

TERPENE UND TERPENDERIVATE—IX

α -CURCUMEN, β -CURCUMEN UND ar-TURMERON DURCH ALKYLIERUNG VON C₅- UND C₁₀-DITHIANEN

H. H. BOKEL, 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 30 March 1979)

Zusammenfassung—Das Dithian 11 wird mit Prenylbromid zu 12 alkyliert. Dessen Hydrogenolyse mit Raney-Nickel ergibt α -Curcumen (6), die Hydrolyse das Keton 13. Prenal-dithian (14) wird mit 8 zu 15 alkyliert, das bei der Hydrolyse ar-Turmeron (16) liefert. Die Umsetzung von 15 mit Natrium in Ammoniak führt zu einem Gemisch von α -Curcumen (6) und β -Curcumen (10).

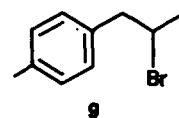
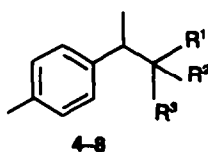
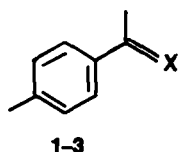
Abstract—The dithiane 11 is alkylated with prenyl bromide to give 12. Hydrogenolysis of 12 with Raney-Nickel yields α -curcumene (6), hydrolysis of 12 gives the ketone 13. Prenal dithiane (14) is alkylated with 8 to give 15. ar-Turmerone (16) is formed by hydrolysis of 15. Reaction of 15 with sodium in liquid ammonia leads to a mixture of α -curcumene (6) and β -curcumene (10).

Um sesquiterpenoide Verbindungen aus einem C₅- und einem C₁₀-Baustein durch Corey-Seebach-Alkylierung aufzubauen,¹ bieten sich zwei Möglichkeiten an. Entweder wird das Dithian eines C₁₀-Aldehyds mit Prenylbromid oder Prenal-dithian (14) mit einem geeigneten C₁₀-Bromid alkyliert. Da der jeweilige C₅-Baustein leicht in grösseren Mengen erhältlich ist, ist die Hauptaufgabe die Darstellung des C₁₀-Partners.

Zur Synthese von α -Curcumen (6) bot sich der Weg über die Umsetzung des C₁₀-Dithians 11 mit Prenylbromid zu 12 und dessen Hydrogenolyse mit Raney-Nickel an, da bei der reduktiven Entschwefelung der Dithiane von α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen wie z.B. 15 Komplikationen auftreten.¹

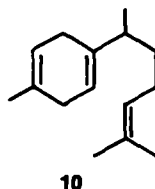
–20°C mit Butyllithium metalliert und anschliessend mit Prenylbromid zu 12 alkyliert wurde. Bei der Hydrogenolyse von 12 mit Raney-Nickel in absolutem Ethanol wurde α -Curcumen (6) erhalten. Allerdings musste chromatographisch von Nebenprodukten, die durch Isomerisierung bzw. Hydrierung der Doppelbindung entstanden, abgetrennt werden. Bei der Anwendung von Raney-Nickel in DMSO, wodurch solche Nebenreaktionen vermieden werden sollen,³ wird das Dithian 12 unverändert zurückgehalten. Die Hydrolyse von 12 mit HgO/HgCl₂ in wässrigem Methanol ergab glatt das Keton 13, ein Isomeres des ar-Turmerons (16), das bisher noch nicht in der Natur gefunden wurde.

