

Originalarbeiten · Full Papers

Einige ungewöhnliche Umsetzungen des
Dinatrium-2-oxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolats mit Biselektrophilen

Klaus Hartke und Frank Rauschen

Marburg, Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität

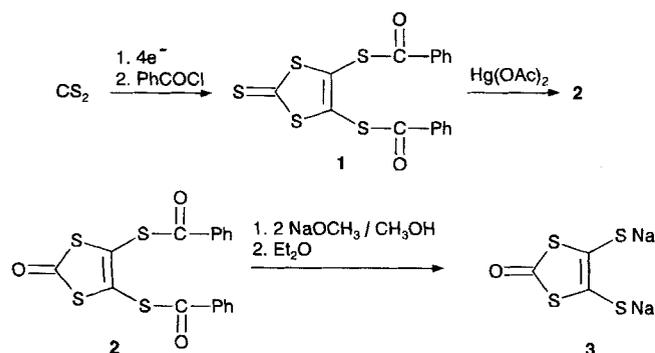
Eingegangen am 6. August 1996

Some Unusual Reactions of Disodium 2-Oxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolates with Biselectrophiles

Abstract. Reaction of disodium 2-oxo-1,3-dithiole-4,5-dithiolate (**3**) with dichloro-maleic anhydride (**4**), mucobromic acid (**7**) and its pseudoester **9** leads to the formation of the 1,3-dithiolo[4,5-*b*]-1,4-dithiins **6**, **8** and **10**. **3** condenses with *cis*-3,5-dibromo-cyclopentene (**15**) to yield the tricyclic

compounds **16** and **17**. **3** is silylated by trimethylsilyltriflate (**19**) to give the unstable bis(trimethylsilyl)-thioether **20** which reacts with aldehydes and ketones to furnish the 1,3-dithiolo[4,5-*d*]-1,3-dithiole-2-ones **22a–c**.

Das 4,5-Bis(benzoylthio)-1,3-dithiol-2-thion (**1**) entsteht aus Schwefelkohlenstoff durch chemische oder elektrochemische Reduktion und nachfolgende Benzoylierung. Entschwefelung von **2** mit Quecksilberacetat liefert das 4,5-Bis(benzoylthio)-1,3-dithiol-2-on (**2**) [1]. **1** und **2** sind stabile, lagerfähige Zwischenstufen auf dem Syntheseweg zu Tetrathiafulvalenen (TTF). Letztere sind Elektronendonatoren und bilden mit Elektronenakzeptoren Charge-Transfer-Komplexe mit elektrisch leitenden oder supraleitenden Eigenschaften. Daher ist die chemische Literatur auf diesem Gebiet in den letzten 20 Jahren explosionsartig angewachsen [2].



