

Neuartige synthetische Aspekte der Phosphonat-Phosphat-Umlagerung, 2. Mitt.¹:

Synthese von Enolphosphaten
aus 1-Oxoalkanphosphonaten und Schwefelyliden

Friedrich Hammerschmidt und Erich Zbiral*

Institut für Organische Chemie, Universität Wien,
A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 9. April 1980, Angenommen 21. April 1980)

*Novel Synthetic Aspects of the Phosphonate-Phosphate-Rearrangement, II.
Synthesis of Enolphosphates from 1-Oxoalkanphosphonates and Sulfur-Ylides*

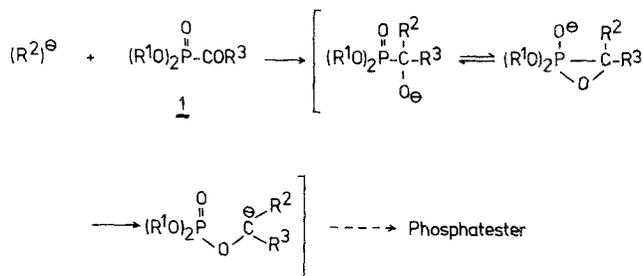
Acylphosphonates **1** react with Sulfur-ylides **2** to give enolphosphates **3** and phosphonophosphates **4**. The product ratio of **3** and **4** is determined by the substituent R^3 . If R^3 is not electronwithdrawing the phosphonophosphate **4** is the sole reaction product.

(Keywords: Acylphosphonates, behaviour towards S-ylides; Rearrangement of α -hydroxyphosphonates)

Einleitung

Acylphosphonate stellen Strukturen dar, welche durch verschiedenartigste Nucleophile² am Carbonylzentrum in 1-Hydroxyalkanphosphonsäureester umgewandelt werden können, die in Abhängigkeit von den Resten R^2 und R^3 mehr oder weniger leicht zu Phosphateestern isomerisieren³ (Schema 1).