Zur Turmeron-Synthese wurde nun die Darstellung des



	X
1	O
2	CHOCH ₃
3	CH(CH ₂) ₂ CH ₃

	R ¹	R ²	R ³
4		=O	H
5		=O	CH ₂ CH = C(CH ₃) ₂
6	H	H	CH ₂ CH = C(CH ₃) ₂
7	H	H	OH
8	H	H	Br



Zuerst sollte die nach Lit.² unbefriedigende Darstellung des Aldehyds 4 verbessert werden. Wittig-Synthese des Ketons 1 mit Methoxymethyl-triphenylphosphoniumchlorid in Gegenwart von NaH in DMSO ergibt in sehr guter Ausbeute den Enolether 2. Mit Butyllithium in Ether sind die Ausbeuten nur mässig, wobei noch grössere Mengen des Nebenprodukts 3 entstehen. Zur Hydrolyse von 2 zu 4 erwies sich Perchlorsäure in Ether³ bei Raumtemperatur als optimal. Über sein Bisulfid-Addukt wurde 4 rein erhalten. Danach wurde mit 1,3-Propanedithiol/BF₃^{1,4} zu 11 umgesetzt, das bei –40° bis

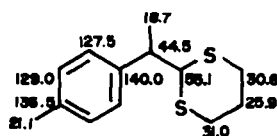
C₁₀-Bromids 8 gegenüber einer älteren Arbeit⁶ modifiziert. Durch Reduktion von 5 mit LiAlH₄ zum Alkohol 7 und dessen Umsetzung mit Dibrom-triphenylphosphoran⁷ zu 8 konnten sehr gute Ausbeuten erzielt werden. Reaktion von 7 mit PBr₃ nach einer Analogvorschrift⁸ ergab dagegen ein Gemisch aus 8 und 9, das durch "falsche" Öffnung des als Zwischenstufe gebildeten Phenonium-Kations entsteht. Die Alkylierung des metallierten Dithians 14 mit 8 bei –70°C zu 15 verlief glatt. Nachfolgende Hydrolyse mit HgO/HgCl₂ lieferte ar-Turmeron. (16).

Der Versuch der reduktiven Entschwefelung mit Raney-Nickel ergab, wie vorhergesehen, nur schwer trennbare Gemische, die wenig 6 enthielten. Auch bei der Reduktion in DMSO ist dessen Anteil nicht wesentlich. Die Hydrogenolyse mit Natrium in flüssigem NH_3 (Birch-Bedingungen) ist an sich für die Dithiane von α, β -ungesättigten Carbonylverbindungen gut geeignet,¹ sollte hier jedoch zu Komplikationen durch Angriff des aromatischen Rings führen. Andererseits war die Reduktion von α -Curcumen (6) zu β -Curcumen (10) unter diesen Bedingungen bekannt.⁹ Wir haben nun 15 mit Natrium in flüssigem NH_3 umgesetzt und ein Gemisch von 6 und 10 erhalten, dessen Zusammensetzung von der angewandten Menge Natrium abhing. Eine Trennung der beiden Kohlenwasserstoffe ist präparativ gaschromatographisch leicht möglich.

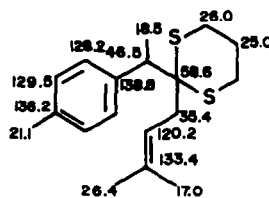
¹³C-NMR-Spektren

Zur Ergänzung unserer Untersuchungen der ¹³C-NMR-Spektren von Thioacetalen¹⁰ haben wir 11, 12, 14 und 15 vermessen. Dabei zeigt sich, dass die Tieffeldverschiebung durch die Alkylierung einen relativ kleinen Wert (3.5 ppm) annimmt, wenn das Ausgangsdithian durch entsprechende Substitution bereits einen hohen δ -Wert hat (11 → 12). Anderenfalls (14 → 15) ist die Verschiebung von 8.7 ppm normal.¹⁰

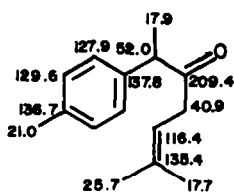
Wie eine Gegenüberstellung von 12 und 13 bzw. 15 und 16 zeigt, sind die α -ständigen, gesättigten C-Atome bei Dithianen um etwa 5 ppm nach höherem Feld verschoben als die der jeweiligen Ketone.



