

Zur Reaktion von 1,4-Pentadien-3-onen mit Malonestern*

Von

H.-H. Otto

Aus dem Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der
Universität, Marburg/Lahn, Bundesrepublik Deutschland

Mit 2 Abbildungen

(Eingegangen am 22. Juni 1972)

On the Reactions of 1,4-Pentadien-3-ones with Malonates

Diarylpentadienones (**1**) react easily with malonates (**2**) to give diesters of 2,6-diaryl-4-oxo-5-hexen-1,1-dicarboxylic acids (**3**) and of 2,6-diaryl-4-oxo-cyclohexane-1,1-dicarboxylic acids (**5**), resp. The steric behaviour of **3** and **5** is established by IR- and NMR-spectroscopy and the influence of some basic catalysts on the reaction products is discussed.

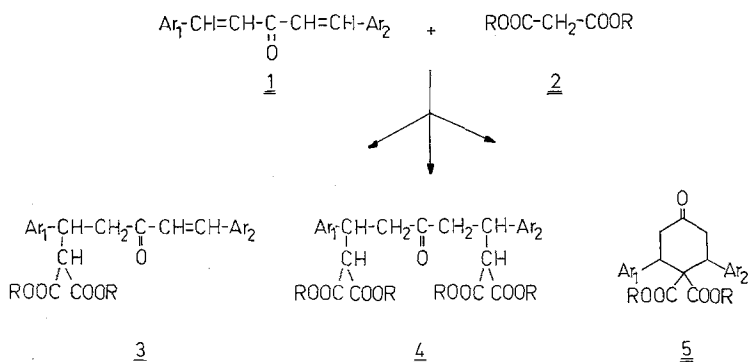
Diarylpentadienone (**1**) ergeben mit Malonester (**2**) entweder 2,6-Diaryl-4-oxo-5-hexen-1,1-dicarbonensäurediester (**3**) oder 2,6-Diaryl-4-oxo-cyclohexan-1,1-dicarbonensäurediester (**5**). Das sterische Verhalten von **3** und **5** wird durch IR- und NMR-Untersuchungen ermittelt sowie die sterischen Gesichtspunkte der Gesamtreaktion diskutiert. Weiter werden die Bedingungen zur Darstellung — besonders die Verwendbarkeit verschiedener basischer Katalysatoren — untersucht.

1,5-Diaryl-1,4-pentadien-3-one (**1**) lassen bei der Umsetzung mit Malonestern (**2**) nach *Michael* drei verschiedene Produkte, **3**, **4**, **5**, erwarten. Diese Reaktion wurde von *Borsche*¹ sowie *Kohler* und *Dewey*² erstmals durchgeführt, jedoch konnten dabei über die sterischen Verhältnisse sowohl der Reaktion als auch der entstehenden Produkte keine Aussagen gemacht werden. Im Rahmen von Untersuchungen über die Reaktionsmöglichkeiten von 1,4-Pentadien-3-onen wurden daher die von *Kohler* und *Dewey* erhaltenen und einige noch nicht beschriebene Produkte gleichen Typs in bezug auf ihren räumlichen Bau sowie die Bedingungen für die gegenseitige Überführung untersucht. Hierüber soll im folgenden berichtet werden.

* Auszugsweise vorgetragen anlässlich der 75-Jahr-Feier des VöCh, Wien, 17. bis 20. Mai 1972.

Darstellung der Verbindungen

*Borsche*¹ und *Kohler*² vermuteten einen Zusammenhang zwischen der Struktur der Endprodukte und der bei der Reaktion verwendeten Base (Piperidin oder Alkoholat). Dieser scheint jedoch nicht zu bestehen, vielmehr sind die Reaktionsprodukte abhängig von Reaktionsdauer und Temperatur, was auf Grund der Reversibilität der *Michael*-Reaktion auch nicht anders zu erwarten ist³. Allgemein erhält man bei Raumtemp. und kurzen Reaktionszeiten die offenkettigen Monoadditionsprodukte **3**, während bei längerer Zeit und höheren Temperaturen (Kochen unter Rückfluß) die Cyclohexanonderivate **5** entstehen, die auch aus den