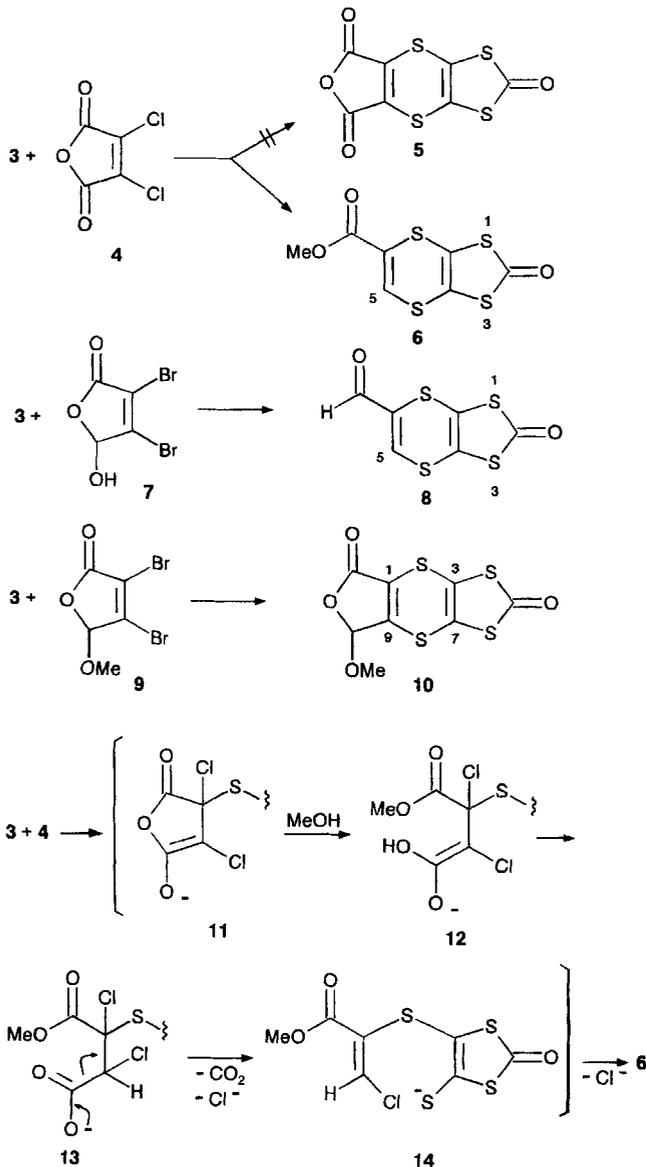
Schema 1

Durch Methanolyse von **2** mit Natriummethanolat erhält man das Dinatrium-2-oxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolat (**3**), das entweder *in situ* [1e] oder nach Isolierung als Reinsubstanz in Anlehnung an Lit. [3] durch Reaktion mit Elektrophilen verändert werden kann. Auf diese Weise sind zahlreiche Vorstufen zu Tetrathiafulvalenen hergestellt worden. Wir berichten nachstehend von einigen überraschend verlaufenden Umsetzungen von **3** mit Biselektrophilen.

Die Kondensation einer methanolischen Lösung von **3** mit Dichlormaleinsäureanhydrid (**4**) in siedendem Tetrahydrofuran liefert nicht das erwartete **5**, sondern den Methylester **6**. Analog entsteht mit Mucobromsäure **7** [4] der Aldehyd **8**. In beiden Fällen erfolgt die Kondensation unter Verlust eines Kohlenstoffs aus den Edukten **4** und **7**. Erst mit dem Pseudoester **9** der Mucobromsäure bildet sich das erwartete Produkt **10**.

Die Umsetzungen von **3** mit **4** und **7** verlaufen über verschiedene Zwischenstufen unter Ringöffnung und Decarboxylierung. Ein möglicher Reaktionsweg mit **4** soll durch die hypothetischen Zwischenstufen **11** bis **14** verdeutlicht werden. Analog läßt sich die Reaktion von **3** mit **7** formulieren.

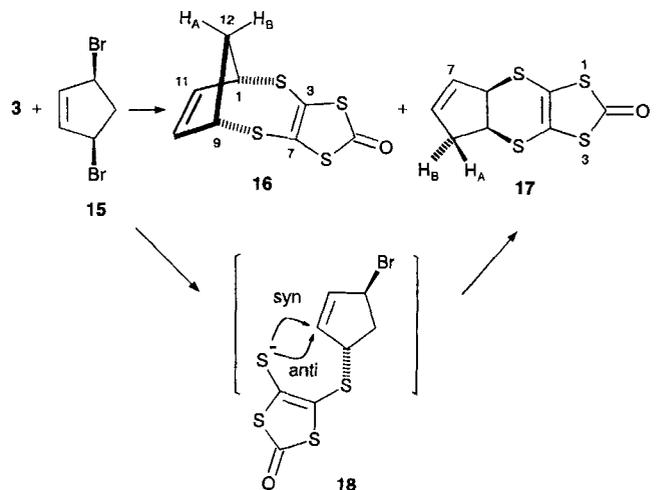
Das Dinatriumsalz **3** bildet mit *cis*-3,5-Dibromcyclopenten (**15**) [6] ein Isomerengemisch aus **16** und **17** im Verhältnis von ca. 3:2. Dieses Verhältnis ließ sich we-