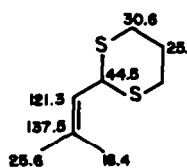
11



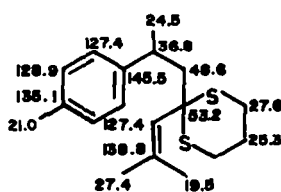
12



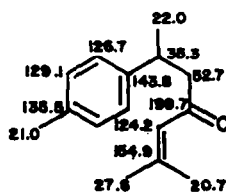
13



14



15



16

EXPERIMENTELLER TEIL

IR-Spektren: Perkin-Elmer 257, in CCl_4 . ¹H-NMR-Spektren: Varian EM-390, in CCl_4 ; Bruker WH-270, in CDCl_3 (TMS als innerer Standard). ¹³C-NMR-Spektren: Varian CFT-20, in CDCl_3

(TMS als innerer Standard). Massenspektren: Varian-MAT 711 (70 eV). Analyt. GC: Perkin-Elmer F-7, Säule SE 52 auf Chromosorb W, N_2 als Trägergas. Präp. GC: Varian Autoprep A 700, Säule SE 52 auf Chromosorb W, H_2 als Trägergas. Alle organischen Extrakte wurden mit MgSO_4 getrocknet.

Darstellung der Ausgangsverbindungen

1 - Methoxy - 2 - (4 - tolyl) - 1 - propen (2), E, Z - Gemisch. a. Mit NaH in DMSO: Aus 6.0 g 80-proz. NaH in Paraffinöl (0.20 mol), das unter N_2 mit Ether gewaschen und trocken gesaugt wird, und 100 ml über CaH_2 destilliertem DMSO wird bei 80°C innerhalb 1 h eine Lösung hergestellt. Diese wird auf 15°C abgekühlt und eine Lösung von 68.4 g (0.20 mol) Methoxymethyl - triphenyl - phosphoniumchlorid¹¹ in 200 ml DMSO so zuge tropft, dass die Temp. nicht über 25°C steigt. Nach weiteren 5 min werden 13.4 g (0.10 mol) 4 - Methyl - acetophenon (1) zugegeben und 30 min bei langsamen Erwärmen auf 35°C gerührt. Danach wird in 300 ml Wasser gegossen, 3 mal mit Benzin extrahiert, mit Wasser gewaschen und eingeeengt. Nach Destillation bei 80°C/3 Torr werden 14.8 g (87%) 2 erhalten. IR: 1655 cm^{-1} (C=C-OCH₃). ¹H-NMR (EM-390): δ = 1.82 (d, J = 1.5 Hz; Z-CH₃), 1.90 (d, J = 1.5 Hz; E-CH₃), 2.30 (s; CH₃-Ar), 3.60 (s; E-OCH₃), 3.65 (s; Z-OCH₃), 5.96 (q, J = 1.5 Hz; Z-HC=), 6.26 (q, J = 1.5 Hz; E-HC=), 6.9-7.4 (m; 4 Ar-H). MS: m/e (%): 162 (M⁺, 91), 147 (M-CH₃, 33), 119 (100), 91 (57). b. Mit Butyllithium in Ether: 17.2 g (50 mmol) Methoxymethyl - triphenylphosphoniumchlorid werden bei -60°C unter N_2 in 30 ml Ether suspendiert und unter Rühren 33.2 ml 15% ige Butyllithium-Lösung in Hexan (55 mmol) zuge tropft. Nach 2 h Rühren bei -50°C werden 4.05 g (30 mmol) 1 zugegeben, langsam auf Raumtemp. erwärmt und noch 15 h gerührt. Nach Eingießen in Wasser wird ausgeethert, eingeeengt und am Kugelrohr destilliert. Bei 70-

90°C/3 Torr werden 2.35 g Rohprodukt erhalten, das nach GC neben 40% 1, 40% 2 und 20% 3 enthält. Durch präp. GC wird erhalten:

2-(4-Tolyl)-2-hexen (3). ¹H-NMR (EM-390): δ = 0.98 (t, J = 7

H_z; 6-H), 1.5 (m; 5-H), 1.62 (s, br; 1-H), 2.2 (m; 3-H), 2.30 (s; CH₃-Ar), 5.67 (t, br; J = 7 Hz; 3-H), 7.1 (m; Ar-H).

