

Phosphoranaloge von Aminosäuren IV.¹ Synthesen ungewöhnlicher 1-Aminophosphonsäuren über Diels-Alder-Reaktionen von (*N*-Acyliminomethyl)phosphonsäurediethylestern

Thomas Schrader, Wolfgang Steglich*

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn, Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1, Germany

Syntheses of Unusual 1-Aminophosphonic Acids via Diels-Alder Reactions of Diethyl (*N*-Acyliminomethyl)phosphonates

(*N*-Acyliminomethyl)phosphonates **3** react with electron-rich dienes in (4 + 2)-cycloadditions either as dienophiles or as diene components to yield 3-(diethoxy)phosphoryl-2-azabicyclo[2.2.1]hept-5-enes **4** and 2-(diethoxy)phosphoryl-2,3-dihydro-4(1*H*)pyridone derivatives **6** or diethyl α -acylamino- γ -oxoalkylphosphonates **7** and **8**, respectively. Ene-reactions of **3** with 2-phenyl-1-propene, acetylacetone and quadricyclane afford the corresponding adducts **9** in low yield.

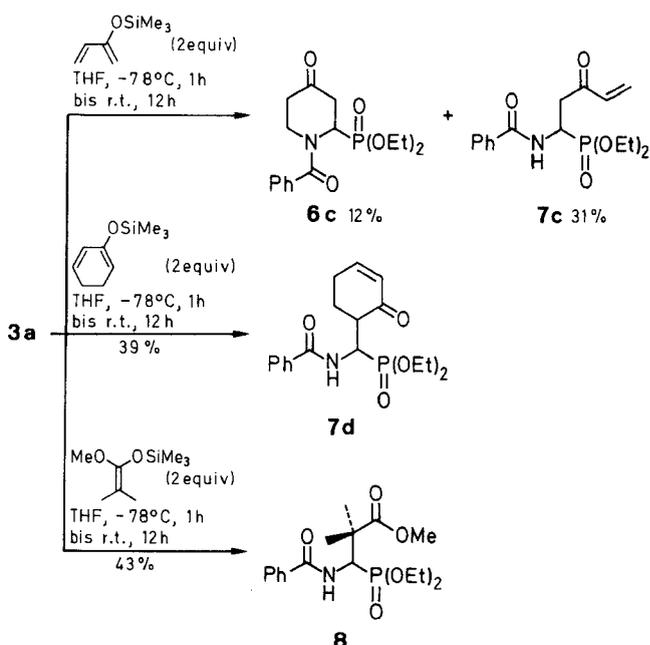
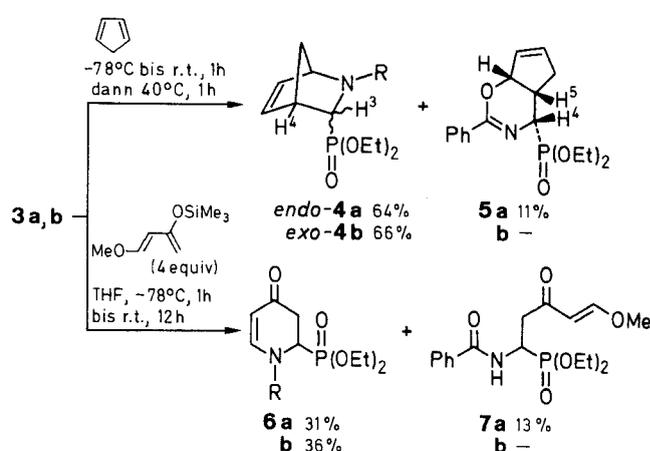
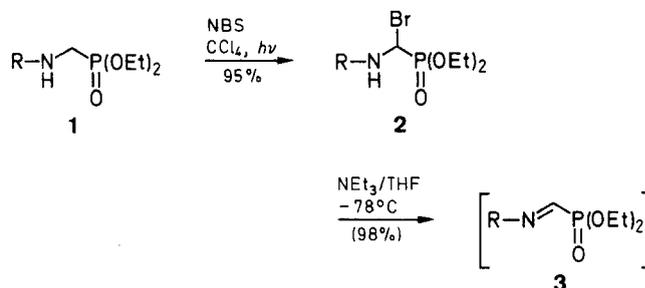
Seit einigen Jahren erfreuen sich Acylimine als Komponenten für Cycloadditionen zunehmender Beliebtheit². Sie vereinigen Dien- und Dienophil-Eigenschaften in einem Molekül und bieten sowohl den Zugang zu 1,3-Oxazin-Derivaten mit all ihren Folgeprodukten als auch zu Piperidinen, z. B. für Alkaloid-Synthesen.

