

This article was downloaded by:

On: 30 January 2011

Access details: *Access Details: Free Access*

Publisher *Taylor & Francis*

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



## Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.informaworld.com/smpp/title~content=t713618290>

### BILDUNG UND SPALTUNG VON 3-THIETANON

Baldur Föhlisch<sup>a</sup>; Bernhard Czauderna<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung der Universität Stuttgart, Stuttgart 80

**To cite this Article** Föhlisch, Baldur and Czauderna, Bernhard(1978) 'BILDUNG UND SPALTUNG VON 3-THIETANON', *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements*, 4: 2, 167 – 171

**To link to this Article: DOI:** 10.1080/03086647808076560

**URL:** <http://dx.doi.org/10.1080/03086647808076560>

### PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.informaworld.com/terms-and-conditions-of-access.pdf>

This article may be used for research, teaching and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, re-distribution, re-selling, loan or sub-licensing, systematic supply or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

## BILDUNG UND SPALTUNG VON 3-THIETANON

BALDUR FÖHLISCH und BERNHARD CZAUDERNA

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

(Received, August 29, 1977)

3-Thietanone (**3a**) reacts rapidly with methanolic sodium hydrogen sulfide to form a mixture of products wherein 2,4-dimethylthiophene-3-thiol (**9**), the corresponding disulfide (**10**) and 3,6-dimethyl-7-oxa-2,5-dithiabicyclo[2.2.1]-heptane (**7**) could be detected. These products are explained to be derived from the unstable 1-mercaptopropanone (**5**) formed by reductive cleavage of the thietanone ring. The cleavage is postulated to occur by attack of hydrogen-sulfide ion at the ring sulfur. 3-Thietanone can be synthesized from 3-thietanol by oxidation with dimethyl sulfoxide/benzoic acid anhydride.

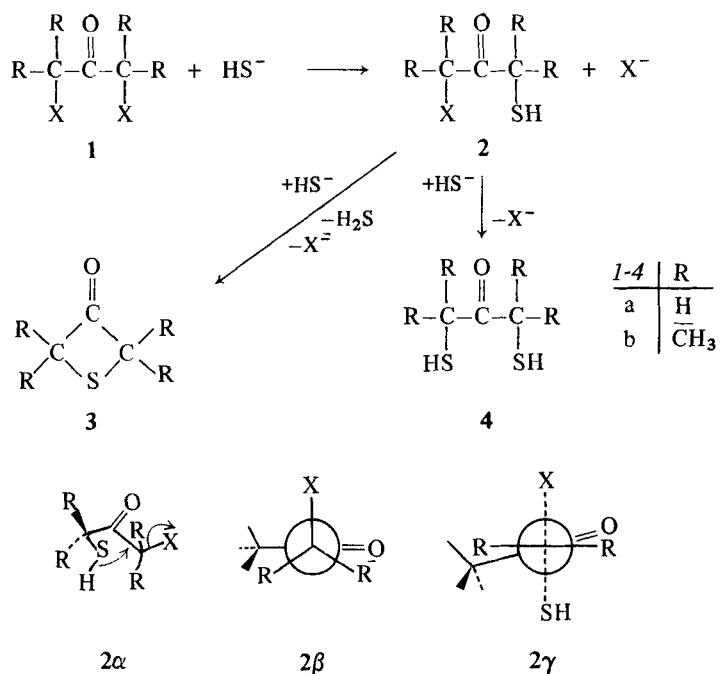
3-Thietanone (**3a**) reagiert rasch mit methanolischem Natriumhydrogensulfid zu einem Produktgemisch, in dem 2,4-Dimethylthiophen-3-thiol (**9**), das entsprechende Disulfid (**10**) und 3,6-Dimethyl-7-oxa-2,5-dithiabicyclo[2.2.1]-heptan (**7**) nachgewiesen werden konnten. Diese Produkte lassen sich aus dem instabilen 1-Mercapto-2-propanon (**5**) ableiten, welches durch reduktive Spaltung des Thietanone-Ringes gebildet wird. Für die Spaltung wird ein Angriff des Hydrogensulfidions am Ringschwefel postuliert. 3-Thietanone kann aus 3-Thietanol durch Oxidation mit Dimethylsulfoxid/Benzoësäureanhydrid synthetisiert werden.

