

TERPENE UND TERPEN-DERIVATE—VII

TERPENE AUS C₅- UND C₁₀-BAUSTEINEN DURCH ALKYLIERUNG VON 1,3-DITHIANEN

A. HOPPMANN und P. WEYERSTAHL*

Institut für Organische Chemie, Technische Universität Berlin, Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12, Germany

(Received in Germany 20 July 1977; Received in the UK for publication 15 January 1978)

Zusammenfassung—Die Dithiane 3, 7a/b, 11, 15 und 22 werden mit 1 bzw. 2 zu 4, 8a/b, 12, 16, 19 und 23 alkyliert. Hydrolyse ergibt die Ketone 5, 9a/b, 13, 17, 20 und 24, Hydrogenolyse die Kohlenwasserstoffe 6, 10a bzw. 10a/b, 14, 18 und 21. Analog werden Egomaketon (31), das homologe Keton 32, Perillen (29) und Dendrolasin (30) synthetisiert. Die ¹³C- und hochaufgelösten ¹H-NMR-Spektren von 1,3-Dithianen werden diskutiert.

Abstract—The dithianes 3, 7a/b, 11, 15, and 22 are alkylated with 1 resp. 2 to give 4, 8a/b, 12, 16, 19, and 23. The ketones 5, 9a/b, 13, 17, 20, and 24 are formed by hydrolysis, the hydrocarbons 6, 10a resp. 10a/b, 14, 18, and 21 by hydrogenolysis. Similarly, egomaketone (31), the homologous ketone 32, perillene (29) and dendrolasine (30) are synthesized. ¹³C- and high resolution ¹H-NMR spectra of 1,3-dithianes are discussed.

Um sesquiterpenoide Verbindungen in wenigen Reaktionsschritten aus leicht zugänglichen, natürlich vorkommenden C₅- und C₁₀-Verbindungen bzw. deren Abkömmlingen aufzubauen, bietet sich die Alkylierung von Dithianen nach Corey und Seebach^{1,2} an. Als C₁₀-Baustein sind eine grössere Zahl von Terpenaldehyden und als C₅-Halogenid das durch Addition von Bromwasserstoffsäure an Isopren leicht erhältliche Prenylbromid (1) geeignet. Wird der Dithianring hydrolytisch abgespalten, können nach diesem Schema C₁₅-Ketone, hydrogenolytisch jedoch C₁₅-Kohlenwasserstoffe aufgebaut werden.

Die Alkylierung der Dithiane von α,β -ungesättigten Aldehyden ist kaum beschrieben worden. Das von Seebach¹ untersuchte 2-Vinyl-1,3-dithian liefert—je nachdem, aus welcher der möglichen mesomeren Grenzformen das mit Butyllithium gebildete Allylanion reagiert—verschiedene Reaktionsprodukte. Faktoren, die die Reaktion aus der einen oder der anderen Grenzform heraus fördern, nennt Seebach jedoch nicht. Wie schon beschrieben,³ konnten die 1,3-Dithiane von Citronellal, Citral/Neral (natürliches Isomerengemisch), Perillaldehyd und Myrtenal 3, 7a/b, 11 und 15 in guter Ausbeute erhalten werden. Ergänzende Untersuchungen, die wir mit durch Drehband destillation gereinigtem Citral bzw. Neral durchgeführt haben, zeigten, dass bei der Umsetzung des α,β -ungesättigten Aldehyds mit Propandithiol in Gegenwart einer Lewis-Säure unabhängig vom Anteil des anderen Isomeren immer ein Dithiangemisch mit einem Gleichgewichtsverhältnis von etwa 70% E- und 30% Z-Isomerem erhalten wird.† Wir haben die Zusammensetzung der Gemische mit Hilfe der Intensitäten der Signale ihrer ¹³C-NMR-Spektren, die wir schon früher³ zugeordnet haben, bestimmt.

Die 2-Prenyl-1,3-dithiane 4, 8a/b, 12 und 16 wurden durch Umsetzung der Dithiane 3, 7a/b, 11 und 15 mit Butyllithium und Prenylbromid (1) bei -78°C in Tetrahydrofuran in befriedigenden Ausbeuten erhalten und säulenchromatographisch gereinigt.

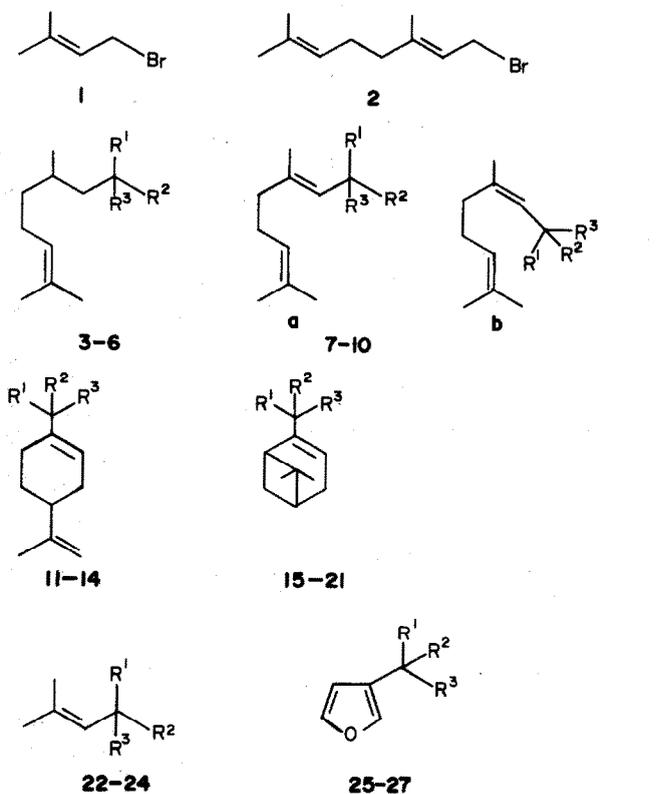
Unerwartete Schwierigkeiten traten bei der Hydrolyse der α,β -ungesättigten Dithiane 8a/b, 12 und 16 auf. Da wir mit der von Seebach angegebenen "neutralen Hydrolyse" mit HgO/HgCl₂ in wässrigem Methanol nur Ausbeuten von 50–55% erzielen konnten, haben wir noch einige der zahlreichen in der Literatur beschriebenen Hydrolysemethoden—zum Teil auch unter Variation der Reaktionsbedingungen—angewandt. Alle eingesetzten Hydrolyse-reagentien (Chloramin T⁴, CH₃J⁵, Ammoniumcarnitrat,⁶ Methylfluorsulfonat,⁷ HgCl₂/CaCO₃,⁸ AgNO₃,⁹ AgNO₃/N-Chlor-Succinimid^{8,10}) lieferten jedoch wesentlich schlechtere Ergebnisse als die "neutrale Hydrolyse". Das gesättigte Dithian 4 konnte sowohl mit Chloramin T als auch mit HgO/HgCl₂ in wässrigem Aceton in 40% Ausbeute zum Keton 5 umgesetzt werden.