2-(4-Tolyl)-propanal (4). Zu 450 ml Ether werden unter Rückfluss 100 ml 60%ige HClO₄ so zugegossen, dass die Lösung mässig siedet. Nach Abkühlen werden 12.8 g (77 mmol) 2 zugegeben und 1 h gerührt. Dann werden 100 ml 40% ige Natronlauge und soviel gesättigte NaHCO₃-Lösung zugegeben, bis die wässrige Phase neutral ist. Die Etherphase wird auf 50 ml eingeeengt und 40 min intensiv mit 100 ml gesättigter NaHSO₃-Lösung und 10 ml Ethanol gerührt. Der Kristallbrei wird abgesaugt und mit Ethanol und Ether gewaschen. Das Bisulfit-Addukt wird dann mit einer Lösung von 30 g Soda in 100 ml Wasser und 100 ml Ether 3 h gerührt. Die Etherphase wird abgetrennt und die wässrige Phase 2 mal ausgeethert. Nach Einengen der Etherphasen wird im Kugelrohr destilliert. Ausb. 8.75 g (77%), Sdp. 125°C/15 Torr (Lit.¹² Sdp. 92–93°C/10 Torr). IR: 2810, 2175 (CHO), 1730 cm⁻¹ (C=O). ¹H-NMR (EM-390): δ = 1.38 (d, J = 7 Hz; CH₃), 2.31 (s; CH₃-Ar), 3.49 (qd, J = 7 + 1 Hz; CH), 6.9–7.2 (m; 4 Ar-H), 9.55 (d, J = 1 Hz; CHO).

2-(4-Tolyl)-1-propanol (7). 8.75 g (59 mmol) 4 werden in 50 ml Ether mit 0.585 g (16 mmol) LiAlH₄ wie üblich reduziert und aufgearbeitet. Nach Destillation im Kugelrohr werden 8.65 g (97%) 7 erhalten. Sdp. 100°C/7 Torr (Lit.⁵ Sdp. 102°C/5 Torr). IR: 3600–3200 (OH), 1045 cm⁻¹ (C–O). ¹H-NMR (EM-390): δ = 1.21 (d, J = 7 Hz; CH₃), 1.35 (s, br; OH), 2.30 (s; CH₃-Ar), 2.80 (sext., J = 7 Hz; CH), 3.55 (d, J = 7 Hz; CH₂O), 7.04 (s; 4 Ar-H). MS: m/e (%): 150 (M⁺, 21), 132 (M–H₂O, 2), 119 (M–CH₂OH, 100), 91 (17).