Das tetramethylsubstituierte 3-Thietanone (**3b**) wurde von Claeson, Thalen und Schotte in über 85% Ausbeute aus 2,4-Dibrom-2,4-dimethyl-3-pentanon (**1b**, X=Br) und Natriumhydrogensulfid dargestellt.<sup>1</sup> Mit Ausnahme der 3-Oxo-thietan-2-essigsäure<sup>2</sup> sind unseres Wissens keine weiteren Thietanone aus  $\alpha, \alpha'$ -Dihalogenketonen und Hydrogensulfid synthetisiert worden. 1,3-Dihalogen-2-propanone (**1a**, X=Cl oder Br) bilden mit Natriumhydrogensulfid kein Thietanon,<sup>3-5</sup> bei der Umsetzung von 1,3-Dichlor-2-propanon mit 2 Mol Natriumhydrogensulfid isolierte Schotte<sup>6</sup> vielmehr 1,3-Dimercapto-2-propanon (**4a**) in 90% Ausbeute, welches wie 1-Mercapto-2-propanon (**5**) als dimeres Addukt, analog **6** vorliegt. Offenbar ist bei dem aus **1b** gebildeten Monosubstitutionsprodukt **2b** die Cyclisierung (1,4-Eliminierung) begünstigt, während das nicht-methylierte **2a** bevorzugt in intermolekularer nukleophiler Substitution mit weiterem  $\text{HS}^-$  zu **4a** reagiert (Schema 1).

Die  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Cyclisierung muß aus der Konformation  $2\alpha$  erfolgen, welche beim Tetramethylketon **2b** die energetisch günstigste sein dürfte. Beim methylfreien Keton **2a** dürften hingegen weitere Konformationen bevölkert sein, weil die fehlenden abstoßenden Methyl/Methyl-Wechselwirkungen die Energieunterschiede nicht so groß werden lassen; insbesondere sind bei **2a** Konformere mit einem Torsionswinkel der benachbarten  $\text{C}=\text{O}-$  und  $\text{C}-\text{Br}$ -Bindungen von etwa

90° möglich (**2B**), bei denen die Hyperkonjugation dieser Bindungen maximal ist.<sup>7</sup> Bei dieser Geometrie sollte auch der Übergangszustand für die intermolekulare  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion an  $\alpha$ -Halogenketonen am stabilsten sein (**2γ**).<sup>8</sup>

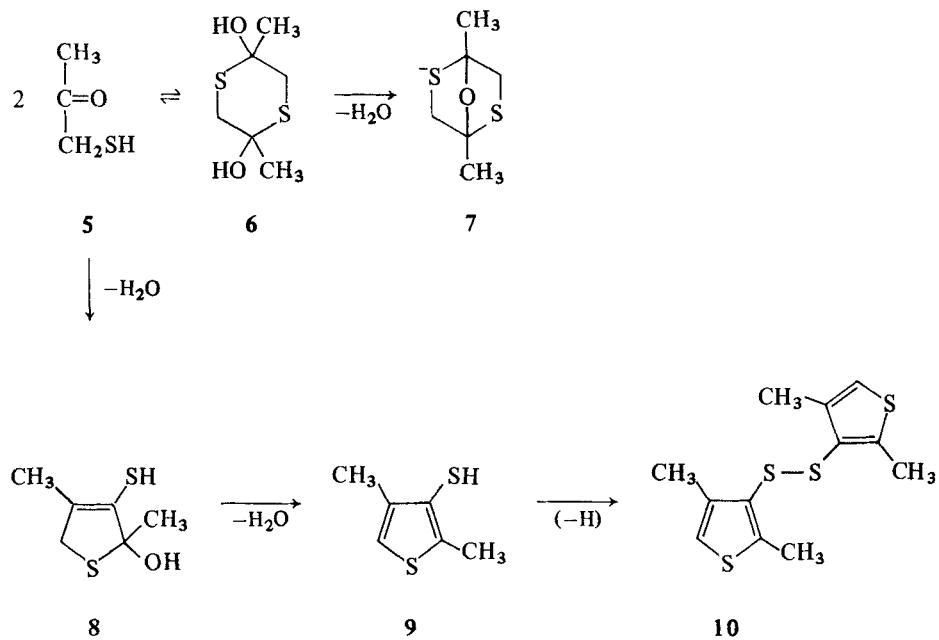
Selbst wenn **1a** bei der Reaktion mit Natriumhydrogensulfid Thietanon bilden würde, könnte dieses jedoch vermutlich nicht isoliert werden, weil es unter den Reaktionsbedingungen kinetisch instabil ist. Eine gaschromatographische Untersuchung zeigte, daß 3-Thietanone (**3a**) schon bei 0°C mit Natriumhydrogensulfid in Methanol in wenigen Minuten zu einem komplexen Gemisch reagiert. Vakuumdestillation bei 25°C/12 torr lieferte eine nahezu farblose Flüssigkeit, die sich jedoch rasch zersetzte. Ihr Massenspektrum zeigte intensive Peaks bei  $m/e = 144$  (100%) und  $m/e = 111$  (63%), die dem Molekül und Fragmention  $\text{M}-\text{SH}$  des Thiophenderivates **9** zugeordnet werden können. Setzte man **3a** bei 20°C mit methanolischem Natriumhydrogensulfid um, so ließ sich durch präparative Schichtchromatographie eine kristalline Verbindung vom Schmp. 53–54°C isolieren, deren analytische und spektrale Daten mit dem Thiophendisulfid **10** in Einklang stehen. Als weiteres Produkt isolierten wir den bereits bekannten Bicyclus **7**.<sup>9,10</sup> Verbindung **7** entsteht aus dem sehr reaktionsfreudigen, unseres Wissens bisher niemals in monomerer Form isolierten 1-Mercapto-2-propanon