Auch die reduktive Entschwefelung der α,β -ungesättigten Dithiane verlief zunächst unbefriedigend. Bei der Behandlung mit Raney-Nickel^{11–14} war selbst unter schonendsten Reaktionsbedingungen (N₂-Atmosphäre, vergiftetes Raney-Nickel¹⁵) eine teilweise Mithydrierung der in Konjugation zum Thioketalring stehenden Doppelbindung nicht zu verhindern. Eine Trennung der Kohlenwasserstoffgemische gelang weder durch Säulen- noch durch Gas-Chromatographie. Erst bei der Entschwefelung unter Birch-Bedingungen¹⁵ mit anschliessender Säulenchromatographie konnten die Kohlenwasserstoffe 10a/b,¹⁶ 14^{17,18} und 18 isomerenfrei erhalten werden. Das gesättigte Dithian 4 konnte mit Raney-Nickel zu 6 entschwefelt werden.

Zur Erweiterung unseres Synthesepinzips haben wir die Dithiane von Prenal (22)⁹ und Myrtenal (15) mit dem C₁₀-Baustein Geranyl-bromid (2) umgesetzt und dabei nach Reinigung der Rohprodukte durch Säulen-chromatographie die alkylierten Dithiane 19 und 23 isoliert. Hydrolyse mit HgO/HgCl₂ in Methanol führte zu den Ketonen 20 und 24. Die reduktive Entschwefelung der Dithiane 19 und 23 mit Na/NH₃ ergab die Kohlenwasserstoffe 10a und 21.

Dass sich das eben beschriebene Konzept auch zur Synthese von Naturstoffen eignet, soll am Beispiel der Furanterpene Perillen (29), Dendrolasin (30) und

†Diese Versuche wurden von Herrn U. Entz in unserem Arbeitskreis durchgeführt.



	R ¹	R ²	R ³
3, 7a/b, 11, 15, 22, 25	S-(CH ₂) ₃ -S		H
4, 8a/b, 12, 16, 26	S-(CH ₂) ₃ -S		
19, 23, 27	S-(CH ₂) ₃ -S		
5, 9a/b, 13, 17	=O		
20, 24	=O		
6, 10a/b, 14, 18	H	H	
21	H	H	

Egomaketon (31) gezeigt werden, die auf anderem Wege in vielstufigen Synthesen dargestellt wurden.^{19,20}

Wir haben das schon beschriebene 1,3-Dithian des Furan-3-carbaldehyds (25)²¹ bei -78°C mit Butyllithium und 1 bzw. 2 umgesetzt und in glatter Reaktion die alkylierten Dithiane 26 und 27 erhalten. Behandlung von 26 mit HgO/HgCl₂ in Methanol lieferte in guter Ausbeute Egomaketon (31), ausgehend von 27 haben wir das C₁₅-Keton 32 isoliert. Die reduktive Entschwefelung von 26 und 27 mit Na/NH₃ führte glatt zu den Furankohlenwasserstoffen Perillen (29) und Dendrolasin (30).

NMR-Spektren

Im Rahmen unserer Untersuchungen der ¹³C-NMR-Spektren von Thioacetalen³ haben wir neben den 1,3-

Dithianen 22 und 25 alle Alkylierungsprodukte ausser 12 sowie zu Vergleichszwecken das 1,3-Dithiolan von Prenal (28) vermessen und die Signale zugeordnet.

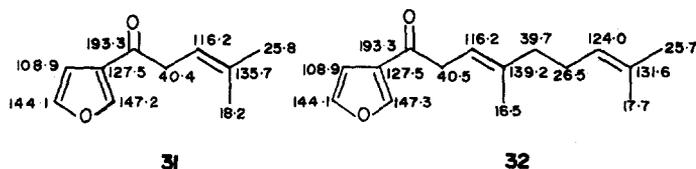
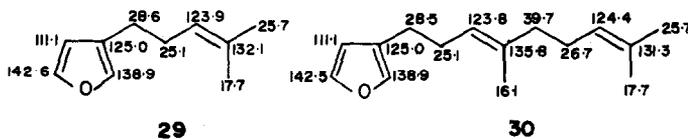
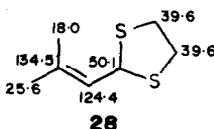
Ein Vergleich der Signale der Ausgangsdithiane mit den Werten der Substitutionsprodukte zeigt, dass eine primäre Alkylkette als zweiter Substituent am Thioacetal-C-Atom dessen ¹³C-NMR-Signal um 6–10 ppm zu tieferem Feld verschiebt. (Tabelle 1).

Ausgehend vom unsubstituierten 1,3-Dithiolan mit δ = 34.5 ppm³ erscheint das Thioacetal-C-Atom von 28 16 ppm zu tieferem Feld verschoben, was nach unseren bisherigen Ergebnissen nicht überrascht.

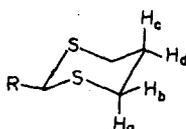
Von den drei dargestellten Furanterpenen 29–31 und von 32 haben wir ebenfalls ¹³C-NMR-Spektren aufgenommen und die Signale zugeordnet.

Tabelle 1. δ -Werte der Thioacetal-C-Atome

Ausgangs-dithian	δ_A (ppm)	Alkylierungsprodukt	δ_B (ppm)	$\Delta_{A,B}$ (ppm)
2	45.6	3	54.1	8.5
5a	44.4	7a	53.4	9.0
5b	44.3	7b	52.7	8.4
14	52.3	15, 22	58.1	5.8
19	44.4	20	53.0	8.6
25	41.3	26, 29	51.7	10.4



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Furandithians **25** kann bei 270 MHz nach 1. Ordnung interpretiert werden.



