

## ZUR STEREOCHEMIE S-ALKYLIERTER 1,3-DITHIANE

I. STAHL und J. GOSELCK

Aus dem Fachbereich Chemie der Justus Liebig-Universität Gießen

(Received in Germany 4 March 1974; Received in the UK for publication 13 May 1974)

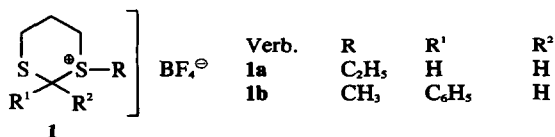
**Zusammenfassung**—Die sterischen Verhältnisse einiger von uns bereits beschriebener Mono- und Bis-sulfoniumsalze der 1,3-Dithian-Reihe werden anhand NMR-spektroskopischer Messungen diskutiert.

**Abstract**—The steric relationships of some mono- and bis-sulfonium-salts of 1,3-dithianes previously described by us are discussed by NMR-spectroscopic measurements.

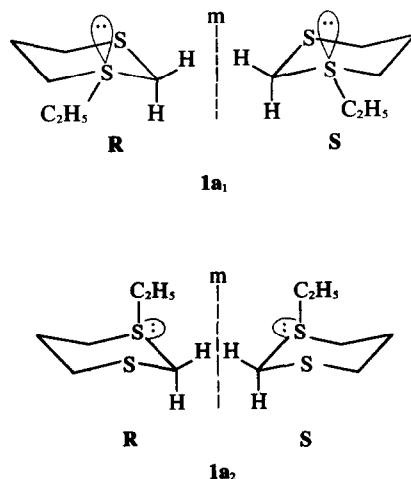
In letzter Zeit haben sich zahlreiche Arbeiten mit der Konformationsanalyse gesättigter Heterocyclen befasst.<sup>1</sup> Die Einführung von einem oder zwei Heteroatomen in den sechsgliedrigen Ring bietet u. a. den Vorteil, dass die bei Carbocyclen auftretenden komplexen NMR-Signale oftmals sehr vereinfacht werden.<sup>2</sup> Zudem zeigen gesättigte Heterocyclen infolge der gegenüber cyclohexanartigen Systemen veränderten Raumverhältnisse interessante konformative Eigenschaften, besonders dann, wenn Heteroatome mit einem oder mehreren freien Elektronenpaaren eingeführt werden.<sup>3</sup> Die von uns vor einiger Zeit beschriebenen Sulfoniumsalze der 1,3-Dithian-Reihe<sup>4</sup> zählen zu den Verbindungen dieses Typs. Deren Stereochemie verdiente vor allem Interesse wegen der Konformationsisomerien, die durch den unsymmetrisch besetzten trivalenten Schwefel hervorgerufen werden. Zudem liegen zur Konformation cyclischer Sulfoniumsalze erst wenige Untersuchungen vor.<sup>5</sup>

### Monosulfoniumsalze der 1,3-Dithiane<sup>4</sup>

Das seinem Aufbau nach einfachste der NMR-spektroskopisch untersuchten Monosulfoniumsalze 1 ist das an der C-2-Methylengruppe unsubstituierte Salz **1a**.<sup>6</sup>



Da bei 1,3-Dithianen wie bei Cyclohexanen die Sesselform als thermodynamisch stabilste Konformation angenommen werden muss,<sup>7</sup> ergeben sich für **1a** folgende Möglichkeiten der Stereoisomerie (**1a<sub>1</sub>** und **1a<sub>2</sub>**):



Die trivalenten Schwefelatome in diesen Verbindungen sind Chiralitätszentren. Ihre Konfiguration lässt sich nach Cahn-Ingold-Prelog, durch Betrachtung des Chiralitätszentrums aus der Richtung, die dem Elektronenpaar abgewandt ist, der R- bzw. der S-Reihe zuordnen. Eine Unterscheidung, ob **1a** in konformativ fixierten Formen des obigen Typs oder aber als mobiles System (Äquilibrierungen der beiden R- bzw. der beiden S-Formen) vorliegt gelang durch Analyse des NMR-Spektrums bei tiefen Temperaturen.