SCHEMA 1

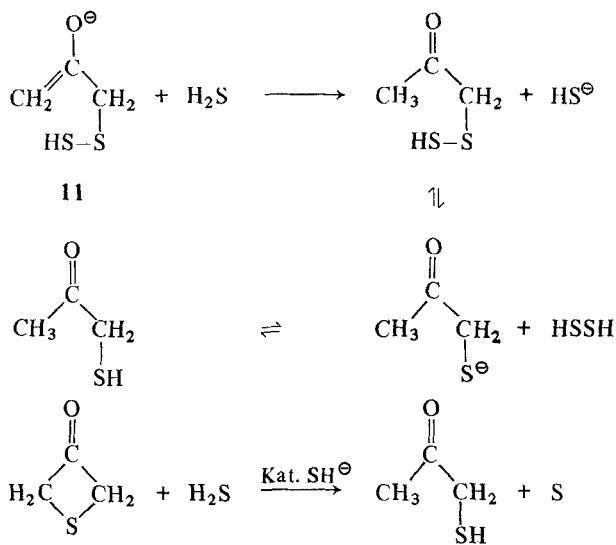
(5) über das dimere Addukt 6.<sup>9,10</sup> Auch die Thiophene 9 und 10 lassen sich als Endstufen einer Dehydratisierung von Mercaptopropanon, möglicherweise über 8, erklären (Schema 2).

Die Beobachtung von Folgeprodukten des Mercaptopropanons legt nahe, daß der Thietanonring durch thiophile Angriff von Hydrogensulfid geöffnet wird;<sup>11</sup> das gebildete Enolat 11 geht nach Protonierung



SCHEMA 2

ung und Spaltung der Disulfidbindung durch Hydrogensulfid<sup>12</sup> in Mercaptopropanon und Disulfan bzw. deren Anionen über. Da Disulfan in alkalischem Milieu nicht stabil ist, entsteht als Endprodukt Schwefel. In summa findet eine Redoxreaktion zwischen Thietanon und H<sub>2</sub>S statt, die durch HS<sup>⊖</sup> katalysiert wird (Schema 3).