Schema 1

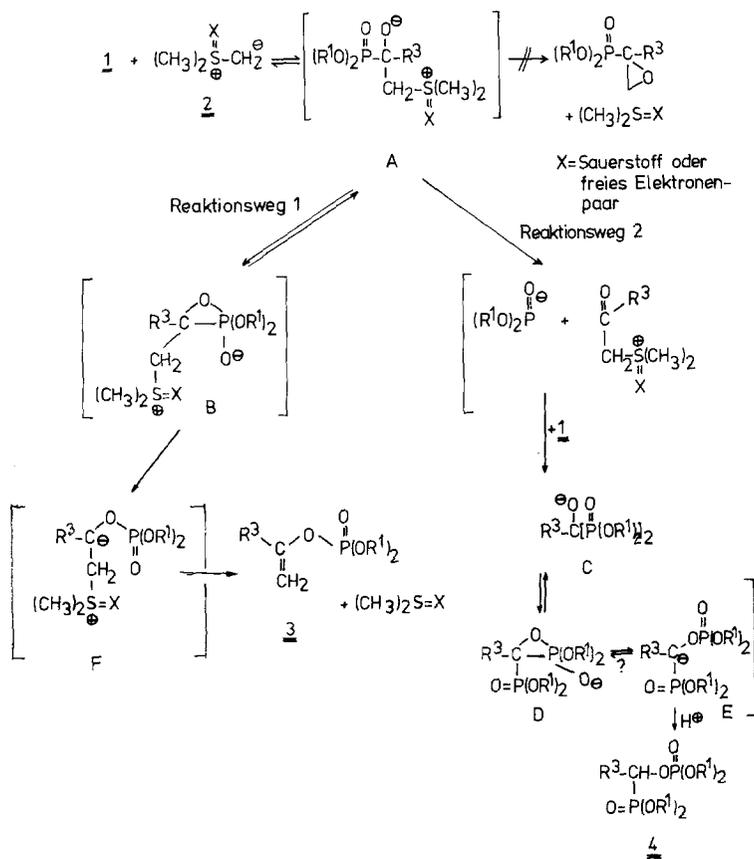


In einer anderen Arbeit haben wir mit diesem Reaktionsprinzip einen neuartigen Zugang zu Allenylphosphaten¹ erschlossen. In der vorliegenden Arbeit haben wir uns mit dem Verhalten von Acylphosphonaten **1** gegenüber Schwefelyliden⁴ **2** als Nucleophilen auseinandergesetzt (Schema 2). An Stelle der ursprünglich ins Auge gefaßten Möglichkeit des Aufbaus von Phosphonomycin bzw. dessen Analoga mit Hilfe von **2** konnten wir auch hier feststellen, daß die Phosphonat-Phosphat-Umlagerung³ das Reaktionsgeschehen bestimmt.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung des Dimethylsulfoxoniummethylids ($X = O$) mit 1-Oxophenylmethan-phosphonsäurediethylester **1 a** erhielten wir das Enolphosphat **3 a** und das Phosphonophosphat **4 a**.

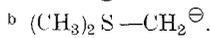
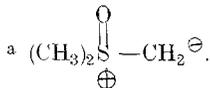
Schema 2



Durch Angriff des Ylids am Carbonyl-C-Atom kann sich zunächst das Oxidophosphonat **A** bilden, dem für die weitere Umwandlung zwei Reaktionswege offenstehen. Auf dem Weg 1 bildet sich, vermutlich über eine Zwischenstufe **B** mit pentakoordiniertem Phosphor⁵, unter Eliminierung von Dimethylsulfoxid das Enolphosphat⁶ **3**. In einer Konkurrenzreaktion (Weg 2) kann aber auch die Ausstoßung eines Dialkylphosphitanions aus **A** erfolgen. Dieses reagiert nun mit noch vorhandenem **1** zur 1-Oxidoalkandiphosphonat-Zwischenstufe **C**, die sich im Zuge einer darauffolgenden Phosphonat-Phosphat-Umlagerung über die Spezies **D** und **E** nach Protonierung zum Phosphonophosphat **4** umgruppiert. Dieses Reaktionsschema wird durch die weiter unten besprochene, unabhängige Synthese des Zwischenprodukts **A** und dessen Umlagerung zu **3** unterstützt. In der Tabelle 1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

Tabelle 1

Edukte			Produkte		
1	2	R^1, R^3	Molverh. (3 : 4)	Ausb. 3 (%)	Ausb. 4 (%)
a	a ^a	C_2H_5, C_6H_5	49:51	16,4	31,6
a	b ^b	C_2H_5, C_6H_5	39:61	26,5	42
b	a	$C_2H_5, 4-CH_3-C_6H_4-$	55:45	16,3	30,4
c	a	$CH_3, 2-Cl-C_6H_4-$		81,5	
d	a	$CH_3, 3-Cl-C_6H_4-$		30,5	c
e	a	$CH_3, 4-Cl-C_6H_4-$		26,7	c
f	a	C_2H_5, CH_3			50,3



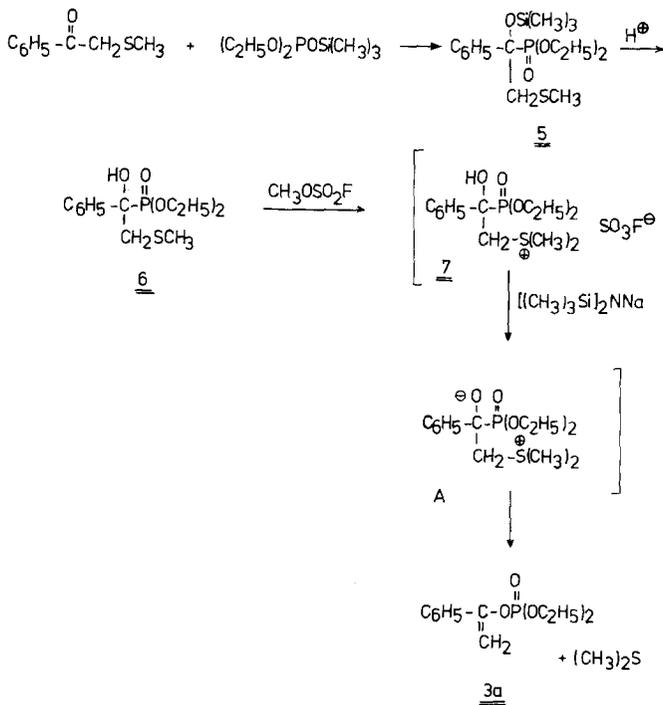
c In Spuren im Destillationsrückstand nachweisbar.