Während Acylimino-acetate in diesem Sinne bereits erfolgreich eingesetzt wurden², ist über die Verwendung von Acyliminomethylphosphonaten in derartigen (4 + 2)-Cycloadditionen bis heute nichts bekannt. Wir berichten nun erstmals über den Einsatz von (*N*-Acyliminomethyl)phosphonsäureestern **3** als Komponenten für Dien-Synthesen, womit sich der Weg zu vielen neuen Strukturtypen mit einer 1-Aminophosphonsäure-Einheit eröffnet.

Die hochreaktiven, wegen ihrer großen Polymerisationstendenz nicht isolierbaren (*N*-Acyliminomethyl)phosphonsäureester **3** entstehen *in situ* bei tiefen Temperaturen durch Bromwasserstoff-Eliminierung aus den haltbaren [(*N*-Acylamino)bromomethyl]phosphonsäureestern **2**. Man erhält diese Schlüsselverbindungen in hoher Reinheit und Ausbeute durch Bromierung der (*N*-Acylamino)methyl)phosphonate **1** mit *N*-Bromsuccinimid¹ (s. Schema A).

Die salzfreie Lösung des (*N*-Acyliminomethyl)phosphonats **3** in Tetrahydrofuran wird bei -78°C mit einem Überschuß an Dien in Tetrahydrofuran versetzt und unter Rühren langsam auf Raumtemperatur aufgewärmt. Verwendet man Silylenolether, so wird anschließend mit Citronensäure milde hydrolysiert (Schema A).

Elektronreiche Diene wie Cyclopentadien ergeben die 3-(Diethoxy)phosphoryl-2-azabicyclo[2.2.1]hept-5-en-Derivate **4**; tragen sie zusätzlich Siloxy-Gruppen wie das bekannte *Danishesky*-Dien³, entstehen nach der Hydrolyse *N*-acyl-substituierte 2-(Diethoxy)phosphoryl-2,3-dihydro-4(1*H*)pyridinone **6**. Als Nebenprodukt beobachtet man im Fall des *N*-Benzoylimins **3a** stets das in geringen Mengen gebildete Produkt der Diels-Alder-Reaktion mit inversem Elektronenbedarf, **5a** und **7a**. Unter Verwendung des *N*-Sulfonylimins **3b** läßt sich diese Nebenreaktion vermeiden, und man erhält die einheitlichen Produkte **4b** und **6b** in höherer Ausbeute. Weniger elektronreiche Diene weichen auf die inverse



1-4, 6	a	b
R	PhCO	PhSO ₂

Diels-Alder-Reaktion aus und wirken mit ihrer Silylenolether-Funktionalität als Dienophile. Nach Hydrolyse erhält man die ungesättigten α -Amino- γ -oxo-phosphonate **7c, d**.

Der Verlauf der Cycloaddition wird sowohl von den sterischen als auch von den elektronischen Eigenschaften des eingesetzten Diens bestimmt. Beim Übergang vom cisoiden Cyclopentadien zum offenkettigen *Danishesky*-Dien sinkt der Anteil an „normalem“ Diels-Alder-Addukt auf die Hälfte ab; läßt man daraufhin die Methoxygruppe in 1-Stellung des Diens weg und macht es dadurch elektronenärmer, so wird die inverse Diels-Alder-Cycloaddition zur Hauptreaktion.

Bei Verwendung von 1-Methoxy-1-trimethylsiloxy-2-methylpropen als Dienophil gewinnt man das Phosphonospartat-Derivat 1-(*N*-Benzoylamino)-2-methoxycarbonyl-2-methyl-propyl-phosphonsäurediethylester (**8**).