1 - Brom - 2 - (4 - tolyl) - propan (8). a. Mit Dibrom-triphenylphosphoran. Aus 4.60 g (18 mmol) Triphenylphosphoran und 2.65 g (17 mmol) Brom frisch bereitetes Dibrom-triphenylphosphoran wird bei 0°C vorgelegt. Dazu werden 1.66 g (11 mmol) 7, gelöst in 25 ml abs Pyridin, innerhalb 15 min zugegossen. Nach 1 h Rühren bei Raumtemp. wird in 40 ml gesättigte NaHCO₃-Lösung gegossen, 4 mal mit Benzin extrahiert und der Extrakt mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen. Nach Einengen wird im Kugelrohr destilliert. Ausb. 1.92 g (91%) 8, Sdp. 110°C/3 Torr (Lit.⁵ Sdp. 88°C/6 Torr) ¹H-NMR (WH-270): δ = 1.39 (d, J = 7 Hz; CH₃), 2.33 (s; CH₃-Ar), 3.10 (sext., J = 7 Hz; CH), 3.46, 3.56 (d AB-System, J = 7 + 10 Hz; CH₂Br), 7.1 (m; 4 Ar-H). MS: m/e (%): 212, 214 (M⁺, 12), 133 (M–Br, 8), 132 (M–HBr, 14), 119 (M–CH₂Br, 100), 91 (13). b. Mit PBr₃: Zu 2.0 g (12 mmol) 7 werden unter Rückkühlung 5.0 g (19 mmol) PBr₃ gegeben, danach 1 h bei Raumtemp. und 30 min bei 100°C gerührt. Dann wird auf Eis gegossen, 2 mal mit Benzin extrahiert und der Extrakt mit NaHCO₃-Lösung gewaschen. Nach Einengen wird im Kugelrohr bei 115°C/3 Torr destilliert, wobei 1.3 g eines Gemisches von 8 und 9 erhalten werden. Durch präp. GC wird abgetrennt: 2 - Brom - 1 - (4 - tolyl) - propan (9). ¹H-NMR (WH-270): δ = 1.68 (d, J = 7 Hz; CH₃), 2.33 (s; CH₃-Ar), 3.03, 3.18 (d AB-System, J = 7 + 14 Hz; CH₂), 4.28 (sext., J = 7 Hz; CHBr), 7.1 (m; 4 Ar-H).

2-[1-(4-Tolyl)ethyl]-1,3-dithian (11). Aus 4 nach der allg. Vorschrift in Lit.¹, Ausb. 91%, Sdp. 120°C/0.02 Torr. ¹H-NMR (WH-270): δ = 1.46 (d, J = 7 Hz; CH₃), 1.7–1.9 (5-CH₂ ax), 2.0–2.1 (m; 5-CH₂ eq), 2.33 (s; CH₃-Ar), 2.75–2.9 (m; 4- und 6-CH₂), 3.06 (qui, J = 7 Hz; CH-Ar), 4.24 (d, J = 7 Hz; SCHS), 6.8–7.2 (m; 4 Ar-H), MS: m/e (%): 238 (M⁺, 8), 119 (100), 91 (6). C₁₃H₁₈S₂ (238.4) Ber. C, 65.49; H, 7.61. Gef. C, 65.11; H, 7.72%.

Alkylierung, Hydrogenolyse bzw. Hydrolyse der Dithiane

2 - (3 - Methyl - 2 - butenyl) - 2 - [1 - (4 - tolyl) - ethyl] - 1,3 - dithian (12). Aus 11 und Butyllithium bei –40°C bis –20°C nach der allg. Vorschrift in Lit.¹, danach Zugabe von Prenylbromid bei –70°C. 12 kristallisiert nach der Chromatographie, Schmp. 42°C, Ausb. 78%. ¹H-NMR (WH-270): δ = 1.49 (d, J = 7 Hz; CH₃-CH), 1.55 (s, br; CH₃-C=), 1.76 (s, br; CH₃-C=), 1.7–2.0 (m; 5-CH₂), 2.31 (s; CH₃-Ar), 2.45–2.95 (m; 4- und 6-CH₂), 2.55, 2.78 (d AB-System, J = 7 + 15 Hz; CH₂-C=), 3.19 (q, J = 7 Hz; CH), 5.37 (t, br; J = 7 Hz; HC=), 7.08, 7.25 (A₂B₂-System, J_{AB} = 8 Hz; 4 Ar-H). C₁₈H₂₆S₂ (306.5) Ber. C, 70.53; H, 8.55. Gef. C, 70.32; H, 8.55%.