Schema 2

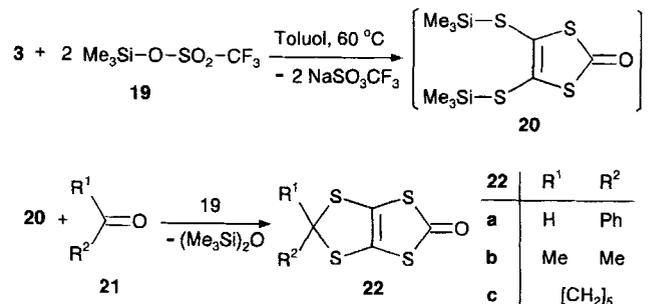
der durch eine Veränderung der Reaktionstemperatur ($-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ bis $+40\text{ }^{\circ}\text{C}$) und des Lösungsmittels (THF statt DMF) noch unter den Bedingungen der Phasen-Transfer-Katalyse (z.B. mit Aliquat[®] in Toluol/Wasser) beeinflussen. Das erwartete **16** entsteht in einer $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion, das unerwartete **17** in einer $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Reaktion. Die Ringverknüpfung in **17** kann aus sterischen Gründen nur *cis* sein. Bei $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Reaktionen erfolgt der Angriff des Nucleophils in der Regel von der *syn*-Seite [7]. Dies würde bei **17** zu einer thermodynamisch ungünstigeren *trans*-Anordnung von Cyclopenten- und Dithiin-Ring führen. In solchen Fällen sind bei guten Abgangsgruppen auch *anti*-Reaktionen beobachtet worden [8]. Daß in **17** beide fraglichen Ringe *cis* verknüpft sind, ließ sich zweifelsfrei durch zwei NOE-Differenzspektren

(Sättigung des Multipletts von 7a-H, Signalverstärkung bei 4a-H und umgekehrt) beweisen.



Schema 3

Die Reaktionsmöglichkeiten des Natriumsalzes **3** sollten sich durch Silylierung am Schwefel erheblich erweitern lassen. So sind beispielsweise Thioketale durch eine schonende Umsetzung von Silylthioethern mit Ketonen erhältlich [9]. Außerdem wäre ein Bissilylthioether stark lipophil und würde Reaktionen in apolaren Lösungsmitteln erlauben.



Schema 4

Die Umsetzung von **3** mit Dichlordimethylsilan führte zu keinem definierten Produkt. Die Silylierung am Schwefel unter Bildung des erwarteten Bis(trimethylsilyl)thioethers **20** gelingt hingegen mit Trifluormethansulfonsäuretrimethylsilylester (**19**, TMSOTf) bei ca. $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ in Toluol. Dabei fällt Natriumtrifluormethansulfonat als weißer Feststoff aus, der durch Filtration abgetrennt werden kann. Das in Lösung vorliegende **20** ließ sich jedoch nicht als Reinsubstanz isolieren. Nach schonender Entfernung des Toluols im Vakuum hinterbleibt ein öliger Rückstand, der laut ^1H NMR-Spektrum keine Trimethylsilylgruppen mehr enthält. Die Kugelrohrdestillation liefert ein hellgelbes Öl, das sich innerhalb kurzer Zeit zu einem dunkelroten Polymer zersetzt.

Daß **20** in Lösung wirklich vorliegt, läßt sich durch Umsetzung mit den Aldehyden und Ketonen **21a–c** eindeutig nachweisen. Dabei wurden die cyclischen Thioacetale und Thioketale **22a–c** in mäßigen Ausbeuten (25–43%) isoliert und analytisch eindeutig charakterisiert. Der zweite Reaktionsschritt erfordert den erneuten Zusatz einer katalytischen Menge TMSOTf (ca. 15%), andernfalls findet laut DC Überprüfung keine Kondensation mit der Carbonylverbindung **21** statt. Vermutlich wird die C=O-Gruppe durch Koordination mit dem Sili- cium aktiviert.

Wir danken dem Fonds der Chemie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Beschreibung der Versuche

NMR-Spektren (TMS als interner Standard, Probentemperatur 25 °C): Jeol JNM-FX 100 und Jeol JNM-GX 400. – Massenspektren (70 eV): Vacuum Generators 70/70. – Schmelzpunkte (unkorrigiert): Leitz Heiztischmikroskop HM-Lux.

Dinatrium-2-oxo-1,3-dithiol-4,5-dithiolat (**3**)

0,92 g (40 mmol) Natrium werden in 35 ml Methanol *p.a.* gelöst und unter Rühren und N₂-Begasung mit 7,81 g (20 mmol) fein gepulvertem 4,5-Bis(benzoyl-thio)-1,3-dithiol-2-on [1e] versetzt. Nach 30 min gießt man die klare Lösung langsam unter gutem Rühren in 750 ml trockenen Diethylether, filtriert das ausgefallene Pulver unter N₂-Schutzgas ab, wäscht den Niederschlag mit etwas Diethylether und trocknet ihn an der Ölpumpe: 4,53 g (100%) olivfarbenes Pulver, das beim Aufbewahren im Exsikkator (über Blaugel) unter Lichtausschluß und in einer Argonatmosphäre ca. 3 Wochen haltbar ist.