Wie man daraus entnehmen kann, wird das Verhältnis der Produkte **3** und **4** entscheidend von der Art des Substituenten R^3 bestimmt. Nur wenn R^3 einen aromatischen Rest darstellt, wird das Enolphosphat **3** gefunden. Als naheliegende Erklärung dafür bietet sich die Stabilisierung³ eines intermediär auftretenden Carbanions durch den aromatischen Substituenten an. Im Fall von $R^3 = CH_3$ hingegen entfällt dieser stabilisierende Einfluß und es tritt die Alternative, nämlich der

Austritt von $(C_2H_5O)_2P(O)^-$ aus **A** und dessen Weiterreaktion mit **1** zum Phosphonophosphat **4**, in den Vordergrund. Ersetzt man Dimethylsulfoxoniummethylid durch Dimethylsulfoniummethylid (vgl. Schema 2, $X =$ freies Elektronenpaar), dann beobachtet man ein vergleichbares Verhalten.

Zur weiteren Absicherung des in Schema 2 vorgeschlagenen Reaktionsverlaufes wurde die Verbindung **7** hergestellt, die durch Deprotonierung in die Zwischenstufe **A** ($X =$ freies Elektronenpaar) übergeführt werden kann (Schema 3).

Schema 3



Das aus Methylthiomethylphenylketon und Diethyltrimethylsilylphosphit⁷ hergestellte Phosphonat **5** wurde entsilyliert und methyliert. Das so gebildete Sulfoniumsalz **7** wurde ohne weitere Reinigung durch Behandlung mit Base einer Phosphonat-Phosphat-Umlagerung unterworfen. Als Reaktionsprodukt konnte nun ausschließlich nur das Enolphosphat **3a** in 70% Ausbeute isoliert werden. Da die Umlagerung rascher erfolgt als der Zerfall in Ylid und 1-Oxoalkanphosphat **1a**, das für die Bildung von **4a** notwendig ist (Schema 2, Reaktionsweg 2), wird **4a** nicht isoliert.

Setzte man weiter die Phosphonate **1** als solche mit Diethylphosphit in Gegenwart einer katalytischen Menge Base um, so erhielt man in Analogie zu Reaktionsweg 2 die Phosphonophosphate **4** in guter Ausbeute⁸.

Die Konstitution der Verbindungen **3** und **4** ergibt sich eindeutig aus den im exper. Teil enthaltenen Daten.

Dank

Dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung danken wir für die Ermöglichung dieser Arbeit im Rahmen der Projekt 2696, 2966 und 3306, der Oesterreichischen Nationalbank für die Unterstützung im Rahmen des Projektes 996.

Experimenteller Teil

Die Siedepunkte beziehen sich auf die Luftbadtemperatur bei der Kugelrohrdestillation. — Die IR-Spektren wurden mit dem Spektrometer Perkin-Elmer Infracord 237 und Grating Infrared Spektrophotometer 377 in CH_2Cl_2 , die ^1H -NMR-Spektren mit den Geräten Varian XL-100 und EM-360 (CDCl_3 als Lösungsmittel, *TMS* als interner Standard) aufgenommen. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) wurden Fertigplatten mit Kieselgel 60 F_{254} (Fa. Merck) verwendet. Die Markierung erfolgte durch UV-Licht (wenn möglich) sowie durch Besprühen mit einer 2proz. Cer(IV)-sulfat-Lösung in 2 *N*-Schwefelsäure und Erhitzen auf der Heizplatte. Zur Säulenchromatographie (SC) diente Kieselgel (0,063—0,2 mm, Fa. Merck).