isolierten **3** durch Behandeln mit OH^- oder Alkoholat zugänglich sind. **2**: 1-Additionsprodukte (**4**) sind nur in geringen Ausbeuten bei einem großen Überschuß von Malonester zu erhalten. Sie zerfallen bei Anwesenheit von Spuren einer Base schnell in **3** und Malonester². Verwendet man als Katalysator einen stark basischen Anionenaustauscher⁴, so erhält man auch bei höheren Temperaturen in einigen Fällen die offenkettigen Produkte **3**. Da diese hierbei in nahezu 100proz. Ausbeute anfallen, scheint damit eine Methode gefunden zu sein, die sonst nur unter bestimmten Vorsichtsmaßnahmen erhältlichen Verbindungen **3** zu gewinnen. In Tab. 1 sind die dargestellten Verbindungen **3** und **5** zusammengefaßt, wobei einige aus 1,7-Diaryl-1,4,6-heptatrien-3-onen erhaltene Produkte mit berücksichtigt wurden, da sie sich analog verhalten.

Spektroskopische Untersuchungen

Für α,β -ungesättigte Ketone der Struktur **3** sind mindestens zwei Konformationen, *s-trans* (**3 A**) und *s-cis* (oder nicht *s-trans*)^{5a} (**3 B**) zu diskutieren. Untersuchungen an anderen α,β -ungesättigten Ketonen mit teilweise fixierten Konformationen zeigen, daß eine Unterscheidung der

Tabelle 1. 2,6-Diaryl-4-oxo-5-hexen-1,1-dicarbonsäurediester (3) und 2,6-Diaryl-4-oxo-cyclohexan-1,1-dicarbonsäurediester (5)

Nr.	Ar ₁	Ar ₂	R	Schmp., °C	Ausb., %	Methode**	Lit.
3 a	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	CH ₃ -	107—108, <i>M</i>	60, 70, 99	<i>A, B, C</i>	2
3 b	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	73—74, <i>A</i>	70, 68	<i>A, B</i>	1
3 c	C ₆ H ₅ -CH=CH-	C ₆ H ₅ -	CH ₃ -	104—105, <i>M</i>	76	<i>B</i>	2
5 a	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	CH ₃ -	135—136, <i>M</i>	62, 98	<i>D, E</i>	2
5 b	C ₆ H ₅ -	C ₆ H ₅ -	C ₂ H ₅ -	83—84, <i>A</i>	92, 98	<i>C, D, E</i>	—
5 c	C ₆ H ₅ -CH=CH-	C ₆ H ₅ -	CH ₃ -	155—157, <i>Ac</i>	95	<i>E</i>	2
5 d	p-CH ₃ O—C ₆ H ₄ -	p-CH ₃ O—C ₆ H ₄ -	CH ₃ -	196—197, <i>E</i>	81	<i>D</i>	2
5 e	p-Cl—C ₆ H ₄ -	p-Cl—C ₆ H ₄ -	CH ₃ -	159—161, <i>M</i>	80	<i>D</i>	—
5 f	p-CH ₃ O—C ₆ H ₄ -	p-CH ₃ O—C ₆ H ₄ -	C ₂ H ₅ -	129—130, <i>A</i>	84	<i>D</i>	—
5 g	C ₆ H ₅ -CH=CH-	p-CH ₃ O—C ₆ H ₄ -	CH ₃ -	171—172, <i>Ac</i>	76	<i>D</i>	2

* Umkristallisiert aus: (*A*) = Äthanol, (*Ac*) = Aceton, (*E*) = Eisessig, (*M*) = Methanol.

** Siehe Exper. Teil.

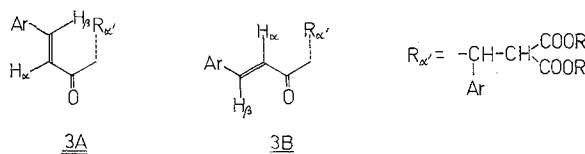
beiden Konformeren IR-spektroskopisch möglich ist⁶⁻⁸. So findet sich die Carbonylabsorption der *s-cis*-Form im allgemeinen bei höheren Wellenzahlen als die der *s-trans*-Konformation. Dadurch ergibt sich für die *s-trans*-Form eine geringere Differenz zwischen Carbonyl- und Doppelbindungsabsorption als für die *s-cis*-Form. Andererseits ist das Intensitätsverhältnis $I_{C=O}/I_{C=C}$ für die *s-trans*-Konformation wesentlich größer als für die *s-cis*-Form. Wie aus Tab. 2 hervorgeht, findet man bei **3** in fast allen Fällen 2 Carbonylbanden, von denen die höhere Wellenzahl der *s-cis*-Konformation zugeordnet wird. In Übereinstimmung damit sind die $I_{C=O}/I_{C=C}$ -Werte (Tab. 2) für diese Bande wesentlich kleiner als die entsprechenden Werte der *s-trans*-Bande. Aus dem Intensitätsverhältnis