2 - (2 - Methyl - 1 - propenyl) - 2 - [2 - (4 - tolyl) - propyl] - 1,3 -

dithian (15). Aus 14¹ und Butyllithium bei –65°C bis –30°C nach der allg. Vorschrift in Lit.¹, danach Zugabe von 8 bei –70°C. Sdp. 105°C/0.02 Torr, Ausb. 85%. ¹H-NMR (WH-270): δ = 1.30 (d, J = 7 Hz; CH₃-CH), 1.59 (d, J = 1.5 Hz; CH₃-C=), 1.85 (d, J = 1.5 Hz; CH₃-C=), 1.9–2.0 (m; 5-CH₂), 2.31 (s; CH₃-Ar), 2.33, 2.49, 3.08 (ABC-System, J_{AB} = 14; J_{AC} = 6.5; J_{BC} = 5 Hz; CH₂-CH 2.7–2.85 (m; 4- und 6-CH₂), 5.26 (t, J = 1.5 Hz; HC=), 7.05–7.15 (m; 4 Ar-H). MS: m/e (%): 306 (M⁺, 0.5), 230 (11), 119 (100), 91 (13). C₁₈H₂₆S₂ (306.5) Ber. C, 70.53; H, 8.55. Gef. C, 70.58; H, 8.78%.

2-Methyl-6-(4-tolyl)-2-hepten (α-Curcumen) (6). 0.5 g (1.6 mmol) 12 und 8 g Raney-Nickel (BASF-Katalysator H 1–50 in Ethanol) in 80 ml abs. Ethanol werden 2 h bei 25°C gerührt. Danach wird filtriert und mehrfach mit Ether ausgewaschen. Nach dem Einengen wird mit Benzin chromatographiert und im Kugelrohr destilliert. Sdp. 110°C/2.5 Torr (Lit.¹³ Sdp. 125–127°C/15 Torr). Ausb. 0.08 g (24%). ¹H-NMR (WH-270): δ = 1.21 (d, J = 7 Hz; 7-CH₃), 1.52 (s, br; CH₃-C=), 1.67 (s, br; CH₃-C=), 1.5–1.7 (m; 5-CH₂), 1.88 (q, br, J = 7 Hz; 4-CH₂), 2.32 (s; CH₃-Ar), 2.66 (sext., J = 7 Hz; 6-H), 5.09 (t, br, J = 7 Hz; HC=), 7.1 (m; 4 Ar-H). (Lit.¹³ ¹H-NMR: δ = 1.21 (d, J = 6.8 Hz), 1.52 (s), 1.66 (s), 1.3–2.0 (m), 2.31 (s), 2.65 (sext.), 5.09 (t, J = 7 Hz), 7.08 (s).

1 - (2 - Methyl - 2 - hepten - 6 - yl) - 4 - methyl - 1,4 - cyclohexadien (β-Curcumen) (10). Aus 15 mit Na/NH₃ nach der allg. Vorschrift in Lit.¹. Nach der Destillation im Kugelrohr (Sdp. 120°C/2 Torr) werden 84% eines Gemisches aus 6 (45%) und 10 (55%) erhalten. Durch präp. GC (Ofentemp. 115°C) werden beide getrennt. 10: ¹H-NMR (WH-270): δ = 0.98 (d, J = 7 Hz; CH₃-CH), 1.2–1.5 (m; CH₂-CH), 1.56 (s, br; CH₃-C=), 1.65 (s, br; 2 CH₃-C=), 1.87 (q, br; J = 7 Hz; CH₂-C=), 2.06 (sext., J = 7 Hz; CH-CH₃), 2.55 (s, br; 3- und 6-CH₂), 5.08 (t, br; J = 7 Hz; =CH in der Kette), 5.42 (s, br; =CH im Ring). MS: m/e (%): 204 (M⁺, 19), 202 (M⁺-H₂, 6), 161 (13), 133 (14), 121 (44), 119 (88), 105 (75), 93 (100), 91 (68).