¹³C NMR (CD₃OD, 100 MHz): δ/ppm = 199,4 (C=O), 125,2 (C-4, -5).

Methyl-2-oxo-1,3-dithiolo[4,5-b]-1,4-dithiin-6-carboxylat (**6**)

Zu einer Lösung aus 334 mg (2 mmol) 2,3-Dichlormaleinsäureanhydrid (**4**) in 20 ml trockenem THF werden unter Inertbegasung 452 mg (2 mmol) **3** in 20 ml Methanol *p.a.* getropft. Anschließend wird 3 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird filtriert, das rote Filtrat i. Vak. eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Diethylether/*n*-Hexan (1:1) chromatographiert: 103 mg (39%) goldgelbe Nadeln vom *F.* 152 °C (Methanol). – ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 7,63 (s, 1H, 5-H), 3,89 (s, 3H, OCH₃). – ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ/ppm = 191,2 (C=O), 161,0 (COO-Me), 135,0 (C-5), 129,4 (C-6), 118,0, 116,1 (C-3a, -7a), 53,4 (OCH₃). – MS (EI, 70 eV, 70 °C): *m/z* (%) = 264 (75, M⁺), 238 (16), 236 (89), 160 (34), 101 (21), 89 (18), 76 (100).

C₇H₄O₃S₄ Ber. C 31,80 H 1,52 S 48,52
(264,3) Gef. C 31,63 H 1,60 S 48,07.

2-Oxo-1,3-dithiolo[4,5-b]-1,4-dithiin-6-carbaldehyd (**8**)

Eine Lösung aus 516 mg (2 mmol) Mucobromsäure (**7**) in 20 ml trockenem THF wird in einer N₂-Atmosphäre tropfenwei-

se mit 452 mg (2 mmol) **3** in 15 ml DMF *p.a.* versetzt. Nach 1,5-stdg. Rühren bei Raumtemp. gießt man den Ansatz in Diethylether und wäscht mit wässriger NaCl-Lösung. Die organische Phase wird getrocknet, eingeeengt und chromatographisch mit CH₂Cl₂ an Kieselgel gereinigt: 47 mg (10%) feine gelbe Nadeln vom *F.* 144 °C (Zers.) (Cyclohexan). – ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 9,53 (s, 1H, CHO), 7,47 (s, 1 H, 5-H). – ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ/ppm = 190,4 (C=O), 182,6 (CHO), 142,3 (C-6), 138,3 (C-5), 116,4, 114,7 (C-3a, -7a). – MS (EI, 70 eV, 120 °C): *m/z* (%) = 234 (55, M⁺), 206 (69), 130 (26), 101 (19), 88 (100).

C₆H₂O₂S₄ Ber. C 30,75 H 0,86 S 54,73
(234,3) Gef. C 30,76 H 0,80 S 54,81.

3,4-Dibrom-5-methoxy-2(5H)-furanon (**9**)

1,29 g (5.0 mmol) Mucobromsäure (**7**) werden in 20 ml Methanol *p.a.* gelöst, mit 0,63 ml (5.1 mmol) BF₃-Diethylether-Komplex versetzt und 2 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend gießt man die Reaktionslösung in CH₂Cl₂ und wäscht zweimal mit 5 proz. wässriger Na₂CO₃-Lösung. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Feststoff aus Diethylether umkristallisiert: 1,24 g (91%) weiße Kristalle vom *F.* 52 °C (Diethylether) ([5]: 48,5–49,5 °C). – ¹H NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ/ppm = 5,81 (s, 1H, 5-H), 3,59 (s, 3H, OCH₃). – ¹³C NMR (CDCl₃, 25 MHz): δ/ppm = 163,7 (C=O), 142,9 (C-4), 118,7 (C-3), 103,6 (C-5), 56,0 (OCH₃).