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu 5,5 mmol Trimethylsulfoxoniumiodid⁴ in 16 ml absol. *DMSO* unter Argon fügt man unter Rühren und Kühlen mit Wasser (10—15 °C) mittels Injektionspritze 5,5 mmol Natrium-bis(trimethylsilylamid)⁹ in Toluol (etwa 1 molare Lösung) zu, und spült die Spritze mit 2 ml absol. *DMSO* nach. Nach 5 min werden 5 mmol Phosphonat **1** in 2 ml absol. *DMSO* auf einmal hinzugefügt. Nach 15 min wird das Kühlbad entfernt und der Ansatz weitere 2 h 45 min bei Raumtemp. stengelassen. Die Lösung wird anschließend auf 50 g Eis/Wasser (1:1) gegossen, mit verdünnter Säure neutralisiert und dreimal mit je 25 ml Ether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen werden zweimal mit je 25 ml eiskaltem Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Vertreiben des Lösungsmittels im Vak. wird das Rohprodukt destilliert bzw. chromatographiert. Das molare Isomerenverhältnis wurde NMR-spektroskopisch im Rohprodukt bestimmt (siehe Tab. 1).

Verbindungen **3 a** und **4 a**: Das nach der allgemeinen Vorschrift aus 1,22 g (5 mmol) **1 a**¹⁰ erhaltene Rohprodukt wurde mittels SC an 20 g Kieselgel mit dem Laufmittel Essigester/ CH_2Cl_2 (1:1) in **3 a** und **4 a** getrennt.

Phosphorsäure-diethyl-(1-phenylvinyl)-ester¹¹ (**3 a**)

$R_F = 0,5$, Sdp. 115 °C/0,001 Torr, Ausb. 0,21 g (16,4%).

IR: 1640 (C=C—O), 1290 und 1025 (sehr breit) cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): $\delta = 7,47$ (m, 5 H, Aromaten-H), 5,23 (AB-System, das mit P koppelt, $W_{1/2} = 5$ Hz, 2-H), 4,2 (dq, 4 H, 2 OCH₂), 1,33 (dtr, 6 H, 2 CH₃-C-O) ppm; $J_{\text{P, OCH}_2} = 8$ Hz, $J_{\text{P, O-C-CH}_3} = 1$ Hz.

$\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{O}_4\text{P}$ (256,2). Ber. C 56,25, H 6,69, P 12,09.
Gef. C 55,72, H 6,83, P 11,74.

*Phosphorsäure-1-(diethoxyphosphinyl)phenylmethyl-diethylester*¹² (**4a**)

$R_F = 0,13$, Sdp. 160 °C/0,001 Torr; Ausb. 0,3 g (31,6%).
IR: 1265 und 1030 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): $\delta = 7,4$ (m, 5 h, Aromaten-H), 5,53 (dd, 1 H, C₆H₅-CH-), 4 (m, 8 H, 4 OCH₂), 1,23 (m, 12 H, 4 O-C-CH₃) ppm; $J_{\text{P-C, H}} = 13,5$ Hz, $J_{\text{P, OCH}} = 10,5$ Hz.

$\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_7\text{P}_2$ (380,3). Ber. C 47,37, H 6,89, P 16,29.
Gef. C 47,14, H 7,05, P 16,12.