Dabei ergibt sich, dass die eq/eq-Kopplung (H_b/H_d) mit $J = 5.5$ Hz einen wesentlich grösseren Wert besitzt als die beiden eq/ax-Kopplungen (H_a/H_d und H_c/H_b) mit Konstanten von 3.0 bzw. 3.5 Hz. Damit werden ähnliche frühere, an substituierten 1,3-Dithianen durchgeführte Beobachtungen bzw. Kalkulationen²² experimentell bestätigt, woraus sich ergibt, dass auch das am C-4 bis C-6 unsubstituierte **25** vergrösserte (etwa 85°) eq/ax-bzw. verkleinerte (etwa 35°) eq/eq-Diederwinkel besitzt.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

IR-Spektren: In CCl_4 , wenn nicht anders angegeben, Perkin-Elmer 257. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren: In CCl_4 , wenn nicht anders angegeben, Varian A 60 D, EM-390, Bruker WH 270 (TMS als innerer Standard). $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: In CDCl_3 , Varian CFT 20 (TMS als innerer Standard). Massenspektren (MS): Varian-MAT CH-7 und 711 (70 eV). Analyt. Gaschromatogramme: Perkin-Elmer F7, Glassäule 82 S 5.57, 160°C , N_2 als Trägergas.

Umsetzung von Aldehyden mit 1,2-Ethandithiol bzw. 1,3-Propandithiol

*Allgemeine Vorschrift.*¹ 60 mmol des Aldehyds und 60 mmol 1,2-Ethan- bzw. 1,3-Propandithiol in 180 ml abs. Chloroform werden 1 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Abkühlen auf 0°C werden 2.4 ml frisch dest. BF_3 -Etherat zugesetzt und 2 d bei 0°C stehengelassen. Die Lösung wird mit eisalter 7 proz. Kalilauge geschüttelt, mit Wasser neutralgewaschen, über K_2CO_3 getrocknet und eingengt. Der Rückstand wird im Kugelrohr destilliert oder umkristallisiert.

2-(3-Furyl)-1,3-dithian (**25**). Aus Furan-3-carbaldehyd und 1,3-Propandithiol. Zugabe des BF_3 -Etherats bei -5°C , Aufarbeitung nach 1 d Stehen bei -25°C . Ausbeute 45%, Schmp. 71°C (aus Petrolether) (Lit.²⁰ Schmp. $68-69^\circ\text{C}$). IR: 1248, 860 cm^{-1} (Furan). $^1\text{H-NMR}$ (WH 270, CDCl_3): $\delta = 1.94$ (dtt, $J = 14.5, 11, 3.5$ Hz, CH_2ax), 2.15 (dtt, $J = 14.5, 5.5, 3$ Hz, CH_2eq), 2.90 (ddd, $J = 14.5, 5.5, 3.5$ Hz, $\text{S-CH}_2\text{eq}$), 2.99 (ddd, $J = 14.5, 11, 3$ Hz, $\text{S-CH}_2\text{ax}$), 5.12 (s, CH), 6.50 (d, $J = 1.5$ Hz, 4-H, Furan), 7.38 (t, $J = 1.5$ Hz, 5-H, Furan), 7.53 ppm (m, 2-H, Furan). MS: *m/e* (%): 186 (M^+ , 100), 121 (37), 112 ($\text{M-C}_3\text{H}_4\text{S}$, 86), 111 ($\text{M-C}_3\text{H}_7\text{S}$, 69), 74 ($\text{C}_3\text{H}_6\text{S}$, 37), 43 ($\text{C}_2\text{H}_3\text{O}$, 96).

2-(2-Methyl-1-propen-1-yl)-1,3-dithian (**22**). Aus Prenal und 1,3-Propandithiol, Ausb. 89%, Sdp. $120^\circ\text{C}/2$ Torr (Lit.⁹ Sdp. $100^\circ\text{C}/0.1$ mm).

2-(2-Methyl-1-propen-1-yl)-1,3-dithiolan (**28**). Aus Prenal und 1,2-Ethandithiol, Ausb. 56%, Sdp. $110^\circ\text{C}/2$ Torr. $^1\text{H-NMR}$ (WH 270, CDCl_3): $\delta = 1.70$ (s, angespalten, CH_3), 1.72 (s, angespalten, CH_3), 3.17-3.41 (AA'BB'-System, 2 CH_2), 5.36, 5.32 ppm (AB-System, $J_{AB} = 10$ Hz, B-Teil mit $J = 1$ Hz als Septett aufgespalten, CH-CH). MS: *m/e* (%): 160 (M^+ , 84), 145 (M-CH_3 , 40), $\text{C}_7\text{H}_{12}\text{S}_2$ (160.3) Ber.: C, 52.45; H, 7.55. Gef.: C, 52.38; H, 7.50%.

Alkylierung der 1,3-Dithiane mit Prenylbromid (1) bzw. Geranyl-bromid (2)

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von 32.5 mmol Dithian in 150 ml abs. THF (über NaH abdestilliert) werden bei -78°C unter N_2 24 ml einer 15 proz. Lösung von Butyllithium in Hexan getropft. Bei dieser Temperatur wird noch 8 h gerührt. Danach werden 32.5 mmol frisch dest. 1 (dargestellt nach Lit.²³) bzw. 2 (dargestellt nach Lit.²⁴) in abs. THF zugetropft, und es wird 12 h im Kühlbad stehengelassen, wobei die Temperatur der Lösung langsam bis auf Raumtemp. steigt. Die Lösung wird dann in Wasser gegossen und 2 mal mit CHCl_3 extrahiert. Die org. Extrakte werden mit 10 proz. Kalilauge geschüttelt, mit Wasser neutralgewaschen, über K_2CO_3 getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Ether/Petrolether (1:4) chromatographiert. Die Fraktionen werden eingeeengt und im Kugelrohr destilliert.

2 - (3 - Methyl - 2 - butenyl) - 2 - (2,6 - dimethyl - 5 - heptenyl) - 1,3 - dithian (4). Aus 6.8 g 3 und 4.18 g 1, Ausb. 47%, Sdp. $130^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr. $^1\text{H-NMR}$ (A-60 D, CDCl_3): $\delta = 1.02$ (d, $J = 6$ Hz, CH_3), 1.5-2.4 (m, $4\text{CH}_3 + 4\text{CH}_2 + \text{CH}$), 2.5-3.0 (m, $2\text{CH}_2\text{S} + \text{C}=\text{CH}_2$), 5.0-5.3 ppm (m, $2 = \text{CH}$). MS: *m/e* (%): 312 (M^+ , 1), 244 ($\text{M}-\text{C}_5\text{H}_8$, 47), 243 ($\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9$, 33), 175 ($\text{M}-\text{C}_5\text{H}_8-\text{C}_5\text{H}_9$, 15), 169 (25), 159 (38), 121 (63), 119 (42), 109 (78), 69 (100), 95 (35), 81 (52). $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{S}_2$ (312.6). Ber.: C, 69.16; H, 10.32; S, 20.52. Gef. C, 68.92; H, 10.41; S, 20.61%.