10-Methoxy-11-oxa-2,4,6,8-tetrathiatricyclo[7.3.0^{1.9.0}3.7]dodeca-1(9),3(7)-dien-5,12-dion (**10**)

Die Darstellung und Aufarbeitung erfolgt analog der Vorschrift **B** für **16** ausgehend von 452 mg (2 mmol) **3**, 884 mg (2 mmol) Aliquat[®] und 544 mg (2 mmol) 3,4-Dibrom-5-methoxy-2(5H)-furanon (**9**). Die Säulenchromatographie an Kieselgel mit CHCl₃ liefert 134 mg (23%) gelbes Pulver vom *F.* 159 °C. – ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 5,77 (s, 1H, CH), 3,61 (s, 3H, OCH₃). – ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ/ppm = 189,0 (C-5), 162,6 (C-12), 151,3 (C-9), 125,5 (C-1), 113,9, 111,1 (C-3, -7), 101,8 (C-10), 57,1 (OCH₃). – MS (EI, 70 eV, 110 °C): *m/z* (%) = 294 (19), 292 (100, M⁺), 266 (15), 264 (79), 120 (24), 100 (36).

C₈H₄O₄S₄ Ber. C 32,86 H 1,38 S 43,87
(292,4) Gef. C 32,38 H 1,19 S 43,85.

(1*SR*,9*RS*)-2,4,6,8-Tetrathia-tricyclo[7.2.1.0^{3.7}]dodeca-3(7),10-dien-5-on (**16**) und (4*aSR*,7*aRS*)-4*a*,7*a*-Dihydro-5H-cyclopenta[*b*]-1,3-dithiolo[4,5-*e*]-1,4-dithiin-2-on (**17**)

A: Zu einer Lösung von 904 mg (4 mmol) *cis*-3,5-Dibromcyclopenten (**15**) [6] in 20 ml DMF *p.a.* werden bei Raumtemp. unter Rühren und N₂-Begasung langsam 905 mg (4 mmol) **3** in 20 ml DMF *p.a.* getropft. Nach weiteren 3h fügt man 100 ml CH₂Cl₂ hinzu und schüttelt mehrmals mit wässriger NaCl-Lösung aus. Die organische Phase wird über Na₂SO₄ getrocknet, i. Vak. eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit Diethylether/*n*-Pentan (1:2) chromatographiert. Der ölige Rückstand der 1. Fraktion erstarrt beim Trocknen an der Ölpumpe und wird aus *n*-Hexan umkristallisiert: 202 mg (21%) **17**, gelblichweiße Plättchen vom *F.* 84

°C. Der feste Rückstand der 2. Fraktion wird aus Methanol umkristallisiert: 296 mg (30%) **16**, hellgelbe Kristalle vom *F.* 112–113°C.

B: 35 ml Toluol, 25 ml Wasser und 884 mg (2 mmol) Aliquat® werden unter starkem Rühren gemischt. Den gelösten Sauerstoff entfernt man durch 25-minütiges Einleiten von Stickstoff. Nach dem Zusatz von 452 mg (2 mmol) **3** wird bei fortgesetzter Inertbegasung auf 40–45°C erwärmt und eine Lösung aus 452 mg (2 mmol) *cis*-3,5-Dibromcyclopenten (**15**) [6] in 10 ml Toluol zugetropft. Dabei wird die hellgelbe wäßrige Phase farblos. Nach 2,5 h wird die organische Phase i. Vak. eingedampft, der Rückstand in wenig CH₂Cl₂ gelöst, über Kieselgel filtriert (Elutionsmittel CH₂Cl₂), das Filtrat nochmals eingedampft und der neue Rückstand an Kieselgel mit Diethylether/*n*-Pentan (1:2) chromatographiert: 142 mg (29%) **17** und 162 mg (33%) **16**.

16: ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 6,01 (d, 2H, 10-, 11-H, ³J_{10-, 11-H} = ³J_{11-, 9-H} = 1,6 Hz), 3,89 (dd, X₂-Teil von ABX₂-System, 2H, 1-, 9-H, ³J_{1-, 12-HA} = ³J_{9-, 12-HA} = 6,2 Hz), 3,06–3,00 (m, A-Teil von ABX₂-System, 1H, 12-H_A, ²J_{AB} = 13,3 Hz), 2,55 (*pseudo* d, B-Teil von ABX₂-System, 1H, 12-H_B). – ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ/ppm = 190,7 (C=O), 133,0 (C-10, -11), 124,1 (C-3, -7), 48,5 (C-1, -9), 46,5 (C-12). – MS (EI, 70 eV, 20 °C): *m/z* (%) = 246 (32, M⁺), 76 (21), 66 (100).