SCHEMA 3

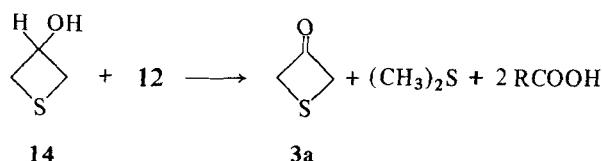
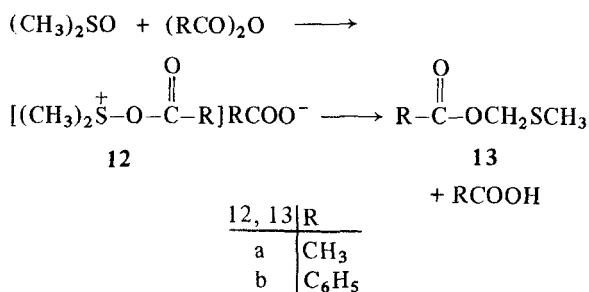
In Gegenwart von Basen können Thiole durch Schwefel zu Disulfiden dehydriert werden.<sup>13</sup> Die Bildung von **10** wird damit erklärt und auch die Tatsache, daß neben **7** und **10** weitere, nichtidentifizierte Produkte entstehen. Zur Stützung dieses Reaktionsschemas haben wir als Reduktionsmittel Äthanethiol/Natriumäthanthiolat mit Thietanon in Methanol bei 20°C reagieren lassen. In der Tat ließ sich neben dem Bicyclus **7** Diäthyldisulfid als Oxidationsprodukt in 85% Ausbeute isolieren. Der Versuch legt nahe, daß auch das Anion des Mercaptopropanons den Thietanonring öffnen kann. Es ist daher nicht erstaunlich, daß bei der Reaktion von **3a** mit HS<sup>⊖</sup> ein Gemisch entsteht. Tetramethyl-3-thietanon (**3b**) wird von Hydrogensulfid nicht oder nur sehr langsam angegriffen; sterische Hinderung könnte der Grund sein.

### SYNTHESEN VON 3-THIETANON

3-Thietanon wurde auf zwei Wegen synthetisiert. Das Dimethylacetal des 1,3-Dibrom-2-propanons (**1a**, X=Br) läßt sich nach Mayer und Funk<sup>14</sup> mit Dinatriumsulfid-Nonahydrat zum Dimethylacetal des 3-

Thietanons cyclisieren; die Abspaltung der acetalischen Schutzgruppe erfolgt durch verdünnte Mineralsäure. Prinzbach und v. Veh<sup>15</sup> stellten 3-Thietanon durch Oppenauer-Oxidation des 3-Thietanols (**14**) dar, doch ist die Ausbeute nach diesem Verfahren nur mäßig (18–25%).

Da sich 3-Thietanol leicht und billig aus Epichlorhydrin und wässrigem Hydrogensulfid herstellen läßt,<sup>16,17</sup> suchten wir nach einer besseren Oxidationsmethode. Versuche, 3-Thietanol mit Dimethylsulfoxid in Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid/Pyridin/Trifluoressigsäure,<sup>18</sup> Phosphorpentoxid<sup>18</sup> oder Chlor<sup>19</sup> zu oxidieren, führten bestenfalls zu Spuren an Thietanon. Mit Dimethylsulfoxid/Acetanhydrid<sup>18</sup> entstand Thietanon in 20–40% Ausbeute; als Nebenprodukt bildete sich bei dieser Reaktion Essigsäuremethylthiomethylester (**13a**), welcher durch Pummerer-Umlagerung aus dem Acyloxysulfoniumsalz **12a** hervorgeht<sup>20,21</sup> (Schema 4).



SCHEMA 4

Die präparative Trennung der beiden Verbindungen war jedoch mit Verlusten verbunden. Wir oxidierten deshalb 3-Thietanol mit Dimethylsulfoxid/Benzoesäureanhydrid, da größere Unterschiede in der Flüchtigkeit von **3a** und Benzoesäure-methylthiomethylester (**13b**)<sup>20,21</sup> zu erwarten waren. Nach dem letzteren Verfahren kann 3-Thietanon in über 70% Ausbeute aus 3-Thietanol erhalten werden.

### DANKSAGUNG

Für die Aufnahme von nmr- und ir-Spektren danken wir Herrn Dr. P. Fischer und Mitarbeitern, für die Massenspektren Herrn Dr. W. Rozdzinski. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser Dank für die finanzielle Förderung dieser Arbeit.