2 - (3 - Methyl - 2 - butenyl) - 2 - (2,6 - dimethyl - 1,5 heptadienyl) - 1,3 - dithian (8a/b). Aus 15.9 g 7a/b und 9.7 g 1, E,Z-Gemisch, nach $^{13}\text{C-NMR}$ 70:30, Ausb. 75%, Sdp. $110^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr. $^1\text{H-NMR}$ (A-60 D, CDCl_3): $\delta = 1.5-1.8$ (m, $4\text{CH}_3 + \text{CH}_2$), 1.92 (d, $J = 1.5$ Hz, CH_3), 1.8-2.2 (m, 2CH_2), 2.6-3.0 ($2\text{CH}_2\text{S} + \text{C}=\text{CH}_2$), 5.0-5.3 (m, $2 = \text{CH}$), 5.3-5.5 ppm (m, $=\text{CH}$). MS: *m/e* (%): 310 (M^+ , 7), 241 ($\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9$, 84), 173 (22), 69 (100). $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{S}_2$ (310.6). Ber.: C, 69.61; H, 9.74. Gef. C, 69.11; H, 9.83%.

2 - (3 - Methyl - 2 - butenyl) - 2 - (4 - isopropenyl - cyclohex - 1 - en - 1 - yl) - 1,3 - dithian (12). Aus 2.0 g 11 und 1.35 g 1, Ausb. 57%, Sdp. $150^{\circ}\text{C}/0.07$ Torr. $^1\text{H-NMR}$ (HA-100, CDCl_3): $\delta = 1.5-1.8$ (m, $3\text{CH}_3 + 2\text{CH}_2$), 1.8-2.3 (m, $2\text{CH}_2 + \text{CH}$), 2.3-3.2 (m, $2\text{CH}_2\text{S} + \text{C}=\text{CH}_2$), 4.65-4.8 (s, br, $=\text{CH}_2$), 4.9-5.3 (t, br, $J = 7$ Hz, $=\text{CH}$), 6.6-6.8 ppm (s, br, $=\text{CH}$). MS: *m/e* (%): 308.1646 (M^+ , 8 ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{S}_2$ 308.1633), 241 ($\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9$, 100), 173 (30), 69 (94). Ber.: C, 70.07; H, 9.15. Gef.: C, 70.15; H, 9.14%.

2 - (6,6 - Dimethyl - bicyclo[3.1.1]hept - 2 - en - 2 - yl) - 2 - (3 - methyl - 2 - butenyl) - 1,3 - dithian (16). Aus 7.8 g 15 und 4.85 g 1, Ausb. 65%, Sdp. $140^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr. $^1\text{H-NMR}$ (EM-390, CDCl_3): $\delta = 0.88$ (s, CH_3), 1.31 (s, CH_3), 1.64 (s, CH_3), 1.71 (s, CH_3), 1.5-2.3 (m, $4\text{CH}_2 + 2\text{CH}$), 2.3-3.1 (m, $2\text{CH}_2\text{S}$), 5.0-5.3 (t, br, $J = 7$ Hz, $=\text{CH}$), 5.8-6.0 ppm (s, br, $=\text{CH}$). MS: *m/e* (%): 308 (M^+ , 3), 240 (16), 239 ($\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9$, 100), 91 (13), 69 (13). $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{S}_2$ (308.6). Ber.: C, 70.07; H, 9.15. Gef.: C, 70.26; H, 9.16%.

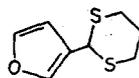
2 - (3 - Methyl - 2 - butenyl) - 2 - (3 - furyl) - 1,3 - dithian (26). Aus 0.93 g 25 und 0.75 g 1, Rohprodukt im Kugelrohr destilliert, Ausb. 68%, Sdp. $160^{\circ}\text{C}/0.05$ Torr, IR: 1248, 865 cm^{-1} (Furan). $^1\text{H-NMR}$ (WH 270, CDCl_3): $\delta = 1.54$ (s, CH_3), 1.69 (d, $J = 1$ Hz, CH_3), 1.80-2.08 (m, CH_2), 2.65 (d, $J = 7$ Hz, $=\text{C}-\text{CH}_2$), 2.67 (ddd, $J = 14, 3, 2$ Hz, $\text{S}-\text{CH}_2\text{eq}$), 2.86 (ddd, $J = 14, 11, 3$ Hz, $\text{S}-\text{CH}_2\text{ax}$), 5.12 (tm, $J = 7$ Hz, $=\text{CH}$), 6.47 (dd, $J = 1.5, 1$ Hz, 4-H, Furan), 7.40 (t, $J = 1.5$ Hz, 5-H, Furan), 7.50 ppm (m, 5-H, Furan). MS: *m/e* (%): 254 (M^+ , 3), 184 ($\text{M}-\text{C}_5\text{H}_{10}$, 100), 179 ($\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9\text{S}$, 12), 111 (29). $\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{OS}_2$ (254.4). Ber.: C, 61.37; H, 7.13. Gef.: C, 61.86; H, 7.03%.

2 - (3,7 - Dimethyl - 2,6 - octadienyl) - 2 - (2 - methyl - 1 - propenyl) - 1,3 - dithian (23). Aus 2.61 g 22 und 3.26 g 2, Ausb. 56%, Sdp. $110^{\circ}\text{C}/0.02$ Torr. $^1\text{H-NMR}$ (WH 270, CDCl_3): $\delta = 1.59$ (s, CH_3), 1.64 (s, CH_3), 1.66 (s, CH_3), 1.74 (s, angespalten, CH_3), 1.90-2.12 (m, 4CH_2), 1.98 (d, $J = 1$ Hz, CH_3), 2.72-2.95 (m, $2\text{CH}_2\text{S}$), 5.06-5.16 (m, $=\text{CH}$), 5.25 (tm, $J = 7$ Hz, $=\text{CH}$), 5.37-5.42 ppm (m, $=\text{CH}$). MS: *m/e* (%): 310 (M^+ , 1), 230 (63), 173 ($\text{M}-\text{C}_{10}\text{H}_{17}$, 95), 155 (44), 123 (23), 114 (42), 113 (38), 111 (41), 106 (36), 99 (68), 93 (38), 81 (41), 69 (C_5H_9 , 59), 55 ($\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 37), 41 (C_5H_5 , 100). $\text{C}_{18}\text{H}_{30}\text{S}_2$ (310.6). Ber.: C, 69.61; H, 9.74. Gef.: C, 69.15; H, 9.65%.