Herstellung der Verbindungen 3a und 4a mit Dimethylsulfoniummethyld⁴: 1,12 g (5,5 mmol) Trimethylsulfoniumjodid werden unter Argon in 10 ml absol. DMSO gelöst. Zu dieser Lösung tropft man unter Rühren und Kühlen mit Wasser (10–15 °C) 5,12 mmol Natrium-bis(trimethylsilylamid)⁹ in Toluol (etwa 1 molar) zu. Nach 2 min werden 1,22 g (5 mmol) Phosphonat **1a**¹⁰ in 6 ml absol. DMSO innerhalb von 5 min zugetropft. Nach weiteren 15 min wird das Kühlbad entfernt und der Ansatz 20 h bei Raumtemp. stehengelassen. Die Aufarbeitung erfolgt der allgemeinen Vorschrift entsprechend. Das Rohprodukt wird an 35 g Kieselgel chromatographiert.

Verbindungen 3b und 4b: Das nach der allgemeinen Vorschrift aus 1,29 g (5 mmol) **1b**¹³ erhaltene Rohprodukt wird mittels SC an 50 g Kieselgel mit einer Stufensäule (3 Stufen zu je 15 cm, Außendurchmesser 13, 16 und 22 mm) mit dem Laufmittel Essigester/CH₂Cl₂ (1:1) in **3b** und **4b** getrennt.

Phosphorsäure-diethyl-1-(4-methylphenyl)vinyl-ester (**3b**)

$R_F = 0,7$, Sdp. 125 °C/0,005 Torr, Ausb. 0,22 g (16,3%).
IR: 1635 (C=C-O), 1270, 1035, 1010 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): $\delta = 7,32$ (m, 4 H, Aromaten-H), 5,17 (5-Linien, $J = 2,3$ Hz, AB-System, das mit P koppelt, 2-H), 4,17 (dq, 4 H, 2 OCH₂), 2,33 (s, 3 H, CH₃), 1,33 (dtr, 6 H, 2 O-C-CH₃) ppm; $J_{\text{P, OCH}_2} = 8$ Hz, $J_{\text{P, CH}_3} = 1$ Hz.

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{O}_4\text{P}$ (270,3). Ber. C 57,77, H 7,09, P 11,46.
Gef. C 56,65, H 7,28, P 11,70.

Phosphorsäure-1-(diethoxyphosphinyl)-(4-methylphenyl)-methyl-diethylester (**4b**)

$R_F = 0,25$, Sdp. 170 °C/0,05 Torr, Ausb. 0,3 g (30,4%).
IR: 1263, 1034 und 970 cm⁻¹.

$^1\text{H-NMR}$ (60 MHz): $\delta = 7,27$ (m, 4 H, Aromaten-H), 5,5 (dd, 1 H, Ar-CH), 3,98 (m, 8 H, 4 OCH₂), 2,33 (d, 3 H, 4-CH₃), 1,2 (m, 12 H, 4 O-C-CH₃) ppm; $J_{\text{P, OCH}} = 13$ Hz, $J_{\text{P-C, CH}_3} = 2$ Hz.

$\text{C}_{16}\text{H}_{28}\text{O}_7\text{P}_2$ (394,3). Ber. C 48,73, H 7,16, P 15,71.
Gef. C 47,85, H 7,31, P 15,51.

Phosphorsäure-1-(2-chlorphenyl)vinyl-dimethylester (3c)

Das nach der allgemeinen Vorschrift aus 1,24 g (5 mmol) **1c**¹⁴ erhaltene Rohprodukt wird durch Destillation gereinigt. Sdp. 115 °C/0,002 Torr, Ausb. 1,07 g (81,5%).

IR: 1650 (C=C—O), 1270, 1045 und 1010 cm⁻¹.

¹H-NMR (60 MHz): δ = 7,33 (m, 4 H, Aromaten-H), 5,42 und 5,08 jeweils (tr, 1H, 2-H), 3,73 (d, 6H, 2OCH₃) ppm; *J*_{P,2-H} = 2,5 Hz, *J*_{2-H,2-H} = 2,5 Hz, *J*_{P,OCH₃} = 11 Hz.

C₁₀H₁₂ClO₄P (262,2). Ber. C 45,73, H 4,61, P 11,79.

Gef. C 45,01, H 4,72, P 11,46.