Das unter Normalbedingungen aufgezeichnete Kernresonanzspektrum (100 MHz; CD<sub>3</sub>CN) ist mit beiden Möglichkeiten vereinbar. Insbesondere erweisen sich die beiden Methylenprotonen am Kohlenstoffatom-2 des Dithian-Ringes als diastereotop<sup>8</sup> und koppeln geminal ( $J_{AB} = 13.6$  Hz) zu AB-Dubletts ( $\delta\Delta = 0.29$  ppm). Für Tieftemperaturmessungen wurden NMR-Spektren bei  $-70^\circ$ ,  $-82^\circ$

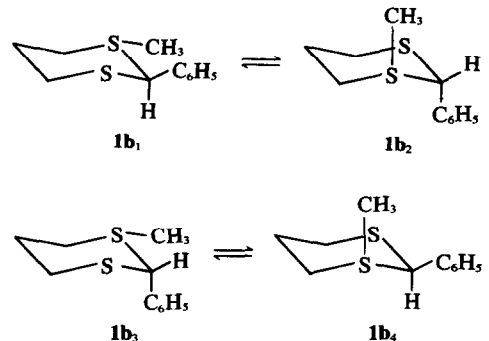
-90° und -102°C in Hexadeuteroacetone aufgezeichnet. Aus der ursprünglichen Dublett-Resonanz der C-2-Methylenprotonen resultiert bei -70° eine ca. 1 ppm breite singulettartige Bande. Wir nehmen innerhalb der Messgenauigkeit die Koaleszenztemperatur  $T_C$  zu  $203^\circ\text{K} \pm 10^\circ$  an, denn bei weiterer Erniedrigung der Messtemperatur spaltet das breite Signal immer deutlicher in sechs Banden auf, die bei -102°C bei folgenden Frequenzen erscheinen:  $\nu_1 = 526$  Hz;  $\nu_2 = 511$  Hz;  $\nu_3 = 501$  Hz;  $\nu_{4/5} = 487$  Hz;  $\nu_{6/7} = 473$  Hz;  $\nu_8 = 458$  Hz. Von den an sich zu erwartenden acht Banden für die beiden Systeme AB und A'B' der "ausgefrorenen" Konformeren  $1a_1$  und  $1a_2$  werden offenbar die Banden 4 und 5 sowie 6 und 7 nicht getrennt. Die beiden Dubletts des AB-Systems bestehen zweifellos aus den Resonanzen  $\nu_1, \nu_2, \nu_7$ , und  $\nu_8$ . Für die Kopplungskonstante  $J_{AB}$  ergibt sich ein Wert von 15 Hz, das Proton A mit der grösseren chemischen Verschiebung erscheint bei  $\delta = 5.17$  ppm, das Proton B bei  $\delta = 4.67$  ppm. Das A'B'-System zeigt die geringere Verschiebungsdifferenz und sicher auch die kleinere Kopplungskonstante. Bei keiner Messtemperatur gelang es jedoch, das innere Linienpaar, das als breites Signal erscheint, im Spektrum aufzulösen. Ausgehend von dem vorhandenen Signal  $\nu_3$  sollte ferner  $\nu_6$  des A'B'-Systems mit der Resonanz  $\nu_7$  zusammenfallen. Da der Frequenzunterschied  $\nu_3 - \nu_6 = 28$  Hz beträgt, muss die Kopplungskonstante  $J_{A'B'}$  kleiner als 14 Hz sein. Durch Vergleich der Signalintensitäten errechnet sich ein Wert von 11–12 Hz. Untersuchungen der Tieftemperaturspektren konformativ starrer Sulfoxide und Sulfoniumsalze mit einer Schwefelfunktion<sup>5,9</sup> zeigten bisher stets, dass dasjenige Paar  $\alpha$ -ständiger geminaler Protonen die kleinere Kopplungskonstante besitzt, das über eine CH-Bindung in voller *trans*-Stellung zum einsamen Elektronenpaar des Sulfoxid- oder Sulfoniumschwefels verfügt. Wir ordnen deshalb die AB-Dubletts den  $\text{CH}_2$ -Protonen des Konformeren  $1a_2$ , die A'B'-Dubletts den Protonen des Konformeren  $1a_1$  zu.

Das "Normal-Spektrum" von  $1a$  stellt ein "gemittelt"es Spektrum der Konformeren dar. Die experimentelle Kopplungskonstante von  $J = 13.6$  Hz zeigt an, dass  $1a_1$  und  $1a_2$  zu etwa gleichen Anteilen im Gleichgewicht vorliegen. Das Dublett des Protons bei tieferem Feld zeigt eine "long-range-Aufspaltung" von 1 Hz, die durch W-Kopplung eines äquatorialen C-2-Protons mit einem äquatorialen C-6-Proton über den Sulfoniumschwefel hinweg hervorgerufen wird.