2 - (6,6 - Dimethyl - bicyclo[3.1.1]hept - 2 - en - 2 - yl) - 2 - (3,7 - dimethyl - 2,6 - octadienyl) - 1,3 - dithian (19). Aus 2.4 g 15 und

2.2 g 2, Ausb. 50%, Sdp. $200^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr. $^1\text{H-NMR}$ (EM-390): $\delta = 0.87$ (s, CH_3), 1.33 (s, CH_3), 1.60 (s, 2CH_3), 1.70 (s, CH_3), 1.7-2.3 (m, 4CH_2), 2.3-3.0 (m, $2 = \text{C}-\text{CH}_2 + 2\text{S}-\text{CH}_2 + 2\text{CH}$), 4.9-5.3 (m, $2 = \text{CH}$), 5.8-6.0 ppm (m, Ring $=\text{CH}$). MS: *m/e* (%): 376 (M^+ , 2), 302 ($\text{M}-\text{C}_5\text{H}_8\text{S}$, 6), 300 ($\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9\text{S}$, 6), 296 (4), 281 (20), 239 ($\text{M}-\text{C}_5\text{H}_7\text{S}-2\text{CH}_3$, 9), 167 (13), 164 (24), 149 ($\text{M}-\text{C}_5\text{H}_6\text{S}_2-\text{C}_5\text{H}_7$, 31), 95 (100), 91 (C_5H_7 , 24), 69 (C_5H_9 , 27), 58 (47). $\text{C}_{23}\text{H}_{36}\text{S}_2$ (376.7). Ber.: C, 73.34; H, 9.63. Gef.: C, 73.16; H, 9.54%.

2 - (3 - Furyl) - 2 - (3,7 - dimethyl - octa - 2,6 - dienyl) - 1,3 - dithian (27). Aus 1.86 g 25 und 2.17 g 2, Ausb. 50%, Sdp. $175^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr. IR: 1248, 860 cm^{-1} (Furan). $^1\text{H-NMR}$ (WH 270, CDCl_3): $\delta = 1.53$ (s, CH_3), 1.59 (s, CH_3), 1.67 (d, $J = 1$ Hz, CH_3), 1.78-2.11 (m, 3CH_2), 2.67 (d, $J = 7$ Hz, CH_2), 2.60-2.73 (m, $\text{S}-\text{CH}_2$ eq), 2.85 (ddd, $J = 14.5, 11, 3$ Hz, $\text{S}-\text{CH}_2$ ax), 5.01-5.18 (m, $2 = \text{CH}$), 6.47 (m, 4-H, Furan), 7.39 (t, $J = 1.5$ Hz, 5-H, Furan), 7.48 ppm (m, 2-H, Furan). MS: *m/e* (%): 322 (M^+ , 5), 253 ($\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9$, 4),

242 (22), 187 (21), 186 (22), 185 ( , 100), 136

($\text{C}_{10}\text{H}_{16}$, 21) 135 ($\text{C}_{10}\text{H}_{15}$, 21), 126 (C_9H_{18} , 30), 121 (136- CH_3 , 25), 111 (C_8H_{15} , 36), 93 (53), 69 (C_5H_9 , 45), 41 (53). $\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{OS}_2$ (322.5). Ber.: C, 67.03; H, 8.13. Gef.: C, 66.86; H, 8.02%.

Hydrolyse der Dithiane

Allgemeine Vorschrift: Eine Lösung von 1 mmol Dithian in 17 ml 85 proz. Methanol wird mit 1 mmol HgO und 2.1 mmol HgCl_2 2 h bei 25°C gerührt. Die Lösung wird filtriert und der Rückstand mit CH_2Cl_2 gewaschen. Das Filtrat wird mit NH_4Cl -Lösung geschüttelt, über MgSO_4 getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand wird im Kugelrohr destilliert.

2,7,11 - Trimethyl - dodeca - 2,6,10 - trien - 5 - on (9a/b). Aus 930 mg 8a/b, E,Z-Gemisch, nach GC 70: 30, Ausb. 50%, Sdp. $80^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr. IR: 1695 (CO), 1620 cm^{-1} (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (EM-390): $\delta = 1.5-1.8$ (m, 4CH_3), 2.07 (s, CH_3), 1.9-2.6 (m, 2CH_2), 2.95 (d, $J = 7$ Hz, COCH_2), 4.9-5.1 (m, $=\text{CH}$), 5.1-5.4 (t, br, $J = 7$ Hz, $=\text{CH}$), 5.91 ppm (s, $=\text{CH}-\text{CO}$). MS: *m/e* (%): 220 (M^+ , 2), 151 ($\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9$, 56), 123 ($\text{M}-\text{C}_6\text{H}_9\text{O}$, 11), 69 (100). $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (220.4). Ber.: C, 81.76; H, 10.98. Gef.: C, 79.90; H, 10.51%.

E - 2,7,11 - Trimethyl - dodeca - 2,6,10 - trien - 4 - on (24). Aus 148 mg 23, Ausb. 35%, Sdp. $80^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr. IR: 1690 (CO), 1620 cm^{-1} (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (WH 270, CDCl_3): $\delta = 1.60$ (s, CH_3), 1.64 (s, CH_3), 1.68 (s, CH_3), 1.88 (s, angespalten, CH_3), 2.03-2.14 (m, 2CH_2), 2.15 (d, $J = 1$ Hz, CH_3), 3.12 (d, $J = 7$ Hz, CH_2), 5.04-5.14 (m, $=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{CO}$), 5.34 (tm, $J = 7$ Hz, $=\text{CH}$), 6.06-6.10 ppm (m, $\text{CO}-\text{CH}$). MS: *m/e* (%): 220 (M^+ , 8), 151 ($\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9$, 5), 73 (100), 69 (C_5H_9 , 18), 55 ($\text{CH}=\text{C}(\text{CH}_3)_2$, 28). $\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}$ (220.4). Ber.: C, 81.76; H, 10.98. Gef.: C, 81.12; H, 10.63%.