Tabelle 2. IR-Spektren der 2,6-Diaryl-4-oxo-5-hexen-1,1-dicarbonsäurediester (**3**)

Nr.	$\nu_{C=O}$	$\nu_{C=C}$	$\nu_{C=O}-\nu_{C=C}$	$I_{C=O}/I_{C=C}$	$I_{C=O}/I_{C=O}$	ν_{Ester}
3a ^b	—, 1656	1627	—, 29	— 5,5 (6,1)		1747, 1728
^c	1689, 1658	1613	76, 45	0,42; 0,8	0,54	(1751) ^a , 1732
3b ^b	1691, 1658	1625	66, 33	0,43; 5,7	0,08	1747, (1730) ^a
3c ^b	1688, 1659	1622	66, 37	0,3 ; 2,0	0,15	1747, 1728

^a Schulter, ^b KBr, ^c CHCl₃.

der *s-trans*- zur *s-cis*-Bande (siehe Tab. 2) kann der Schluß gezogen werden, daß in dem bestehenden Gleichgewicht **3A** \rightleftharpoons **3B** die *s-trans*-Konformation **3A** überwiegt, wobei in Lösung der nicht *s-trans*-Anteil (*s-cis*) höher als im festen Zustand ist.



Bestätigt wird dies durch NMR-Messungen in *d*₆-Benzol und CDCl₃. Durch die von der Konformation abhängige „Komplexbildung“ α,β -ungesättigter Ketone mit Benzol treten gegenüber CDCl₃ charakteristische Verschiebungen der Resonanzsignale auf^{9, 10}, wobei besonders die Verschiebung des zur Carbonylgruppe β -ständigen olefinischen Protons zur Konformationsbestimmung herangezogen werden kann. Dieses zeigt in der *s-trans*-Konformation eine positive Verschiebung, die in der Regel kleiner als 0,1 ppm ist, während die *s-cis*-Konformation zu negativer Verschiebung mit Absolutbeträgen von über 0,1 ppm führt¹¹. Wie aus

Tabelle 3. NMR-Spektren der 2,6-Diaryl-4-oxo-5-hexen-1,1-dicarbonensäurediester (3) in d_6 -Benzol (a) und Deuteriochloroform (b). Alle Werte in τ gegen TMS

Nr.	H_z		H_β		$\Delta\beta$	—CH ₂ —		Ar ₁		Ar ₂		Ester	
	a	b	a	b		a	b	a	b	a	b	a	b
3a	3,37	3,25	2,43	2,35	0,08	6,87	6,76	2,80	2,63	Multipl.	2,51	6,79	6,47
3b	3,48	3,32	2,58	2,52	0,06	6,86	6,78			2,9 m	2,6 m	6,56	6,22
3c	3,51	3,11	2,69	2,52	0,17	6,86	6,81			2,8 m	2,6 m		

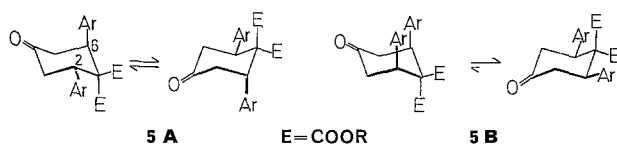
Tabelle 4. NMR-Daten der Cyclohexanon-Derivate 5. Alle Werte in τ (ppm) gegen TMS; Lösungsmittel CDCl₃; Kopplungskonstanten in Hz

Nr.	$H_{3,5}^{ax}$	$H_{3,5}^{eq}$	$H_{2,6}$	$J_{gem.}$	J_{ax}	J_{eq}	$J_{ax} + J_{eq}$	R	Ar_1/Ar_2
5a	6,9	7,1	5,59 q	13,5	9	7	15,8	6,68 s	2,69 s
5b	6,82	7,18	5,60 q	16,8	9,8	6,0	15,8	1,34 t $J = 7, J' = 7$ $J' = 11$	2,78 s
5c			5,88 t		6,0		12,0	6,56 s	2,75 s
5d			5,62 t		8,0		16,0	6,56 s	2,80 m
5e			5,67 q \rightarrow t		7,8		15,6	6,58 s	2,89, 3,11 AB, $J = 9$ CH ₃ O 6,18 s
5f			5,70 t		8,0		16,0	0,50 t $J = 7, J' = 7$ $J' = 11$	2,65, 2,83 AB, $J = 8,5$ 2,83, 3,11 AB, $J = 9$ CH ₃ O 6,18 s
5g			5,85 t		6,5		13,0	6,45 s	2,83, 3,07 AB, $J = 9$ 2,60 s CH ₃ O 6,20 s

* Siehe Text.