Die Tieftemperaturspektren von  $1a$  ermöglichen in recht einfacher Weise die Bestimmung der Freien Energiedifferenz  $\Delta G_0$  der beiden Konformationsisomeren  $1a_1$  und  $1a_2$ . Aus den Flächenverhältnissen der  $\text{CH}_2$ -Signale errechnet sich bei -102°C ein Konzentrationsverhältnis  $1a_1: 1a_2$  von

$1.5 \pm 0.2$  und  $\Delta G_0 = 137 \pm 47$  cal/Mol. Um diesen Energiebetrag ist das Konformere  $1a_1$ , welches den Alkylsubstituenten äquatorial gebunden hat, gegenüber  $1a_2$  bevorzugt. Dieses Resultat ist gut interpretierbar, da in  $1a_2$  mit ausgeprägteren 1,3-diaxialen Abstoßungskräften zu rechnen ist. Eine Bestimmung der Freien Aktivierungsenthalpie  $\Delta G^\ddagger$  wurde wegen des komplizierten Koaleszenzfallens diastereotoper Protonen noch nicht vorgenommen.<sup>10</sup> Dennoch zeigt bereits die relativ niedrige Koaleszenztemperatur, dass  $1a$  von vergleichbarer Mobilität wie 1,3-Dithian<sup>7</sup> ist.

Die Kernresonanzspektren der in der Methylengruppe mono-substituierten 1-Alkyl-1,3-dithianiumsalze (z.B.  $1b$ ) sollten das Auftreten von jeweils zwei Diastereomerenpaaren dokumentieren. Durch Einführung eines Substituenten in 2-Stellung wird nämlich das C-Atom-2 ebenfalls zu einem Chiralitätszentrum. Es folgen prinzipiell zwei diastereomere Formen, die durch die beiden unten wiedergegebenen Gleichgewichte charakterisiert werden können. Der Übersicht halber sind die jeweiligen Enantiomeren nicht angeführt, da sie für die Erörterung der NMR-Spektren belanglos sind.

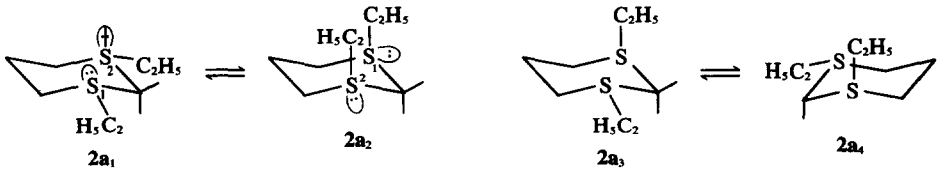


Am Beispiel des 2-phenylsubstituierten Salzes  $1b$  liess sich durch Tieftemperatur-NMR-Messungen zeigen, dass bezüglich der Methin-H-Resonanz vom C-Atom-2 ( $\delta$  6.12 ppm;  $\text{CD}_3\text{CN}$ ) bis -82°C kein Intensitätsabfall zu registrieren ist. Somit dürfte dieses Salz als ein konformativ fixiertes Isomeres vorliegen, das möglicherweise wie in  $1b_1$ , beide Substituenten äquatorial gebunden hat. Kern-Overhauser-Experimente<sup>11</sup> zur Klärung dieser Frage sind geplant.

#### Bis-sulfoniumsalze<sup>4</sup>

Im Falle des 1,3-Diäthyl-1,3-dithianiumsalzes ( $2a$ ) sind prinzipiell folgende Stereoisomere möglich ( $2a_1-2a_4$ ).