1 - (4 - Isopropenyl - cyclohex - 1 - en - 1 - yl) - 4 - methyl - pent - 3 - en - 1 - on (13). Aus 150 mg 12, Ausb. 55%, Sdp. $100^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr. IR: 1675 (CO), 1650 cm^{-1} (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (EM-390): $\delta = 1.63$ (s, CH_3), 1.74 (s, 2CH_3), 1.2-2.5 (m, $3\text{CH}_2 + \text{CH}$), 3.29 (d, $J = 6$ Hz, COCH_2), 4.70 (s, $=\text{CH}_2$), 5.25 (t, br, $J = 6$ Hz, $=\text{CH}$), 6.7-6.9 ppm (m, $=\text{CH}$). MS: *m/e* (%): 218.1675 (M^+ , 11, ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{O}$ 218.1671), 149 ($\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9$, 100), 93 (38), 79 (38), 69 (16). Ber.: C, 82.52; H, 10.16. Gef.: C, 81.55; H, 10.09%.

1 - (6,6 - Dimethyl - bicyclo[3.1.1]hept - 2 - en - 2 - yl) - 4 - methyl - pent - 3 - en - 1 - on (17). Aus 300 mg 16, Ausb. 55%, Sdp. $90^{\circ}\text{C}/0.1$ Torr. IR: 1670 (CO), 1625 cm^{-1} (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (EM-390): $\delta = 0.73$ (s, CH_3), 1.33 (s, CH_3), 1.63 (s, CH_3), 1.72 (s, CH_3), 2.0-2.3 (m, $6-\text{CH}_2$), 2.3-2.5 (m, $\text{CH}_2 + \text{CH}$), 2.88 (t, br, $J = 6$ Hz, CH), 3.22 (d, $J = 6.5$ Hz, COCH_2), 5.23 (t, br, $J = 7$ Hz, $=\text{CH}$), 6.5-6.7 ppm (m, $=\text{CH}$). MS: *m/e* (%): 218 (M^+ , 13), 175 ($\text{M}-\text{C}_5\text{H}_7$, 25), 149 ($\text{M}-\text{C}_5\text{H}_9$, 100), 121 (149-CO, 42), 105 (38), 93 (73), 91 (40), 79 (47), 77 (35), 69 (38). $\text{C}_{13}\text{H}_{22}\text{O}$ (218.3). Ber.: C, 82.52; H, 10.16. Gef.: 81.17; H, 10.10%.

1 - (6,6 - Dimethyl - bicyclo[3.1.1]hept - 2 - en - 2 - yl) - 4,8 - dimethyl - 3,7 - nonadien - 1 - on (20). Aus 280 mg 16, Ausb. 83%, Sdp. $190^{\circ}\text{C}/0.01$ Torr. IR: 1670 (CO), 1620 cm^{-1} (C=C). $^1\text{H-NMR}$ (EM-390): $\delta = 0.77$ (s, CH_3), 1.37 (s, CH_3), 1.60 (s, CH_3), 1.66 (s, angespalten, 2CH_3), 1.7-2.3 (m, 3CH_2), 2.3-2.6 (m, $=\text{C}-\text{CH}_2 + \text{CH}$ im Ring), 2.93 (t, angespalten, $J = 7$ Hz, $=\text{C}-\text{CH}$), 3.26 (d, $J = 7$ Hz, COCH_2), 4.9-5.2 (m, $=\text{CH}$), 5.30 (t, $J = 7$ Hz, $=\text{CH}$), 6.5-6.7 ppm (m, $=\text{CH}$ im Ring). MS: *m/e* (%): 286 (M^+ , 10), 243

(M-C₃H₇, 12), 217 (M-C₅H₉, 29), 204 (10), 175 (10), 163 (17), 149 (10), 121 (45), 109 (17), 107 (32), 105

(47), 95 (25), 93 (61), 91 (C₇H₇, 42), 81 (58), 79 (43), 77 (32), 69 (C₅H₉, 100). C₂₀H₃₀O (286.5) Ber.: C, 83.86; H, 10.56. Gef.: C, 83.53; H, 10.44%.

1 - (3 - Furyl) - 4 - methyl - pent - 3 - en - 1 - on (31). Aus 254 mg 26, Ausb. 73%, Sdp. 150°C/14 Torr (Lit.²⁵ Sdp. 122–126°C/20 mm). δ = 1.68 (s, CH₃), 1.77 (s, CH₃), 3.35 (d, *J* = 7 Hz, CH₂), 5.37 (tm, *J* = 7 Hz, =CH), 6.76 (s, angespalten, 4-H, Furan), 7.38 (s, angespalten, 5-H, Furan), 7.97 ppm (s, angespalten, 2-H, Furan). MS: *m/e* (%): 164 (M⁺, 18), 149 (M-CH₃, 4), 95 (C₅H₃O₂, 100).

1 - (3 - Furyl) - 4,8 - dimethyl - nona - 3,7 - dien - 1 - on (32). Aus 322 mg 27, Ausb. 84%, Sdp. 120°C/0.1 Torr. IR: 1685 (CO), 1248, 1160, 865 cm⁻¹ (Furan). ¹H-NMR (EM-390): δ = 1.60 (s, CH₃), 1.68 (s, angespalten, 2CH₃), 2.06 (s, angespalten, 2CH₂), 3.36 (d, *J* = 7 Hz, COCH₂), 4.9–5.2 (m, =CH), 5.40 (t, *J* = 7 Hz, =CH), 6.73 (s, angespalten, 4-H, Furan), 7.39 (s, angespalten, 5-H, Furan), 7.95 ppm (s, angespalten, 2-H, Furan). MS: *m/e* (%): 232 (M⁺, 20), 212 (8), 197 (9), 189 (M-C₃H₇, 8), 163 (M-C₃H₉, 21), 152 (8), 122 (C₇H₄O₂, 16), 109 (C₆H₃O₂, 18), 107 (C₆H₃O₂, 13), 95 (C₅H₃O₂, 100), 69 (C₅H₉, 41). C₁₅H₂₀O₂ (232.3) Ber.: C, 77.55; H, 8.68. Gef.: 77.45; H, 8.61%.