Tab. 3 ersichtlich, liegen die Verschiebungswerte $\Delta\beta$ in allen Fällen um 0,1 ppm und sind positiv, was ebenfalls als Bestätigung für das bevorzugte Vorliegen von **3** in der *s-trans*-Konformation **3 A** angesehen werden kann. Diese Bevorzugung ist insofern zunächst überraschend, als man zum einen erwarten sollte, daß auf Grund des großen Restes an der Carbonylgruppe und der dadurch bedingten größeren Wechselwirkung mit dem *trans*-ständigen β -Proton diese Form sterisch ungünstiger sein sollte, und zum anderen ausführliche Untersuchungen an den 1,5-Diaryl-1,4-pentadien-3-onen (**1**) zeigen, daß in diesen eindeutig die *s-cis/s-cis*-Konformation überwiegt, ja teilweise als einzige nachweisbar ist¹². *Dreiding*- und *Stuart—Briegleb*-Modelle von **3** zeigen jedoch, daß in der *s-cis*-Form durch Wechselwirkung des Restes an der Carbonylgruppe mit dem α -ständigen Proton die Koplanarität zwischen der Carbonyl- und der Styrylgruppe gestört wird, was die Bevorzugung der *s-trans*-Form verständlich macht, zumal in β -Stellung nur ein (relativ kleines) H-Atom ist. Befindet sich dort jedoch ein größerer Substituent (Methylgruppe), so führt das zur Bevorzugung der *s-cis*-Konformation¹²; dies konnte u. a. *Baldwin*¹³ auch beim Mesityloxid eindeutig zeigen.

Für die Cyclohexanone (**5**) sind mindestens zwei Strukturen zu diskutieren, und zwar **5 A** mit 2,6-*trans*-ständigen Arylresten sowie **5 B** mit entsprechender *cis*-Anordnung. Dabei kann die diaxiale 2,6-*cis*-Form



wegen der ungünstigen diaxialen Stellung der Arylreste von vornherein ausgeschlossen werden; weiterhin sollte **5 B** (2,6-diäquatorial) das thermodynamisch stabilere Produkt sein, so daß **5 A** — wenn überhaupt — in einer kinetisch kontrollierten Reaktion entstehen sollte und unter geeigneten Bedingungen in **5 B** überführbar sein muß. Während bei den entsprechenden Umsetzungen der Cyanessigester die **5 A** analogen Produkte gebildet werden und in die **5 B** entsprechenden Verbindungen überführbar sind¹⁴, lassen sich bei den hier behandelten Reaktionen nur **5 B**, also die thermodynamisch stabileren Produkte mit 2,6-*cis*-ständigen Arylresten isolieren; sie ließen sich bisher nicht in die Isomeren **5 A** überführen.

Ihre Struktur konnte mit Hilfe der NMR-Spektren genauer untersucht werden. Die gefundenen Daten sind in Tab. 4 zusammengefaßt.

Daraus ergibt sich folgendes: Alle Verbindungen, ausgenommen **5 c** und **5 g**, zeigen für die beiden Arylreste ein scharfes Signal bzw. bei

p-Substitution ein einheitliches *AB*-System, d. h. beide Arylreste befinden sich in magnetisch äquivalenten Positionen, wie es für 2,6-*cis*-ständige Reste gefordert wird. Weiter ist in keiner Verbindung, außer