Phosphorsäure-1-(3-chlorphenyl)vinyl-dimethylester (3d)

Das nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift aus 1,24 g (5 mmol) **1d** (Darstellung nachstehend) erhaltene Rohprodukt wurde durch Destillation gereinigt. Sdp. 115 °C/0,001 Torr. Ausb. 0,4 g (30,5%). Im Destillationsrückstand konnte **4d** NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

IR: 1640 (C=C—O), 1275, 1050 und 1010 cm⁻¹.

¹H-NMR (60 MHz): δ = 7,42 (m, 4 H, Aromaten-H), 5,3 (AB-System, das mit P koppelt, *W*_{1/2} = 5 Hz, 2-H), 3,83 (d, 6H, 2OCH₃) ppm; *J*_{P,OCH₃} = 11 Hz.

C₁₀H₁₂ClO₄P (262,6). Ber. C 45,73, H 4,61, Cl 13,50.

Gef. C 45,72, H 4,78, Cl 13,92.

1-Oxo-(3-chlorphenyl)methanphosphorsäuredimethylester 1d wird analog **1a** aus Trimethylphosphit und 3-Chlorbenzoylchlorid in 83% Ausb. hergestellt¹⁰. Sdp. 128 °C/0,5 Torr.

C₉H₁₀ClO₄P (248,6). Ber. C 43,48, H 4,05, P 12,46.

Gef. C 42,82, H 4,18, P 12,61.

Phosphorsäure-1-(4-chlorphenyl)vinyl-dimethylester (3e)

Das nach der allgemeinen Vorschrift aus 1,24 g (5 mmol) **1e**¹⁴ erhaltene Rohprodukt wird durch Destillation gereinigt. Sdp. 110 °C/0,002 Torr, Ausb. 0,35 g (26,7%). Im Destillationsrückstand ist **4e** NMR-spektroskopisch nachweisbar.

IR: 1636 (C=C—O), 1263, 1053 und 1005 cm⁻¹.

¹H-NMR (60 MHz): δ = 7,45 (m, 4 H, Aromaten-H), 5,27 (AB-System das mit P koppelt, *W*_{1/2} = 5 Hz, 2—H), 3,87 (d, 6H, 2OCH₃) ppm; *J*_{P,OCH₃} = 12 Hz.

C₁₀H₁₂ClO₄P (262,6). Ber. C 45,73, H 4,61, P 11,79.

Gef. C 45,41, H 4,81, P 11,22.

Phosphorsäure-1-(diethoxyphosphinyl)ethyl-diethylester¹² (4f)

0,9 g (5 mmol) **1f**¹⁰ werden nach der allgemeinen Arbeitsvorschrift umgesetzt. Zur Aufarbeitung wird das DMSO bei 50—60 °C/0,001 Torr entfernt. Der verbleibende Rückstand wird mit 50 ml Ether/CH₂Cl₂ extrahiert. Das nach dem Entfernen des Lösungsmittels erhaltene Öl wird durch SC an 20 g Kieselgel mit dem Laufmittel Essigester/Ethanol (10:1,5) gereinigt. Das erhaltene Produkt ist mit einer authentischen Probe identisch⁸.

Verbindung 5: 9,96 g (60 mmol) Methylthiomethylphenylketon und 14,3 g (68 mmol) Diethyltrimethylsilylphosphit (Darstellung weiter unten) werden vereinigt, langsam auf 120 °C Badtemp. erhitzt und 1,5 h bei dieser Temp.

gehalten. Rasche Kugelrohrdestillation liefert 2 Fraktionen: Fraktion A, Sdp. 115—125 °C/0,001 Torr, 13 g [enthält neben **5** 52 mol% (NMR) Methylthiomethylphenylketon]; Fraktion B: Sdp. 125—130 °C/0,001 Torr, 5 g, enthält neben **5** 10 mol% Methylthiomethylphenylketon. Durch SC von 4 g der Fraktion B an 90 g Kieselgel mit dem Laufmittel Essigester/CH₂Cl₂ (1:5) erhält man 3,4 g reines **5** als farbloses Öl. Beim Versuch, eine kleine Menge zu destillieren, tritt teilweiser Zerfall in die Edukte ein¹⁵.