Das Isomerengleichgewicht  $2a_1 \rightleftharpoons 2a_2$  stellt wegen der jeweils entgegengesetzten Konfiguration der beiden positiven Schwefelatome ein Gleichgewicht zweier Mesoformen dar. Bei der Äquilibrierung  $2a_3 \rightleftharpoons 2a_4$  führt das Umklappen des Ringes die Molekel dagegen in eine Form über, die der ersten

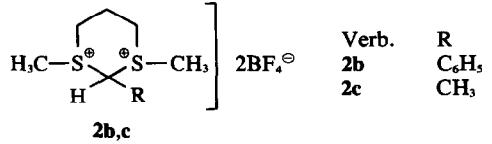
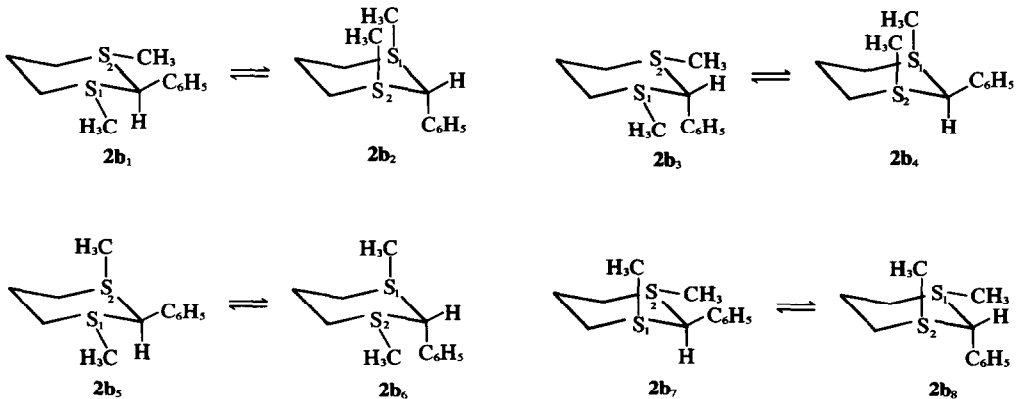


deckungsgleich ist.<sup>12</sup> Entsprechendes gilt für die nicht aufgeführten Enantiomeren.

Im NMR-Spektrum (60 MHz; CD<sub>3</sub>CN) der Verbindung **2a** erscheint für die Resonanz der Methylenprotonen vom Kohlenstoffatom-2 sowohl ein AB-Dublett ( $\delta$  4.79; 5.18;  $J_{AB} = 11$  Hz) als auch ein Singulett ( $\delta$  5.01). Die beiden AB-Dubletts lassen sich zwanglos dem Konformerengleichgewicht **2a<sub>1</sub>**  $\rightleftharpoons$  **2a<sub>2</sub>** zuordnen. Die mit 11 Hz recht geringe geminale Kopplungskonstante weist darauf hin, dass am Konformerengleichgewicht überwiegend **2a<sub>1</sub>** (beide Alkylgruppen äquatorial, einsame Elektronenpaare axial) beteiligt ist. Dass dennoch Gleichgewichtsverhältnisse vorliegen, zeigt die bei Temperaturniedrigung auftretende starke Bandenverbreiterung. Wir ordnen das bei tiefem Feld erscheinende Dublett dem äquatorialen CH<sub>2</sub>-Proton in **2a<sub>1</sub>** zu, da eine Feinaufspaltung in zwei Triplets ( $J = 1$  Hz; W-Kopplung) beobachtet werden kann. In dem bei Standardbedingungen aufgenommenen NMR-Spektrum von **2a** kann das Konformere (**2a<sub>3</sub>/2a<sub>4</sub>**) durch die Singulett-Resonanz bei  $\delta$  5.01 nachgewiesen werden, denn bei der Äquilibrierung **2a<sub>3</sub>**  $\rightleftharpoons$  **2a<sub>4</sub>** wird stets der eine Wasserstoff in die magnetische Umgebung des anderen überführt, so dass bei genügend schneller Ringinversion die Methylenprotonen am Kohlenstoffatom-2 magnetische äquivalent werden. Aus der Integration folgt ein Konformerenverhältnis **2a<sub>1</sub>/2a<sub>2</sub>**:**2a<sub>3</sub>/2a<sub>4</sub>** von etwa 2:1. Diese Konformationsbefunde stehen in Übereinstimmung mit denen ähnlich strukturierter substituierter 1,3-Diazine.<sup>13</sup>