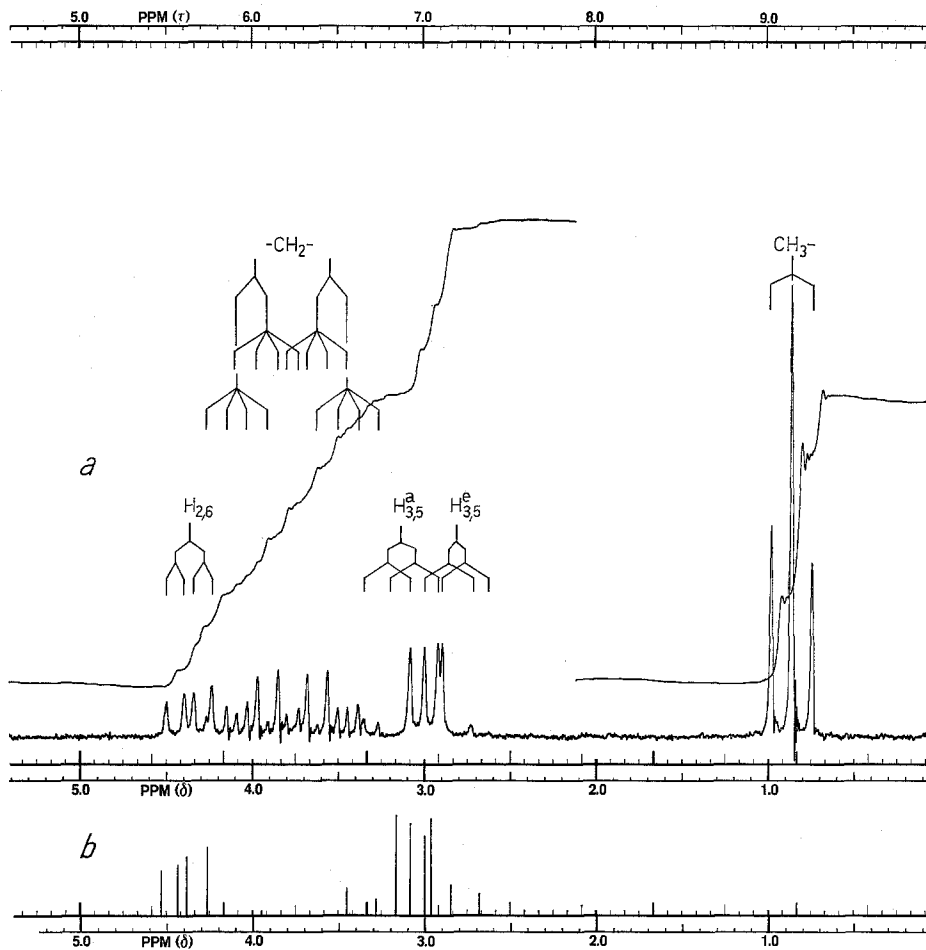


Abb. 1. a) NMR-Spektrum von 2,6-Diphenyl-4-oxo-cyclohexan-1,1-dicarbonsäurediäthylester (**5 b**) in CDCl_3 ; b) berechnetes *ABX*-System

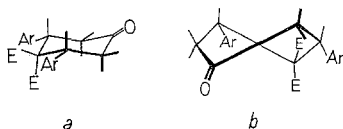
5 c und **5 g**, ein Unterschied zwischen axialer und äquatorialer Estergruppe bis -115°C festzustellen, d. h. auch diese Gruppen sind magnetisch äquivalent. Während für die Methylgruppen in den Estern **5 a**, **d**, **e** ein scharfes Signal auftritt, zeigen die Äthylester **5 b** und **5 f** für

die CH_3 -Gruppe ein Triplett ($J = 7 \text{ Hz}$), für die Ester-Methylengruppen jedoch vier Quadrupletts ($J = 7 \text{ Hz}$), deren Mittelpunkte ein AB -System mit $J \sim 11 \text{ Hz}$ bilden (Abb. 1 a).

Wie Betrachtungen an Modellen zeigen, erscheint es sinnvoll, als Erklärung dafür eine Rotationsbehinderung der Ester-Methylengruppen durch die Phenylreste anzunehmen, wodurch die beiden Protonen nicht mehr äquivalent sind, so daß sie ein AB -Spektrum ergeben. Die Kopplungskonstante $J_{\text{gem}} \sim 11 \text{ Hz}$ liegt in der für geminale Kopplungen typischen Größenordnung. Die Verbindungen **5 c** und **5 g** besitzen dagegen, wie erwartet, wegen der Styrylgruppe in 3-Stellung nichtäquivalente Arylreste und Estergruppen.