6 - Methyl - 2 - (4 - tolyl) - 5 - hepten - 3 - on (13). Aus 1 mmol 12, gelöst in 2 ml Ether und HgO/HgCl₂ nach der allg. Vorschrift in Lit.¹, Ausb. 75%, Sdp. 160°C/5 Torr. IR: 1720 (C=O), 1510 cm⁻¹. ¹H-NMR (EM-390): δ = 1.27 (d, J = 7 Hz; 1-H), 1.45 (s, br; CH₃-C=), 1.69 (s, br; CH₃-C=), 2.30 (s; CH₃-Ar), 2.90 (d, J = 7 Hz; 4-H), 3.64 (q, J = 7 Hz; 2-H), 5.17 (t, br, J = 7 Hz; HC=), 7.04 (s; 4 Ar-H).

2 - Methyl - 6 - (4 - tolyl) - 2 - hepten - 4 - on (ar-Turmeron) (16). Aus 1.3 mmol 15, gelöst in 5 ml Ether und HgO/HgCl₂ nach der obigen Vorschrift. Ausb. 57%, Sdp. 135°C/3 Torr (Lit.¹⁴ Sdp. 160–170°C/10 Torr). IR: 1690 (C=O), 1623 (C=C), 1510 cm⁻¹. ¹H-NMR (EM-390): δ = 1.21 (d, J = 7 Hz; 7-H), 1.83 (s, br; CH₃-C=), 2.09 (s, br; CH₃-C=), 2.29 (s; CH₃-Ar), 2.4–2.6 (m; 5-H), 3.25 (sext., J = 7 Hz; 6-H), 5.9 (m; HC=), 7.0 (s; 4 Ar-H). (Lit.¹⁴ ¹H-NMR: δ = 1.2 (d, J = 7 Hz), 1.81 (d, J = 2 Hz), 2.09 (d, J = 2 Hz), 2.27 (s), 2.55 (d, J = 8 Hz), 3.10 (m), 5.91 (m), 7.02 (s).

Danksagung—Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

1. A. Hoppmann und P. Weyerstahl, *Tetrahedron* 34, 1723 (1978); In Tab. 1, S. 1725 sind folgende Ziffern zu korrigieren (alte Ziffern): 3 (2), 4 (3), 7 (6), 8 (7), 15 (14), 16 (15), 19 (22), 22 (19), 23 (20), 27 (29).
2. W. S. Johnson, J. S. Belew, L. J. Chinn und R. H. Hunt, *J. Am. Chem. Soc.* 75, 4995 (1953).
3. S. G. Levine, *J. Am. Chem. Soc.* 80, 6150 (1958).
4. D. Seebach, *Synthesis* 17 (1969).
5. J.-P. Demoute, D. Hainaut, E. Toromanoff, *Compt. rend. Acad. Sc. (C)* 277, 49 (1973).
6. S. M. Mukkerji, *J. Ind. Chem. Soc.* 24, 341 (1947).
7. F. Borch, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 1616 (1977).
8. C. R. Hauser, P. S. Skell, R. D. Bright und W. B. Reafrow, *Ibid.* 69, 591 (1947).
9. A. J. Birch und S. M. Mukkerji, *J. Chem. Soc.* 2531 (1949).

- ¹⁰A. Hoppmann, P. Weyerstahl und W. Zummack, *Liebigs Ann. Chem.* 1547 (1977).
- ¹¹G. Wittig und M. Schlosser, *Chem. Ber.* 94, 1373 (1961).
- ¹²G. Gast und Y.-R. Naves, *Helv. Chim. Acta* 54, 1369 (1971).
- ¹³S. S. Hall, F. J. McEnroe, Ho-Jane Shue, *J. Org. Chem.* 40, 3306 (1975).
- ¹⁴O. P. Vig, S. D. Sharma, R. Vig und S. D. Kumar, *Indian J. Chem., Sect. B* 15, 991 (1977).