on (19). Eine Lsg. von 396 mg (2,2 mmol) **18** in 15 ml 96% EtOH wurde mit 30 mg 10% Pd/C versetzt. Man liess die Suspension in einer

H₂-Atmosphäre 48 h rühren. Der Katalysator wurde abfiltriert und mit 50 ml trockenem Et₂O gewaschen. Die vereinigten Filtrate wurden getrocknet (MgSO₄), eingengt und im Kugelrohr bei 70°/0,01 Torr destilliert: 373 mg (93%) **19**, als farblose Flüssigkeit. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): 0,98 (d, J = 7, CH₃); 1,12–1,20 (m, H_β-C(5)); 1,64–2,00 (m, 2 H-C(1), 2 H-C(2), 2 H-C(3)); 2,14 (feinaufgespaltenes d, ²J(7α,7β) = 16, H_β-C(7)); 2,15–2,28 (m, H_α-C(5)); 2,44–2,56 (m, H-C(8α), H_β-C(5)); 2,74 (ddd, ²J(7α,7β) = 16, ³J(6,7α) = 5,5, ⁴J(5,7α) = 1, H_α-C(7)); 4,58 (feinaufgespaltenes t, ³J(6,7α) = 5,5, H-C(6)). ¹³C-NMR (75,47 MHz, CDCl₃): 14,8 (q, CH₃); 22,7 (t, C(2)); 29,3 (t, C(1) oder C(3)); 33,3 (t, C(3) oder C(1)); 38,6 (t, C(5)); 38,7 (d, C(4)); 46,5 (t, C(7)); 54,2 (d, C(8α)); 72,6 (d, C(6)); 93,3 (s, C(3a)); 211,4 (s, C(8)). Anal. ber. für C₁₁H₁₆O₂ (180,25): C 73,30, H 8,95; gef.: C 73,45, H 9,09.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. Kaiser, Dissertation, Universität Stuttgart, 1986.
- [2] B. Föhlich, R. Herter, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 2580.
- [3] R. Flogaus, Dissertation, Universität Stuttgart, 1985.
- [4] *Firmenich SA* (K. H. Schulte-Elte, Erf.); Schweiz. Patent 603 614 (6.10.1975) (CA : **1979**, *90*, P6234j).
- [5] H. Mayer, O. Isler, in 'Carotenoids', Eds. O. Isler, H. Gutmann und U. Solms, Birkhäuser, Basel-Stuttgart, 1971, S. 325–575, dort S. 379.
- [6] O. Isler, G. Brubacher, 'Vitamine I', Thieme, Stuttgart, 1982, S. 42ff.
- [7] H. C. Brown, N. Ravindran, S. Kulkarni, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2417.
- [8] H. C. Brown, N. Ravindran, S. Kulkarni, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 384.
- [9] a) R. Appel, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 863; b) R. Appel, M. Halstenberg, 'Organic Phosphorous Reagents in Organic Synthesis', Academic Press, New York, 1979, S. 378.
- [10] M. A. Battiste, J. M. Coxon, G. W. Simpson, P. J. Steel, A. J. Jones, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 3137.
- [11] a) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1973**, *85*, 877; *ibid. Int. Ed.* **1973**, *12*, 819; b) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 29; *ibid. Int. Ed.* **1984**, *23*, 1.
- [12] a) Y. Pocker, R. F. Buchholz, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 2075, 4033 und spätere Arbeiten von Y. Pocker; b) B. Föhlich, I. Herrscher, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 524; c) R. Braun, J. Sauer, *ibid.* **1986**, *119*, 1269.
- [13] B. Föhlich, D. Krimmer, E. Gehrlach, D. Käshammer, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 1585.
- [14] R. M. Coates, R. L. Sowerby, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 5386.
- [15] W. Blum, W. Richter, *J. Chromatogr.* **1977**, *132*, 249.
- [16] K. Grob, *J. Chromatogr.* **1978**, *151*, 311.