Die Gestalt des Cyclohexanonringes läßt sich aus den Resonanzen der Protonen in 2,6- und 3,5-Stellung ermitteln. Bis auf **5 c** und **5 g** sollten in allen Verbindungen die Positionen 2 und 6 sowie 3 und 5 identisch sein. Beim Vorliegen der Sesselkonformation müßte daher ein ABX -Spektrum ($3,5 = AB/2,6 = X$) für 6 H auftreten. Bei den in den Arylresten nichtsubstituierten Verbindungen **5 a** und **5 b** ist das tatsächlich der Fall, jedoch enthält die geminale Kopplungskonstante mit $J = -16,8 \text{ Hz}$ (**5 b**) einen π -Beitrag¹⁵ von etwa -5 Hz , woraus geschlossen werden kann, daß sich beide Methylene protonen auf der gleichen Seite des π -Orbitals befinden¹⁶. Der Winkel zwischen den Protonen in 3- bzw. 5-Stellung und dem π -Orbital der Carbonylgruppe ist etwa 30° , was in guter Übereinstimmung steht mit dem aus der Kopplungskonstanten $J_{\text{eq}} = 6,0 \text{ Hz}$ nach *Karplus*¹⁶ erhaltenen Wert von $30,7^\circ$. Die Berechnung¹⁹ des ABX -Spektrums (Abb. 1 b) bestätigt die Zuordnungen. Diese Ergebnisse erlauben den Schluß, daß die beiden Verbindungen **5 a** und **5 b** in einer stark abgeflachten Sessel- bzw. noch nicht ganz erreichten Twistkonformation, **a**, vorliegen.

Die NMR-Spektren der übrigen Verbindungen **5** sind wesentlich einfacher (z. B. Abb. 2 a). In ihnen ist aus dem ABX -System ein A_2X -System geworden, d. h. die geminalen Protonen in 3- und 5-Stellung sind völlig äquivalent, wodurch $J_{AX} = J_{BX} \sim 8 \text{ Hz}$ wird und der X -Teil in ein Triplett übergeht. Da weiter $\delta_{AB\nu_0}$ etwa 0 ist, erscheint der AB -Teil



des ursprünglichen ABX -Systems als Dublett¹⁷. Eine Berechnung des Spektrums¹⁸ (Abb. 2 b) bestätigt auch hier die Zuordnung.

Die Spektren der vinylogen Verbindungen **5 c** und **5 g** sind entsprechend, jedoch zeigt das X-Triplett, wie erwartet, nur 1 Proton. Der

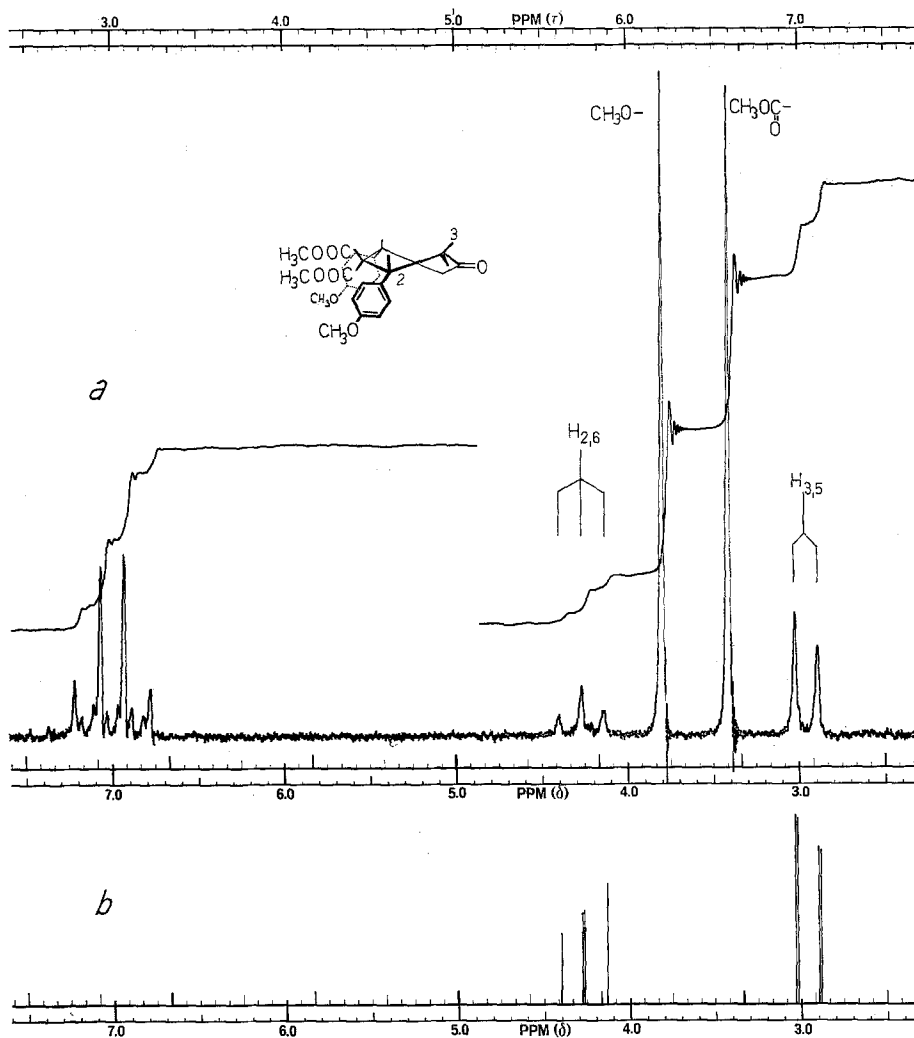
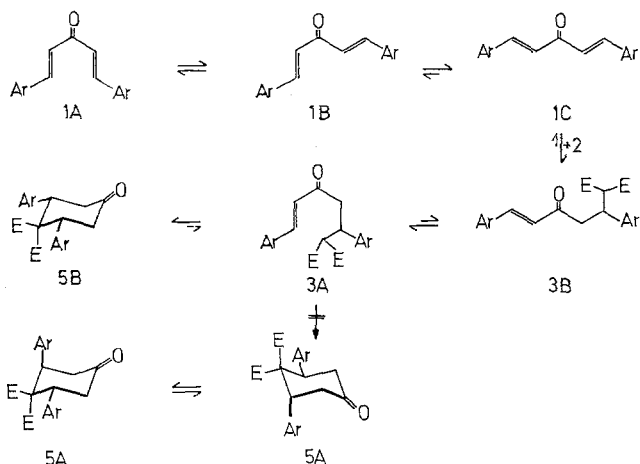