C₈H₆OS₄ Ber. C 39,00 H 2,45 S 52,06
(246,4) Gef. C 38,78 H 2,30 S 52,04.

17: ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 5,82–5,78 (m, A-Teil von AB-System, 1-, 7-H, ³J_{6-, 7-H} = 4,3 Hz), 5,62–5,58 (m, B-Teil von AB-System, 1-, 6-H), 4,79 (m, 1H, 7a-H), 4,42 (m, 1H, 4a-H), 3,00–2,91 (m, A-Teil von AB-System, 1H, 5-H_A, ²J_{AB} = 17,9 Hz), 2,71–2,64 (m, B-Teil von AB-System, 1H, 5-H_B). – ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ/ppm = 190,1 (C=O), 132,7 (C-7), 129,3 (C-6), 127,3, 127,1 (C-3a, -8a), 63,3 (C-7a), 53,0 (C-4a), 41,3 (CH₂). – MS (EI, 70 eV, 50 °C): *m/z* (%) = 246 (29, M⁺), 76 (28), 66 (100).

C₈H₆OS₄ Ber. C 39,00 H 2,45 S 52,06
(246,4) Gef. C 39,43 H 2,66 S 51,93.

5-Phenyl-1,3-dithiolo[4,5-*d*]-1,3-dithiol-2-on (**22a**)

452 mg (2 mmol) **3** werden unter N₂-Begasung in 15 ml trocknem Toluol suspendiert und bei starkem Rühren langsam mit 0,72 ml (4 mmol) Trimethylsilyltriflat versetzt. Der Ansatz wird anschließend für 2,5 h auf 60–65°C erwärmt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemp. wird das ausgefallene Natriumtriflat mit Hilfe einer Umkehrfritte abgetrennt. Unter Eiskühlung versetzt man das rötlich gefärbte Filtrat mit 0,054 ml (15 mol%) Trimethylsilyltriflat und tropft 0,20 ml (2 mmol) Benzaldehyd in 10 ml Toluol hinzu. Nach 2 h im Eisbad und 18 stdg. Rühren bei Raumtemp. wird i. Vak. eingedampft und der Rückstand an Kieselgel mit CH₂Cl₂/*n*-Hexan (3:1) chromatographiert: 233 mg (43%) hellgelbe Kristalle vom *F.* 99°C (*n*-Hexan). – ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 7,60–7,55 (m, 2H, 2⁻, 6⁻H), 7,41–7,35 (m, 3H, 3⁻, 4⁻, 5⁻H), 6,48 (s, 1H, 5-H). – ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ/ppm = 192,6 (C=O), 136,8 (C-1⁻), 129,6 (C-4⁻), 129,0, 127,4 (C-2⁻, -3⁻, -5⁻, -6⁻), 112,2 (C-3a, -6a), 59,9 (C-5). – MS (EI, 70 eV, 70 °C): *m/z* (%) = 270 (64, M⁺), 242 (33), 178 (38), 177 (20), 166 (66), 134 (38), 122 (38), 121 (100).

C₁₀H₆OS₄ Ber. C 44,42 H 2,24 S 47,43
(270,4) Gef. C 44,44 H 2,15 S 46,78.

5,5-Dimethyl-1,3-dithiolo[4,5-*d*]-1,3-dithiol-2-on (**22b**)

452 mg (2 mmol) **3**, 0,72 ml (4 mmol) Trimethylsilyltriflat, 0,15 ml (2 mmol) Aceton und 0,054 ml (15 mol%) Trimethylsilyltriflat werden analog **22a** umgesetzt. Chromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂/*n*-Hexan (1:1): 111 mg (25%) gelbe Kristalle vom *F.* 75–76°C (Methanol). – ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 1,98 (s, 6H, 2×CH₃). – ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ/ppm = 192,6 (C=O), 113,0 (C-3a, -6a), 70,6 (C-5), 30,8 (2×CH₃). – MS (EI, 70 eV, 20 °C): *m/z* (%) = 222 (13, M⁺), 88 (17), 86 (64), 84 (100).

C₆H₆OS₄ Ber. C 32,41 H 2,72 S 57,68
(222,2) Gef. C 32,52 H 2,76 S 57,63.