2,7,11 - Trimethyl - dodeca - 2,10 - dien - 5 - on (5). Methode A¹ 500 mg (1.6 mmol) 4 werden mit 406 mg (1.5 mmol) HgCl₂ und 151 mg (0.7 mmol) HgO in 20 ml 95 proz. Aceton 4.5 h zum Sieden erhitzt. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Ether gewaschen und zum Filtrat die 3 fache Menge Wasser gegeben. Die wässrige Phase wird 2 mal mit Ether extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden dann mit Wasser, NH₄Cl-Lösung und nochmals mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Ether/Petrolether (5:95) chromatographiert und die vereinigten Fraktionen im Kugelrohr destilliert. Ausb. 40%, Sdp. 80°C/0.05 Torr. IR (CHCl₃): 1710 cm⁻¹ (CO). ¹H-NMR (A-60 D, CDCl₃): δ = 0.88 (d, *J* = 6 Hz, CH₃), 1.0–2.5 (m, 4CH₃ + 3CH₂ + CH), 3.05 (d, *J* = 7.5 Hz, COCH₂), 4.9–5.5 ppm (m, 2 =CH). MS: *m/e* (%): 222 (M⁺, 5), 170 (M-C₃H₇, 10), 153 (M-C₃H₉, 65), 109 (86), 95 (25), 83 (20), 81 (36), 69 (100). C₁₅H₂₆O (222.4) Ber.: C, 81.02; H, 11.79. Gef.: C, 80.89; H, 11.70%.

Methode B¹. Zu 200 mg (0.64 mmol) 4 in 5 ml 80 proz. Methanol und 10 ml Aceton werden 540 mg (1.92 mmol) Chloramin T gelöst in 15 ml 80 proz. Methanol getropft. Die Lösung wird 20 min gerührt, mit 10 proz. NaCl-Lösung versetzt und mit Natronlauge alkalisch gemacht. Die wässrige Phase wird 2 mal mit Ether extrahiert. Die Extrakte werden mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet, eingeengt und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Ausb. 40%.

Reduktive Entschwefelung der Dithiane

Mit Na/NH₃ (allgemeine Vorschrift).¹⁵ Zu einer Lösung des Dithians (1.7 mmol) in 20 ml abs. Ether und 50 ml flüssigem NH₃ werden unter Rühren 500 mg Na in kleinen Stücken rasch gegeben (Blaufärbung). Nach 10 min wird tropfenweise mit Ethanol versetzt, bis die blaue Farbe verschwindet. Danach lässt man den NH₃ abdampfen. Das verbleibende Ethanol wird abdestilliert und der Rückstand mit Ether und Wasser versetzt. Die org. Phase wird abgetrennt, mit Wasser gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und eingeengt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Petrolether (Sdp. < 40°C) chromatographiert. Die erhaltenen Fraktionen werden nach DC-Prüfung zusammengefasst, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr destilliert.

2,6,11 - Trimethyl - 2,6,10 - dodecatrien (10a/b). Aus 520 mg 8a/b, E,Z-Gemisch, nach GC 70:30 (Ret.-Zeit 5.0 und 4.6 min), Ausb. 53%, Sdp. 90°C/3 Torr. ¹H-NMR (EM-390): δ = 1.60 + 1.69 (2s, 5CH₃), 1.8–2.1 (m, 4CH₂), 4.9–5.2 ppm (m, 3 =CH). (Lit.¹⁶ ¹H-NMR von 10a (CCL₄): δ = 0.50–1.72, 1.95, 5.03 ppm). MS: *m/e* (%): 206 (M⁺, 6), 164 (M-C₃H₆, 16), 137 (13), 123 (13), 95 (19), 82 (27), 81 (60), 69 (100). C₁₅H₂₆ (206.4). Ber.: C, 87.30; H, 12.70. Gef.: 86.99; H, 12.66%.

E - 2,6,11 - Trimethyl - 2,6,10 - dodecatrien (10a). Aus 200 mg

23, Ret.-Zeit 5.0 min, Ausb. 50%, Sdp., ¹H-NMR und MS identisch mit 10a/b.

4 - Isopropenyl - 1 - (4 - methyl - 3 - pentenyl) - 1 - cyclohexen (14). Aus 300 mg 12, Ausb. 15%, Sdp. 80°C/2 Torr (Lit.¹⁷ Sdp. 70°C/0.1 Torr). ¹H-NMR (WH 270, CDCl₃): δ = 1.63 (s, CH₃), 1.71 (s, angespalten, CH₃), 1.75 (s, angespalten, CH₃), 1.7–2.2 (m, 5CH₂ + CH), 4.72 (s, angespalten, =CH₂), 5.07–5.16 (t, br, *J* = 6 Hz, =CH), 5.40–5.45 ppm (m, =CH). MS: *m/e* (%): 204.1884 (M⁺, 67. ber. für C₁₅H₂₄ 204.1878), 189 (M-CH₃, 21), 161 (M-C₃H₇, 38), 135 (M-C₅H₉, 14), 122 (27), 119 (23), 107 (32), 105 (25), 93 (92), 91 (44), 79 (48), 69 (100). Ber.: C, 88.18; H, 11.84. Gef.: C, 87.23; H, 11.79%.

3 - (4 - Methyl - 3 - pentenyl) - furan (29). Aus 379 mg 26, Rohprodukt im Kugelrohr destilliert, Ausb. 59%, Sdp. 55°C/14 Torr (Lit.²⁶ Sdp. 80°C/18 mm). IR: 1250, 860 cm⁻¹ (Furan). ¹H-NMR (EM-390): δ = 1.60 (s, CH₃), 1.70 (s, CH₃), 1.8–2.6 (m, 2CH₂), 5.11 (tm, *J* = 7 Hz, =CH), 6.19 (s, angespalten, 4-H, Furan), 7.13 (s, angespalten, 2-H, Furan), 7.25 ppm (s, angespalten, 5-H, Furan).

3 - (4,8 - Dimethyl - nona - 3,7 - dienyl) - furan (30). Aus 240 mg 27, Rohprodukt im Kugelrohr destilliert, Ausb. 61%, Sdp. 80°C/2 Torr (Lit.²⁶ Sdp. 142°C/11 mm). IR: 1250, 860 cm⁻¹ (Furan). ¹H-NMR (WH 270, CDCl₃): δ = 1.59 (s, CH₃), 1.60 (s, CH₃), 1.69 (s, CH₃), 1.92–2.12 (m, 2CH₂), 2.25 (q, *J* = 7 Hz, CH₂), 2.46 (t, *J* = 7 Hz, CH₂), 5.09 (tm, *J* = 7 Hz, =CH), 5.17 (tm, *J* = 7 Hz, =CH), 6.28 (s, angespalten, 4-H, Furan), 7.21 (s, angespalten, 2-H, Furan), 7.34 ppm (t, *J* = 1.5 Hz, 5-H, Furan).