Abb. 2. a) NMR-Spektrum von 2,6-Di(p-methoxyphenyl)-4-oxo-cyclohexan-1,1-dicarbonsäuredimethylester (**5 d**) in CDCl_3 ; b) berechnet

A_2 -Teil ist nicht zu identifizieren, da ihm ein Teil des komplexen 5-Protonensystems $-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ überlagert ist. Diese Ergebnisse zeigen, daß die Verbindungen in einer abgeflachten Form, **b**, vorliegen.

Diskussion und Zusammenfassung

Bei der Reaktion von **1**, für das im Grundzustand das Gleichgewicht weitgehend auf der Seite **1 C** liegt, mit Malonestern (**2**) entstehen zunächst unabhängig von der verwendeten Base die offenkettigen Additionsprodukte **3**. Diese liegen als Konformerengleichgewichte **3 A** \rightleftharpoons **3 B** vor, wobei die Lage des Gleichgewichtes im Grundzustand durch die Substituenten an der Doppelbindung bestimmt wird. In den untersuchten Beispielen liegt dieses Gleichgewicht weitgehend auf der Seite der *s-trans*-Form **3 A**. Bei erneuter Behandlung mit Base geht **3** in einer



thermodynamisch kontrollierten Reaktion in die Cyclohexanonderivate **5** über, wobei als sterische Voraussetzung die *s-trans*-Konformation **3 A** anzusehen ist. Diese sollte im Übergangszustand bei der Reaktion **3** \rightarrow **5** eine geringere freie Aktivierungsenthalpie ermöglichen als die *s-cis*-Form, wodurch sich kein Widerspruch zu dem Prinzip von *Curtin* und *Hammett*^{5b} ergibt. Daß die *s-trans*-Form auch im Grundzustand überwiegt, läßt sich damit erklären, daß sowohl die Population des Grundzustandes als auch die freie Aktivierungsenthalpie des Übergangszustandes u. a. durch sterische Faktoren bestimmt wird. Die Cyclohexanone **5** liegen nur in der stabileren 2,6-*cis*-Form **5 B** vor, teilweise mit stark abgeflachter Sesselkonformation des Ringes, teilweise in der Twistform. Kinetisch kontrollierte 2,6-*trans*-Produkte **5 A**, die bei entsprechenden Reaktionen der Cyanessigester auftreten¹⁴, sind in keinem Falle nachweisbar.