5,5-Pentamethylen-1,3-dithiolo[4,5-*d*]-1,3-dithiol-2-on (**22c**)

452 mg (2 mmol) **3**, 0,72 ml (4 mmol) Trimethylsilyltriflat, 0,21 ml (2 mmol) Cyclohexanon und 0,054 ml (15 mol%) Trimethylsilyltriflat werden analog **22a** umgesetzt. Chromatographie an Kieselgel mit CH₂Cl₂/*n*-Hexan (1:1): 168 mg (32%) gelblichweiße Kristallrosetten vom *F.* 72 °C (aus *n*-Hexan und Abkühlen auf –30 °C). – ¹H NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ/ppm = 2,29–2,28 (m, 4H, 2⁻, 6⁻H), 1,74–1,60 (m, 4H, 3⁻, 5⁻H), 1,56–1,48 (m, 2H, 4⁻H). – ¹³C NMR (CDCl₃, 100 MHz): δ/ppm = 192,8 (C=O), 112,8 (C-3a, -6a), 77,4 (C-5), 39,7 (C-2⁻, -6⁻), 24,8 (C-4⁻), 24,5 (C-3⁻, -5⁻). – MS (EI, 70 eV, 50 °C): *m/z* (%) = 262 (100, M⁺), 234 (54), 201 (63), 200 (40), 170 (43).

C₆H₁₀OS₄ Ber. C 41,18 H 3,84 S 48,87
(262,4) Gef. C 40,70 H 3,73 S 48,71.

Literatur

- [1] a) K. Hartke, H. Hoppe, Chem. Ber. **107** (1974) 3121; b) S. Wawzonek, S. M. Heilmann, J. Org. Chem. **39** (1974) 511; c) G. Steimecke, H.–J. Sieler, R. Kirmse, E. Hoyer, Phosphorus and Sulfur **7** (1979) 49; d) H. Poleschner, W. John, F. Hoppe, E. Fanghänel, S. Roth, J. Prakt. Chem. **325** (1983) 957; e) J. Köster, K. Hartke, Arch. Pharm. (Weinheim) **317** (1984) 995
- [2] Für ein umfassendes Sammelreferat vgl. G. Schukat, E. Fanghänel, Sulfur Reports **18** (1996) 1–294
- [3] K. S. Varma, A. Bury, N. J. Harris, A. E. Underhill, Synthesis **1987**, 837
- [4] Zum Gleichgewicht zwischen der cyclischen Halbace-talform und der offenkettigen Aldehydform von **7** vgl. Buu–Hoi, M. Dufour, P. Jacquignon, Bull. Soc. Chim. Fr. **1971**, 2999
- [5] Nach E. Besca, P. Papos, P. Winternitz, J. Chem. Soc. (C) **1969**, 728, ist der Pseudoester **9** aus **7** durch eine säurekatalysierte Veresterung in Methanol in 38proz. Ausb. erhältlich. Wir erzielten mit Bortrifluorid-Diethylether 91%.
- [6] a) W. G. Young, H. K. Hall, Jr., S. Winstein, J. Am. Chem. Soc. **78** (1956) 4338;

- b) A. Roedig in Houben–Weyl, Methoden der Org. Chem., Bd. V/4, S. 83, Thieme, Stuttgart 1960
- [7] a) G. Stork, A. F. Kreft, III, J. Am. Chem. Soc. **99** (1977) 3851 und 8373;
b) W. Kirmse, F. Scheidt, H.–J. Vater, J. Am. Chem. Soc. **100** (1978) 2935
- [8] W.–D. Stohrer, Angew. Chem. **95** (1983) 642; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **22** (1983) 613
- [9] a) D. A. Evans, K. G. Grimm, L. K. Truesdale, J. Am. Chem. Soc. **97** (1975) 3229;
b) D. A. Evans, L. K. Truesdale, K. G. Grimm, S. L. Nesbitt, J. Am. Chem. Soc. **99** (1977) 5009;

c) Sammelreferat: R. Noyori, S. Murata, M. Suzuki, Tetrahedron **23** (1981) 3899

Korrespondenzanschrift:
Prof. Dr. K. Hartke
Institut für Pharmazeutische Chemie
Universität Marburg
Marbacher Weg 6
D- 35032 Marburg/Lahn