6,6 - Dimethyl - 2 - (4 - methyl - 3 - pentenyl) - bicyclo[3.1.1]hept - 2 - en (18). Aus 520 mg 16, Ausb. 41%, Sdp. 90°C/3 Torr. ¹H-NMR (EM-390): δ = 0.84 (s, CH₃), 1.10–1.9 (m, CH₂ + CH), 1.60 (s, CH₃), 1.67 (s, CH₃), 1.9–2.9 (m, 3CH₂ + CH), 4.9–5.3 ppm (m, 2 =CH). MS: *m/e* (%): 204 (M⁺, 14), 189 (M-CH₃, 12), 161 (M-C₃H₇, 59), 135 (M-C₃H₉, 27), 133 (20), 119 (51), 107 (39), 105 (57), 93 (65), 91 (100), 79 (43), 77 (29), 69 (65). C₁₅H₂₄ (204.3) Ber.: C, 88.16; H, 11.84. Gef.: C, 87.14; H, 11.73%.

6,6 - Dimethyl - 2 - (4,8 - dimethyl - 3,7 - nonadienyl) - bicyclo[3.1.1]hept - 2 - en (21). Aus 311 mg 19, Ausb. 48%, Sdp. 140°C/2 Torr. ¹H-NMR (WH 270, CDCl₃): δ = 0.83 (s, CH₃), 1.27 (s, CH₃), 1.1–1.5 (m, CH₂ + CH), 1.60 (s, 2CH₃), 1.69 (s, CH₃), 1.9–2.25 (m, 5CH₂), 2.25–2.4 (m, CH), 5.05–5.15 (m, 2 =CH), 5.15–5.22 ppm (m, =CH). MS: *m/e* (%): 272 (M⁺, 8), 229 (M-C₃H₇, 31), 161 (37), 145 (30), 133 (37), 119 (62), 105 (81), 91 (100), 81 (82), 79 (86), 69 (C₅H₉, 100), 57 (100), 55 (86). C₂₀H₃₂ (272.5) Ber.: C, 88.16; H, 11.84. Gef. C, 88.10; H, 11.61%.

2,6,11 - Trimethyl - dodeca - 2,10 - dien (6). 500 mg 4 und 8 g Raney-Nickel (BASF-Katalysator H 1–50 in Ethanol) in 50 ml abs. Ethanol werden 2 h bei 25°C gerührt. Der Katalysator wird mehrfach mit Ether ausgewaschen und die Lösung filtriert. Das Ethanol/Ether-Gemisch wird abdestilliert und der Rückstand an Kieselgel mit Petrolether (Sdp. < 40°C) chromatographiert. Von den zusammengefassten Fraktionen wird das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand im Kugelrohr destilliert. Ausb. 30%, Sdp. 90°C/3 Torr. ¹H-NMR (EM-390): δ = 0.85 (d, *J* = 6 Hz, CH₃), 0.8–1.5 (m, 3CH₂ + CH), 1.59 (s, 2CH₃), 1.67 (s, 2CH₃), 1.7–2.2 (m, 2 =C-CH₂), 5.40 (t, br, *J* = 7 Hz, =CH), 5.2–5.5 ppm (m, =CH). MS: *m/e* (%): 208 (M⁺, 5), 152 (3), 137 (5), 123 (8), 109 (M-C₇H₁₅, 37), 95 (29), 82 (45), 81 (35), 69 (100). C₁₅H₂₈ (208.4) Ber.: C, 86.46; H, 13.54. Gef.: C, 85.23; H, 13.11%.

Danksagung—Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung und der Haarmann & Reimer GmbH für grosszügige Chemikalienspenden.

LITERATUR

- ¹D. Seebach, *Synthesis* 17 (1969).
- ²D. Seebach und E. J. Corey, *J. Org. Chem.* **40**, 231 (1975).
- ³A. Hoppmann, P. Weyerstahl und W. Zummack, *Liebigs. Ann. Chem.* **1547** (1977).
- ⁴W. Hurdeman, H. Wynberg und D. W. Emerson, *Synth. Commun.* **7** (1972).
- ⁵I.-L. Chang, *Tetrahedron Letters* 1989 (1972).
- ⁶T.-L. Ho, H. C. Ho und C. M. Wong, *J. C. S. Chem. Commun.* **791** (1972).

- ⁷T.-L. Ho und C. M. Wong, *Synthesis* 561 (1972).
- ⁸E.-J. Corey und B. W. Erickson, *J. Org. Chem.* **36**, 3553 (1971).
- ⁹C. A. Reece, J. O. Rodin, R. G. Brownlee, W. G. Duncan und R. M. Silverstein, *Tetrahedron* 4249 (1968).
- ¹⁰E. J. Corey und D. Crouse, *J. Org. Chem.* **33**, 298 (1968).
- ¹¹G. R. Pettit und E. E. van Tamelen, *Org. Reactions* **12**, 356 (1962).
- ¹²R. E. Ireland, T. J. Wrigley und W. G. Young, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 4604 (1958).
- ¹³V. Georgian, R. Harrison und N. Gubisch, *J. Am. Chem. Soc.* **81**, 5834 (1959).
- ¹⁴T. Mukaiyama, M. Hayashi und K. Narasaka, *Chem. Letters* 291 (1973).
- ¹⁵D. C. Humber, A. R. Pinder und R. A. Williams, *J. Org. Chem.* **32**, 2335 (1967).
- ¹⁶J. A. Katzenellenbogen und R. S. Lenox, *J. Org. Chem.* **38**, 326 (1973).
- ¹⁷W. Eisfelder und P. Weyerstahl, *Liebigs Ann. Chem.* 988 (1977).
- ¹⁸S. D. Sharma, M. Singh, M. L. Sharma und A. S. Sethi, *Indian J. Chem., Sect. B* **14**, 1008 (1976).
- ¹⁹S. Takahashi, *Synth. Commun.* 331 (1976).
- ²⁰Eli Lilly and Company (Erf. T. L. Emmick), *U.S.-Pat.* 187 891 (8. Okt. 1971) [C.A. **79**, 146 136 b].
- ²¹G.-M. Petruck, Dissertation, Berlin (1975); R. Freimuth, Dissertation, Berlin (1975).
- ²²R. J. Abraham und W. A. Thomas, *J. Chem. Soc.* 335 (1965); H. T. Kalf und E. Havinga, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **85**, 467 (1966).
- ²³A. Roedig, In *Methoden der Organischen Chemie* (Houben-Weyl-Müller), Bd. 5/4, S. 126. Thieme, Stuttgart (1960).
- ²⁴A. Mondon, *Chem. Ber.* **88**, 724 (1955).
- ²⁵T. Ueda und Y. Fujita, *Chem. Ind. (London)* 1618 (1962).
- ²⁶K. Kondo und M. Matsumoto, *Tetrahedron Letters* 391 (1976).