## EXPERIMENTELLER TEIL

Reaktion von 3-Thietanon (3a) mit Natriumhydrogensulfid; 3,6-Dimethyl-7-oxa-2,5-dithiabicyclo[2.2.1]heptan (7), 2,4-Dimethylthiophen-3-thiol (9) und Bis-(2,4-dimethyl-3-thienyl)-disulfid (10)

a) bei 0°C: Eine Lösung von 0.57 g (25 mmol) Natrium in 15 ml Methanol wurde bei 10°C mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Man kühlt im Eisbad ab und tropfte unter kräftigem Rühren und weiterem Durchleiten von Schwefelwasserstoff 0.88 g (10 mmol) 3-Thietanon (3a) in 15 ml Methanol binnen 15 min zu. Das Reaktionsgemisch wurde 17 h bei Raumtemperatur im H<sub>2</sub>S-Strom gerührt. Die nun gelb gefärbte Lösung wurde in 100 ml eisgekühlte 10-proz. Schwefelsäure gegossen und viermal mit je 50 ml Äther extrahiert; die vereinigten ätherischen Extrakte wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Äthers im Rotationsverdampfer blieben 0.76 g gelbes Öl zurück, das einen gelben Feststoff, vermutlich Schwefel, enthielt. Durch Destillation bei 25°C/12 Torr an einen auf -35°C gekühlten Finger erhielt man 0.11 g einer nahezu farblosen Flüssigkeit, die sich jedoch bei Raumtemperatur rasch braun färbte. Durch die Zersetzung konnten keine ir- und nmr-Spektren erhalten werden. Das Massenspektrum (70 eV) zeigt den für 7 (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>S<sub>2</sub>) erwarteten Molekülionen-Peak bei m/e = 144 (100%) und den Peak eines Fragmentions bei m/e = 111 (63%, M-SH).

b) bei 20°C: Eine Lösung von 2.30 g (0.10 mol) Natrium in 50 ml Methanol wurde bei 10°C mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Unter weiterem Durchleiten von Schwefelwasserstoff wurden mit Hilfe einer Feststoffbirne 4.41 g (50 mmol) 3-Thietanon (3a) portionsweise binnen 15 min bei 20°C unter kräftigem Rühren zugegeben. Die sich langsam braun färbende Lösung wurde noch 17 h bei Raumtemperatur im H<sub>2</sub>S-Strom gerührt.

20 ml des Reaktionsgemisches wurden in 100 ml eisgekühlte 10-proz. Schwefelsäure gegossen und viermal mit je 50 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte wurden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer blieben 1.75 g gelbes Öl zurück, das einen gelben Feststoff, vermutlich Schwefel, enthielt. Durch Kugelrohr-Destillation konnte die Substanz in zwei Fraktionen aufgetrennt werden. Nach einem Vorlauf bei 80°C/12 Torr, der laut GC aus mindestens 8 Komponenten bestand und deshalb nicht weiter untersucht wurde, erhielt man als Hauptfraktion 1.30 g gelbes, viskoses Öl vom Sdp. 150°C/12 Torr, welches durch präparative Schichtchromatographie an Kieselgel mit Benzol/Tetrahydrofuran (95:5) gereinigt wurde. Die eluierte, teilweise kristalline Substanz wurde auf Filterpapier abgepreßt und bei 80°C/10<sup>-2</sup> Torr sublimiert. Ausbeute 0.44 g farblose Kristalle (10) vom Schmp. 53-54°C.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.72 (q, J ≈ 1 Hz, H-5), 2.19 (d, J ≈ 1 Hz, CH<sub>3</sub> am C-4), 2.04 (s, CH<sub>3</sub> am C-2).

ir (KBr): 3080 (=CH-), 2970, 2940, 2910, 2840, 2720 (CH), 1530, 1470, 1430, 1370, 1340, 1175, 1155, 1030, 1010, 850, 765, 730 cm<sup>-1</sup>.

MS (70 eV): m/e = 286 (88%, M<sup>+</sup>), 253 (2%), 174 (5%), 143 (100%), 111 (11%), 99 (11%)

C<sub>12</sub>H<sub>14</sub>S<sub>4</sub> (286.5) Ber. C 50.31 H 4.92 S 44.76

Gef. C 49.49 H 4.82 S 43.15

Weitere 20 ml des Reaktionsgemisches wurden in 100 ml Wasser gegossen und viermal mit je 50 ml Äther extrahiert. Das nach Abdestillieren des Äthers zurückbleibende gelbe Öl (0.92 g) enthielt laut DC und MS das Disulfid 10. Die wässrige

Phase der Äther-Verteilung wurde mit 10-proz. Schwefelsäure auf pH 1-2 eingestellt und nochmals viermal mit je 50 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherphasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand (0.60 g) bei 60°C/12 Torr destilliert. Ausbeute 0.12 g 7, dessen <sup>1</sup>H-nmr-Spektrum mit den Spektren einer authentischen Probe<sup>9</sup> übereinstimmte.