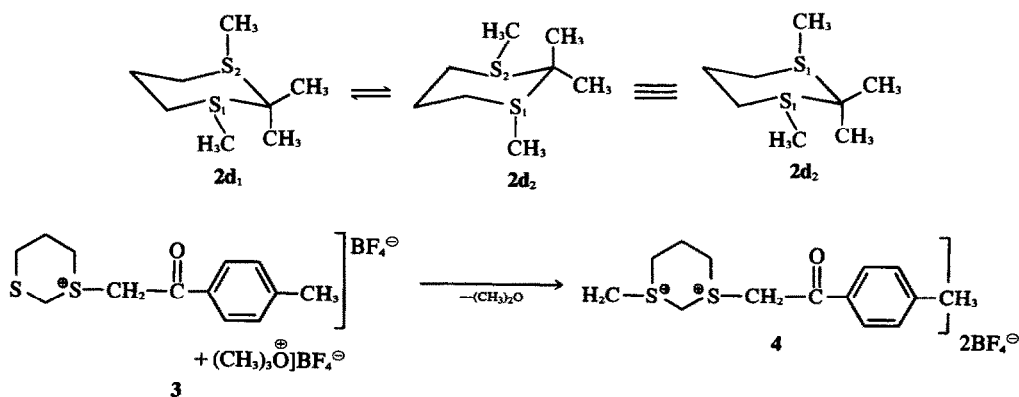
Die Zahl der theoretisch möglichen Stereoisomeren innerhalb der Bis-sulfoniumsalze wird dann noch vergrößert, wenn sich in 2-Stellung des Dithianringes ein Substituent befindet (**2**).

In der Reihe der phenylsubstituierten Salze



( $R = C_6H_5, C_6H_4-Cl_{(p)}, C_6H_4-OCH_3_{(p)}, C_6H_4-NO_2_{(p)}$ ) wird allerdings für das Methin-H vom C-2 jeweils ein Singulett erhalten. Diese Tatsache weist darauf hin, dass nur eine stereoisomere Form vorliegt. Eine Abschätzung der Stabilitätsverhältnisse der einzelnen Konformeren zeigt jedoch, dass das Isomere **2b<sub>1</sub>** (alle raumfüllenden Gruppen äquatorial über die weitaus grösste Stabilität verfügt. Die Umwandlung in **2b<sub>2</sub>** sollte bei Raumtemperatur praktisch kaum möglich sein, da starke 1,3-diaxiale Abstossungseffekte wirksam würden. Für die Zuordnung zum Konformeren **2b<sub>1</sub>** spricht auch die Signalmultiplizität der Methylprotonen am Sulfoniumschwefel (Singulett). In den Konformeren **2b<sub>3</sub>** bis **2b<sub>8</sub>** sind die Methylprotonen diastereotop und müssten als Dubletts auftreten, was die experimentelle Messung nicht bestätigt.

Das Bis-dithianiumsalz **2c** ( $R = CH_3$ ) hat prinzipiell gleiche Isomeriemöglichkeiten wie **2b**, jedoch macht im Gegensatz zu **2b** der geringere sterische Effekt der Methylgruppe im Vergleich zu den Phenylringen das Auftreten von Isomeren gemischen wahrscheinlicher. Das Salz **2c** (Anion: BF<sub>4</sub><sup>-</sup>) zeigt in der Tat zwei Quartetts ( $\delta$  5.38; 5.26) für das Methin-H vom Kohlenstoffatom-2; zwei Dubletts ( $\delta$  2.01; 1.99) werden für die 2-ständigen Methylprotonen beobachtet (Lösungsmittel: CD<sub>3</sub>CN; 60 MHz). Analoge Verhältnisse folgen für das Pikrat (q 5.71; 5.65; d 2.01; 1.99; Lösungsmittel: DMSO-d<sub>6</sub>). Parallel hierzu werden



Aufspaltungen der  $\text{CH}_3$ -Signale der Sulfoniumgruppen beobachtet (Tetrafluoroborat: s 3-25; 3-22; Pikrat: s 3-33; 3-22). Eine schlüssige Konformerenzuordnung wird jedoch nicht getroffen.

Das Bis-sulfoniumsalz **2d**, der erste Vertreter eines in der Methylengruppe disubstituierten Methyl-bis-sulfoniumsalzes, entspricht hinsichtlich der NMR-Verhältnisse dem Salz **2a**. Im Protonenspektrum (Anion: Pikrat;  $\text{DMSO-d}_6$ ; 100 MHz) erscheinen die 2-ständigen Methylgruppen als Singulett ( $\delta$  2.18), ebenso die Methylgruppen an den Schwefelatomen ( $\delta$  3.37). Diese Tatsache ist vereinbar nur mit der Annahme, dass im Konformerengleichgewicht eine wechselseitige Umwandlung der äquatorial-axialen (*trans*-) Isomeren ( $\mathbf{2d_1} \rightleftharpoons \mathbf{2d_2}$ ) erfolgt.