Herrn Prof. Dr. *S. Ebel* und Herrn Dr. *H.-P. Meyer* danke ich für die Berechnung der Spektren.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte sind mit einem *Linström*-Block bestimmt und nicht korrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit den Geräten Perkin Elmer 237 und 257 als KBr-Preßlinge oder in 5proz. Lösung in Chloroform-Uvasol Merck. Die NMR-Spektren wurden mit den Geräten Varian T 60 und Varian A 60 D in CDCl_3 und d_6 -Benzol mit *TMS* als innerem Standard aufgenommen.

Methode A^{1, 2}

0,01 Mol **1** und 0,01 Mol **2** werden in Methanol oder Äthanol mit 5 ml Piperidin versetzt und bis zur Lösung von **1** bei *RT* (= Raumtemperatur) gerührt oder kurz erwärmt. Nach kurzer Zeit erstarrt der Kolbeninhalt. Das Produkt wird abgesaugt und unter Zusatz von einigen Tropfen Eisessig umkristallisiert.

Methode B

Wie A, jedoch mit 5 ml 5proz. NaOR-Lösung oder 3 ml 10proz. NaOH-Lösung bei *RT*.

Methode C

0,01 Mol **1** und 0,012 Mol **2** werden in der eben nötigen Menge trockenem Benzol bei *RT* gelöst. Dann gibt man 2 g stark bas. Ionenaustauscher⁴ dazu und kocht 3–6 Stdn. unter Rückfluß. Der Ionenaustauscher wird heiß abfiltriert, das Benzol im Vak. abgezogen und der Rückstand umkristallisiert.

Statt Benzol kann auch Alkohol verwendet werden. Dabei löst man **1** unter Erwärmen, fügt **2** und den Ionenaustauscher hinzu und läßt unter Rühren abkühlen. Nach Entfernung des Ionenaustauschers kristallisieren die Produkte im Kühlschrank aus.

Methode D³

Wie B mit OR^- , jedoch Kochen unter Rückfluß 10–120 Min. Beim Erkalten, teilweise schon während des Kochens, kristallisieren die Produkte aus.

Methode E (Umwandlung von **3** in **5**)

0,01 Mol **3** werden in Alkohol bei *RT* mit 3 ml 10proz. NaOH versetzt und gerührt. Dabei geht **3** in Lösung und **5** beginnt auszukristallisieren. Nach 2 Stdn. ist die Reaktion im allgemeinen beendet.

Literatur

- ¹ W. Borsche, Ann. Chem. **375**, 145 (1910).
- ² E. P. Kohler und C. S. Dewey, J. Amer. Chem. Soc. **46**, 1267 (1924).
- ³ E. D. Bergmann, D. Ginsberg und R. Pappo, in: Org. React. **10** (Hrsg. R. Adams), S. 179 ff. (1959).
- ⁴ Z. B. Ionenaustauscher III Merck 4767.
- ⁵ E. L. Eliel, Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen, Weinheim 1966, a) S. 397, b) S. 176.

- ⁶ *E. A. Braude* und *C. J. Timmons*, *J. Chem. Soc.* **1955**, 3766.
- ⁷ *D. H. R. Barton* und *C. R. Narayanan*, *J. Chem. Soc.* **1958**, 963.
- ⁸ *W. F. Winecoff* und *D. W. Boykin, Jr.*, *J. org. Chem.* **37**, 674 (1972).
- ⁹ *D. D. Faulk* und *A. Fry*, *J. org. Chem.* **35**, 364 (1970).
- ¹⁰ *D. H. Williams* und *N. S. Bhacca*, *Tetrahedron* **21**, 2021 (1965).
- ¹¹ *C. J. Timmons*, *Chem. Comm.* **1965**, 576.
- ¹² Unveröffentlichte Versuche.
- ¹³ *I. E. Baldwin*, *J. org. Chem.* **30**, 2423 (1965).
- ¹⁴ *H.-H. Otto*, *Arch. Pharmaz.* **305**, 913 (1972).
- ¹⁵ *M. Barfield* und *D. M. Grant*, *J. Amer. Chem. Soc.* **85**, 1899 (1963).
- ¹⁶ *D. H. Williams* und *J. Fleming*, *Spektroskopische Methoden*, Thieme, Stuttgart 1968, S. 117f.
- ¹⁷ *F. A. Boovey*, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*, Academic Press, N. Y. 1969, S. 99f.
- ¹⁸ *H. Suhr*, *Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie*, Springer, Berlin 1965, S. 58.
- ¹⁹ *A. A. Bothner-By* und *S. Castellano*, „FREQUINT IV“, Mellon Institute, Pittsburgh, Pennsylvania.