<sup>1</sup>H-nmr (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.95, s(CH<sub>3</sub>), AB-Quartett, zentriert bei 3.52 mit δ<sub>A</sub> = 3.66, δ<sub>B</sub> = 3.38, J<sub>AB</sub> = 9 Hz.

MS (70 eV): m/e = 162 (100%, M<sup>+</sup>), 119 (53%), 115 (60%), 73 (45%), 43 (67%).

*Reaktion von 3-Thietanon (3a) mit Natriumäthanthiolat: 3,6-Dimethyl-7-oxa-2,5-dithiabicyclo[2.2.1]heptan (7) und Diäthyldisulfid.*

Eine Lösung von 2.3 g (0.10 mol) Natrium in 50 ml Methanol wurde bei 10°C mit Schwefelwasserstoff gesättigt. Man fügte 62.1 g (1.0 mol) Äthanthiol zu und tropfte anschließend 4.40 g (50 mmol) 3-Thietanon (3a) in 25 ml Methanol binnen 30 min unter Rühren und Stickstoffatmosphäre bei 15-20°C zu. Nach dreistündigem Rühren wurde das Reaktionsgemisch in 500 ml eisgekühlte 10-proz. Schwefelsäure gegossen und viermal mit je 100 ml Äther extrahiert. Die vereinigten Ätherextrakte wurden mit Wasser gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Äther wurde über eine 30 cm Vigreux-Kolonne abdestilliert und der Rückstand (7.53 g) rektifiziert. Ausbeute 5.20 g (85%) verunreinigtes Diäthyldisulfid, anhand des MS- und IR-Spektrums identifiziert,<sup>22,23</sup> und 1.46 g (36%) 7, durch Vergleich des <sup>1</sup>H-nmr-Spektrums mit den Spektren einer authentischen Probe identifiziert.

*Oxidation von 3-Thietanol (14) zu 3-Thietanon (3a)*

a) mit Dimethylsulfoxid/Acetanhydrid: Zu einer unter Stickstoff gerührten Mischung aus 600 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid und 400 ml Acetanhydrid fügte man bei 20°C 18.0 g (0.2 mol) 3-Thietanol (14) und rührte 19 h bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgemisch wurde in 2.5 l Eiswasser gegossen und mit festem Natriumcarbonat unter Kühlung auf pH 6-7 eingestellt. Im Perforator wurde 3 Tage lang mit 1.3 l n-Pentan extrahiert. Der Pentanextrakt wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter leicht vermindertem Druck im Rotationsverdampfer abdestilliert; die zurückbleibende braune Flüssigkeit wurde auf -38°C abgekühlt, worauf Kristallisation eintrat. Die Kristalle wurden in der Kälte abgesaugt und mit gekühltem Pentan gewaschen. Ausbeute 4.2 g (24%) 3-Thietanon, welches nach Umkristallisieren aus Hexan und Sublimieren den Schmp. 61-62°C zeigte (Lit.<sup>14</sup> 62-63°C). Gaschromatogramme und Spektren waren mit denen einer authentischen Substanz<sup>14</sup> identisch. Durch Destillation der Mutterlauge der Tieftemperatur-Kristallisation erhielt man 24.5 g einer Flüssigkeit vom Sdp. 44°C/12 Torr. Nach gaschromatographischer Abtrennung des 3-Thietanons konnte die Substanz als Essigsäure-methylthiomethylester (13a)<sup>20,21</sup> identifiziert werden.

<sup>1</sup>H-nmr (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.10 (s, CH<sub>3</sub>), 2.26 (s, CH<sub>3</sub>), 5.13 (s, CH<sub>2</sub>).

ir (Film): 2990, 2950, 2930, 2845 (CH), 1745 (COOR), 1430, 1375, 1340, 1320, 1220, 1040, 965, 915, 820 cm<sup>-1</sup>.