2-Methylthio-1-phenyl-1-trimethylsiloxy-ethanphosphon-säurediethylester (5)

$R_F = 0,44$.

IR: 1240, 1045 und 1025 cm⁻¹.

¹H-NMR (100 MHz): $\delta = 7,46$ (m, 5 H, Aromaten-H), 4,24—3,54 (m, 4 H, 2 OCH₂), 3,46 und 3,38 (AB-System, das mit P koppelt, $J_{AB} = 13$ Hz, $J_{A,P} = 3,7$ Hz, $J_{B,P} = 6,8$ Hz, SCH₂), 1,8 (d, 3 H, $J = 1$ Hz, SCH₃), 1,31 und 1,06 (jeweils tr, 3 H, O—C—CH₃) ppm.

C₁₆H₂₈O₄PSSi (376,5). Ber. C 50,99, H 7,76, P 8,23.

Gef. C 51,20, H 7,95, P 8,51.

Diethyltrimethylsilylphosphit: Zu 103,5 g (0,75 mol) Diethylphosphit tropft man unter Kühlen und Rühren eine Mischung von 48,3 g (0,3 mol) Hexamethyldisilazan und 32,4 g (0,3 mol) Trimethylchlorsilan zu, wobei sich Ammoniumchlorid abscheidet. Nach der letzten Zugabe rührt man zuerst 15 min bei Raumtemp. und 1 h bei 110 °C (Badtemp.). Der Niederschlag wird rasch abgesaugt. Das Filtrat wird fraktioniert destilliert. Sdp. 52 °C/11 mm (Lit.⁷ 63—65 °C/15 mm), Ausb. 79 g (50%).

Entsilylierung der Verbindung 5: 13 g der Fraktion A werden in 50 ml absol. Ethanol gelöst und mit 4 ml einer Lösung von HCl in absol. Ethanol (10proz.) versetzt. Nach 48 h ist die Entsilylierung praktisch beendet (DC). Die Lösung wird am Rotationsverdampfer weitgehend eingengt, mit 25 ml Wasser versetzt, zweimal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt und über Na₂SO₄ getrocknet. Das Lösungsmittel wird im Vak. entfernt. Der ölige Rückstand (10 g) wird durch Mitteldruckchromatographie an 180 g Kieselgel (0,04—0,063 mm, Fa. Merck, Betriebsdruck 1 bar) mit dem Laufmittel Essigester/CH₂Cl₂ (1:9) gereinigt.

1-Hydroxy-2-methylthio-1-phenylethanphosphonsäurediethylester (6)

$R_F = 0,15$. Schmp. 69—70 °C (Ether, —5 °C), Ausb. 3 g.

IR: 3600—3400 (OH), 1240, 1053 und 1025 cm⁻¹.

¹H-NMR (100 MHz): $\delta = 7,48$ (m, 5 H, Aromaten-H), 4,29—3,68 (m, 4 H, 2 OCH₂), 4,18 (d, $J_{P,OH} = 14$ Hz, 1 H, OH, mit D₂O austauschbar), 3,45 und 3,37 (AB-System, das mit P koppelt, $J_{AB} = 14$ Hz, $J_{A,P} = J_{B,P} = 7,3$ Hz, —CH₂S), 1,86 (s, 3 H, SCH₃), 1,28 und 1,14 jeweils (tr, 3 H, O—C—CH₃) ppm.

C₁₃H₂₁O₄PS (304,3). Ber. C 51,30, H 6,96, P 10,18.

Gef. C 51,59, H 6,98, P 10,32.