Das an den Schwefelatomen unsymmetrisch besetzte Bis-sulfoniumsalz **4** stellten wir aus dem Mono-sulfoniumsalz **3** durch Umsetzung mit Trimethyl-oxonium-tetrafluoroborat dar.

Die Verdoppelung der NMR-Signale ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ; 100 MHz) von **4** weist eindeutig auf das Vorliegen von Stereoisomeren hin. Das Singulett der Methylprotonen am C-2 des Dithianrings ( $\delta$  5.12) neben den erwarteten Dubletts ( $\delta$  5.27; 5.02;  $J = 12$  Hz) folgt aus einer zufälligen Isochronie, obgleich prinzipiell magnetische Nichtäquivalenz vorliegt.

#### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

##### 1-Äthyl-1,3-dithianium-tetrafluoroborat **1a**

Zur gerührten Lösung von 1.2 g (10 mMol) 1,3-Dithian in 15 ml abs. Methylchlorid werden bei Raumtemperatur 1.9 g (10 mMol) Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat gegeben. Nach 2 Std. wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer (25°/12 Torr) entfernt und das zurückbleibende farblose Öl mit Äthanol und Äther digeriert, worauf Kristallisation einsetzt. Nach dem Umfällen aus Acetonitril/Äther bildet sich wiederum eine farblose ölige Phase, die vom Lösungsmittelgemisch separiert wird. Die Kristallisation wird durch Verrühren des Öls mit Äther unter gleichzeitigem Kühlen herbeiführt. Farblose grobe Kristalle (Fp. 33°C). Ausb: 2.2 g (93.2% d.Th.) Analyse: Ber. C, 30.52; H, 5.55; Gef. C, 30.13; H, 5.41; NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 2H (d)  $\delta$  4.63; 4.34

( $J = 13.6$  Hz); 2H (m)  $\delta$  3.84–3.13; 2H (q)  $\delta$  3.42; 2H (m)  $\delta$  3.0–2.8; 2H (m)  $\delta$  2.6–1.9; 3H (t)  $\delta$  1.41.

##### 1 - (4 - Methyl - phenacyl) - 1,3 - dithianium - tetrafluoroborat **3**

5.0 g (15 mMol) 1-(4-Methyl-phenacyl)-1,3-dithianium-bromid<sup>4</sup> werden in 60 ml Methylchlorid suspendiert. Nach Zugabe von 7.1 g (37.5 mMol) Triäthyl-oxonium-tetrafluoroborat bildet sich in wenigen Sekunden eine farblose klare Lösung. Man lässt eine Std. stehen, engt zu einem farblosen Öl ein und versetzt mit 10 ml abs. Äthanol. Allmählich kristallisiert ein farbloses Produkt aus, das aus abs. Äthanol umkristallisiert werden kann. Farbloses kristallines Pulver (Fp. 114°C). Ausb: 4.4 g (86.3% d.Th.) Analyse: Ber. C, 45.90; H, 5.04; Gef. C, 46.06; H, 4.85; NMR ( $\text{DMSO-d}_6$ ): 4H (d)  $\delta$  7.95; 7.43; 2H (d)  $\delta$  5.64; 5.35; 2H (d)  $\delta$  4.89; 4.60; 2H (m)  $\delta$  3.93–3.30; 2H (m)  $\delta$  3.03–2.80; 2H (m)  $\delta$  2.40–1.95; 3H (s)  $\delta$  2.43.

##### 1 - Methyl - 3 - (4 - methyl - phenacyl) - 1,3 - dithianium - ditetrafluoroborat **4**

Zu einer Lösung von 3.26 g (10 mMol) **3** in 20 ml Methylchlorid gibt man 2.96 g (20 mMol) Trimethyl-oxonium-tetrafluoroborat. Man rührt einen Tag und lässt einen weiteren Tag stehen. Nach dem Entfernen des Methylchlorids im Vakuum (25°/12 Torr) hinterbleibt eine sehr zähe, farblose Masse, die zunächst mit Äther gewaschen wird. Anschliessend versetzt man mit wenig abs. Äthanol. Innerhalb weniger Stdn. kristallisiert die Masse. Das nunmehr farblose staubfeine Pulver wird abgenutscht und getrocknet (Fp. 168–70°C). Ausb: 3.56 g (80.5% d.Th.) Analyse: Ber. C, 38.04; H, 4.56; Gef. C, 37.96; H, 4.64; NMR ( $\text{CD}_3\text{CN}$ ): 4H (m)  $\delta$  8.0–7.3; 2H (s)  $\delta$  5.56; 5.52; 2H (d, s)  $\delta$  5.27; 5.02;  $J = 12$  Hz;  $\delta$  5.12; 4H (m)  $\delta$  4.1–3.4; 3H (s)  $\delta$  3.22; 3.20 2H (m)  $\delta$  3.05–2.6; 3H (s)  $\delta$  2.43.