*b) mit Dimethylsulfoxid/Benzoësäureanhydrid:* Zu einer unter Stickstoff gerührten Mischung aus 360 ml wasserfreiem Dimethylsulfoxid und 407 g Benzoësäureanhydrid fügte man bei 20°C 9.72 g (0.11 mol) 3-Thietanol (14) und rührte 21 h bei Raumtemperatur. Das Reaktionsgefäß wurde mit einer durch flüssigen Stickstoff gekühlten Falle verbunden und unter kräftigem Rühren auf etwa 10<sup>-2</sup> Torr evakuiert. Nach 5 h wurde das Kondensat mit 1 l Wasser versetzt und im Perforator 3 Tage mit 500 ml Pentan extrahiert. Der Pentanextrakt wurde über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wurde unter leicht verminderter Druck im Rotationsverdampfer abdestilliert. Der kristalline Rückstand (7.23 g) wurde bei 20°C/12 Torr sublimiert, wobei der Kühlfinger bei -30°C gehalten wurde. Ausbeute 6.90 g (72%) farbloses, kristallines 3-Thietanon (3a) vom Schmp. 61-62°C.

## LITERATUR UND FUßNOTEN

1. G. Claeson, A. Thalén und L. Schotte, *Ark. Kemi* **21**, 295 (1963); C.A. **59**, 12735 g. Auch mit Na<sub>2</sub>S in DMSO/H<sub>2</sub>O läßt sich **3b** erhalten: G. Claeson und A. Thalén, *Acta Chem. Scand.* **17**, 1172 (1963).
2. G. Claeson und A. Thalén, *Acta Chem. Scand.* **17**, 2763 (1963).
3. K. F. Funk, Dissertation, Technische Universität Dresden, 1964.
4. B. Czauderna, Dissertation, Universität Stuttgart, 1976.
5. O. Herrscher, Diplomarbeit, Universität Stuttgart, 1977.
6. L. Schotte, *Ark. Kemi* **5**, 533 (1953).
7. R. C. Bingham, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 6743 (1975).
8. a) M. J. S. Dewar, *The Electronic Theory of Organic Chemistry*, S. 73 (Oxford University Press, London, 1949), b) A. Streitwieser, Jr., *Solvolytic Displacement Reactions*, S. 28 (McGraw-Hill Book Co., New York, 1962). Vergleiche dazu auch: c) P. D. Bartlett und E. N. Trachtenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 5808 (1958); d) F. G. Bordwell und W. T. Brannen, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 4645 (1969).
9. O. Hromatka und E. Engel, *Monatsh. Chem.* **78**, 29, 38 (1947).
10. R. Habers, G. Grass und O. Hromatka, *Monatsh. Chem.* **86**, 551 (1955).
11. Ein thiophiler Angriff von RS<sup>-</sup> und HS<sup>-</sup> am Sulfidschwefel von  $\beta$ -Alkylthiocarbonylverbindungen wurde mehrfach beobachtet: a) Y. Iskander, Y. Riad und R. Tewfik, *J. Chem. Soc.* **1961** 466, b) M. Oki, W. Funakoshi und A. Nakamura, *Bull. Chem. Soc. Japan* **44**, 828, 832 (1971).
12. A. J. Parker und N. Kharasch, *Chem. Rev.* **59**, 583 (1959).
13. F. Asinger, M. Thiel und H. G. Hauthal, *Liebigs Ann. Chem.* **615**, 70 (1958).
14. R. Mayer und K. F. Funk, *Angew. Chem.* **73**, 578 (1961).
15. H. Prinzbach und G. v. Veh, *Z. Naturforsch.* **16b**, 763 (1961).
16. B. Sjöberg, *Svensk. Kem. Tidskr.* **50**, 250 (1938); siehe auch B. Sjöberg, *Ber. Deut. Chem. Ges.* **74**, 64 (1941).
17. D. C. Dittmer und M. E. Christy, *J. Org. Chem.* **26**, 1324 (1961).
18. Übersicht: J. G. Moffatt in R. L. Augustine und D. J. Trecker (Edit.), *Oxidation*, Vol. 2, Seite 1, Marcel Dekker, New York 1971.
19. E. J. Corey und C. U. Kim, *Tetrahedron Lett.* **1973**, 919.
20. L. Horner und P. Kaiser, *Liebigs Ann. Chem.* **626**, 19 (1959).
21. C. R. Johnson und W. G. Philips, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 682 (1969).
22. J. H. Bowie, S. O. Lawesson, J. O. Madsen, C. Nolde, G. Schroll und D. H. Williams, *J. Chem. Soc. B*, **1966**, 946.
23. C. J. Pouchert, *The Aldrich Library of Infrared Spectra*, S. 121, Aldrich Chemical Co. 1970.