Alkylierung von 6 zu 7 und dessen Umsetzung zu 3a: Zu 1,52 g (5 mmol) **6** in 15 ml absol. CH₂Cl₂ unter Argon fügt man unter Rühren und Kühlen (Badtemp. —27 °C) 0,57 g Fluorsulfonsäuremethylester und läßt die Temp. in 2 h auf Raumtemp. steigen. Das Lösungsmittel wird im Vak. vollständig entfernt.

Der schaumige Rückstand wird in 20 ml absol. *DMSO* gelöst und mit 5,5 mmol Na-bis-trimethylsilylamid in Toluol (vgl. allgemeine Arbeitsvorschrift) unter Kühlung mit Eiswasser versetzt. Nach 2,5 h bei Raumtemp. wird der allgemeinen Arbeitsvorschrift entsprechend aufgearbeitet. Das Rohprodukt wird destilliert. Sdp. 105 °C/0,005 Torr, Ausb. 0,9 g (70%) ist identisch mit **3 a**. Der Destillationsrückstand enthält kein **4 a**.

Literatur

- ¹ Zählt als 48. Mitt. in der Reihe „Reaktionen mit Phosphororganischen Verbindungen“; 47. Mitt. *F. Hammerschmidt, E. Schneyder* und *E. Zbiral*, Chem. Ber. 1980 im Druck.
- ² *A. Takamizawa, Y. Hamashima* und *H. Sato*, J. Org. Chem. **33**, 4038 (1968); *K. Sasse*, in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 481. Stuttgart: G. Thieme. 1963; *D. Kost* und *M. S. Sprecher*, Tetrahedron Lett. **1975**, 4483; *I. L. Knunyants, E. G. Bykhovskaya, Ju. A. Sizov* und *L. I. Zinoveva*, Zh. Vses. Khim. Ova. **20**, 236 (1975); Chem. Abstr. 83, 97464 d (1975).
- ³ *H. Timmler* und *J. Kurz*, Chem. Ber. **104**, 3740 (1971); *A. N. Pudovik* und *I. V. Kononova*, Synthesis **1979**, 81.
- ⁴ *B. M. Trost* und *L. S. Melvin, jr.*, Sulfur Ylides, Emerging Synthetic Intermediates, Organic Chemistry, Vol. 31. Academic Press Inc. 1975.
- ⁵ *I. S. Bengelsdorf*, J. Org. Chem. **21**, 475 (1956).
- ⁶ *F. W. Lichtenthaler*, Chem. Rev. **60**, 607 (1960).
- ⁷ *T. Hata, A. Hashizume, M. Nakajima* und *M. Sekine*, Tetrahedron Lett. **1978**, 363; *D. A. Evans, K. M. Hurst* und *J. M. Takacs*, J. Amer. Chem. Soc. **100**, 3467 (1978).
- ⁸ *F. Hammerschmidt* und *E. Zbiral*, unveröffentlichte Ergebnisse.
- ⁹ *U. Wannagat* und *H. Niederprüm*, Chem. Ber. **94**, 1540 (1961).
- ¹⁰ *K. Sasse*, in Methoden der organischen Chemie (*Houben-Weyl-Müller*), 4. Aufl., Bd. XII/1, S. 453. Stuttgart: G. Thieme. 1963.
- ¹¹ *A. N. Pudovik*, Z. Obschei. Khim. **25**, 2173 (1955); Chem. Abstr. 50, 8486 i (1956).
- ¹² *S. J. Fitch* und *K. Moedritzer*, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 1876 (1962).
- ¹³ *A. Takamizawa, Y. Sato* und *S. Tanaka*, Yakugaku Zasshi **85** (4), 298 (1965); Chem. Abstr. **63**, 9940 h (1965).
- ¹⁴ *K. D. Berlin* und *H. A. Taylor*, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3862 (1964).
- ¹⁵ *A. N. Pudovik, Yu. I. Sudarev, A. P. Pashinkin, V. I. Kovalenko, A. M. Kibardin* und *T. Kh. Gazizov*, Dokl. Akad. Nauk SSSR, **218** (2), 359 (1974); Chem. Abstr. **82**, 43537 r (1975).