**Danksagung**—Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, den Cassella-Farbwerken sowie der Firma C. F. Spiess und Sohn danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sachmittel. Herrn Prof. Dr. Chr. Reichardt (Marburg) danken wir für die Unterstützung bei der Aufnahme einiger Tieftemperatur-NMR-Spektren. Besonders gedankt sei Herrn Prof. Dr. H. Kessler (Frankfurt am Main) für eine Diskussion stereochemischer Probleme.

#### LITERATURVERZEICHNIS

<sup>1</sup>E. L. Eliel, *Angew. Chem.* **84**, 779 (1972); <sup>4</sup>F. G.

- Riddell, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **21**, 362 (1967); <sup>c</sup>C. Romes, C. Altona, H. R. Bugs und E. Havinga, *Top. Stereochem.* **4**, 39 (1969); <sup>d</sup>E. L. Eliel, *Kemisk Tidskr.* **81**, Nr. 6/7, 22 (1969); *Accounts Chem. Res.* **3**, 1 (1970); *Pure Appl. Chem.* **25**, 509 (1971)
- <sup>2</sup>R. J. Abraham und W. A. Thomas, *J. Chem. Soc.* 335 (1965)
- <sup>3</sup>E. L. Eliel, N. L. Allinger, S. J. Angyal und G. A. Morrison, "Conformational Analysis", Interscience, New York, N.Y., S. 36–126 (1965)
- <sup>4a</sup>I. Stahl, M. Hetschko und J. Gosselck, *Tetrahedron Letters* 4077 (1971); <sup>b</sup>I. Stahl und J. Gosselck, *Ibid.* 989 (1972); *Tetrahedron* **29**, 2323 (1973)
- <sup>5a</sup>R. F. Fraser und F. J. Schuber, *Canad. J. Chem.* **48**, 633 (1970); <sup>b</sup>J. B. Lambert, C. E. Mixan und D. H. Johnson, *Tetrahedron Letters* **42**, 4335 (1972); <sup>c</sup>J. B. Lambert, R. G. Keske und D. K. Weary, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 5921 (1967)
- <sup>6</sup>Vgl. H. Böhme und W. Krack, *Liebigs Ann.* **758**, 143 (1972)
- <sup>7</sup>H. Friebolin, S. Kabuss, W. Maier und A. Lüttringhaus, *Tetrahedron Letters* 683 (1965)
- <sup>8a</sup>K. Mislow und M. Raban in N. L. Allinger und E. L. Eliel (eds.), *Topics in Stereochemistry*, Vol. 1, Kap. 1, John Wiley and Sons, New York (1967); <sup>b</sup>H. Kessler, *Angew. Chem.* **82**, 237 (1970)
- <sup>9a</sup>J. B. Lambert und R. G. Keske, *J. Org. Chem.* **31**, 3429 (1966); *Tetrahedron Letters* 2023 (1969); <sup>b</sup>A. B. Foster, T. D. Inch, M. H. Qadir und J. M. Webber, *Chem. Comm.* 1086 (1968); <sup>c</sup>R. C. Cookson und T. A. Crabb, *Tetrahedron* **24**, 2385 (1968)
- <sup>10</sup>H. S. Gutowsky und C. H. Holm, *J. Chem. Phys.* **25**, 1228 (1956)
- <sup>11</sup>F. A. L. Anet und A. J. R. Bourn, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 5250 (1965)
- <sup>12</sup>Vgl. E. L. Eliel: *Stereochemie der Kohlenstoffverbindungen*, Verlag Chemie (Weinheim) 1966, S. 263
- <sup>13a</sup>R. A. Y. Jones, A. R. Katritzky und M. Snarey, *J. Chem. Soc. B*, 131 (1970); <sup>b</sup>E. L. Eliel, L. D. Kopp, J. E. Dennis und S. Evans, *Tetrahedron Letters* 3409 (1971)