Die Cycloaddition verläuft in allen Fällen regioselektiv: Das nucleophilste C-Atom des Silylenolethers greift am α -C-Atom des Acylimins an. Darüber hinaus zeigt die Reaktion des (*N*-Acyliminomethyl)phosphonats **3** mit Cyclopentadien eine interessante *N*-schutzgruppenabhängige Stereoselektivität: Während die *N*-Benzoylgruppe in **3a** die Phosphonat-Funktion in die *endo*-Stellung zu **4a** dirigiert, entsteht mit dem *N*-phenylsulfonyl-geschützten Imin **3b** ausschließlich das *exo*-Addukt **4b**.

Zur Konfigurationszuordnung wurden die Kopplungskonstanten für $^3J_{3-H,4-H}$ und der Anisotropie-Effekt der Phosphonat-Funktion auf die chemische Verschiebung der benachbarten Olefin- und Aromaten-Protonen herangezogen. Beim *N*-Benzoylderivat **4a** beträgt die Kopplungskonstante 6 Hz, während beim *N*-Phenylsulfonylderivat **4b** keine Kopplung erkennbar ist ($J < 1$ Hz). Damit korrelieren die berechneten Torsionswinkel⁴ zwischen 3-H und 4-H von 41.1° bzw. 86.2°, womit sich für **4a** bzw. **4b** die *endo*- bzw. *exo*-Stellung der Phosphonat-Gruppe ergibt. Jung und Mitarbeiter⁵ argumentieren bei den entsprechenden Acyliminoacetaten ähnlich.

Während im Fall des *exo*-Addukts ein äußerst schmales Signal für beide Olefin-Protonen im ¹H-NMR-Spektrum auffällt (Signalbreite < 10 Hz), erscheinen beim *endo*-Addukt zwei separate Multipletts bei $\delta = 5.90$ und 6.30, die durch Abschirmung des 5-H aufgrund der gegenüberliegenden *endo*-ständigen Phosphonat-Funktion zustandekommen. Schließlich erfahren auch die beiden *ortho*-Protonen des Phenylrings im *endo*-Addukt eine deutliche Abschirmung. Diese Überlegungen stehen im Einklang mit ausführlichen Untersuchungen⁶ an 3-substituierten *N*-Carbethoxy-2-azabicyclo[2.2.2]oct-5-enen.

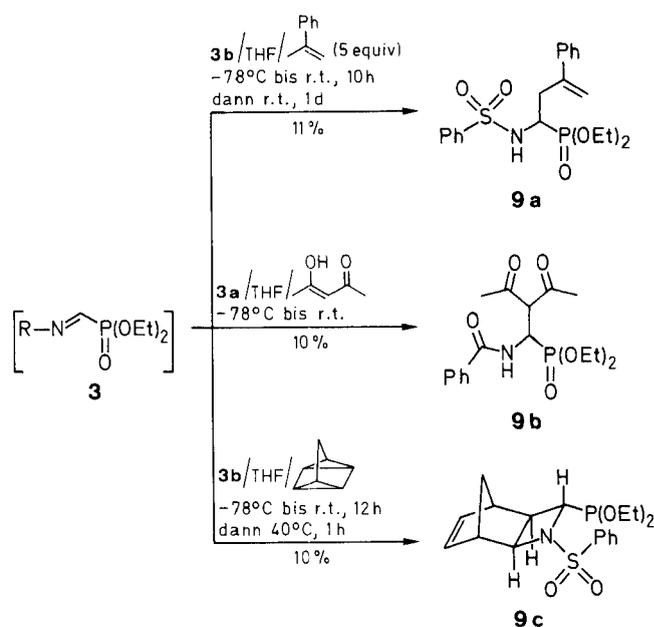
Betrachtet man die *exo*-Präferenz bei Acyliminoacetaten^{5,6}, überrascht die ausschließliche Bildung des *endo*-Addukts beim (Benzoyliminomethyl)phosphonat **3a**. Diese ersten Ergebnisse deuten an, daß sich durch entsprechende Wahl der *N*-Schutzgruppe gezielt das *endo*- oder *exo*-Addukt herstellen läßt.

Das bei der Cycloaddition von **3a** mit Cyclopentadien unter inversem Elektronenbedarf gebildete Nebenpro-

dukt 4-(Diethoxy)phosphoryl-4,4a,5,7a-tetrahydro-2-phenyl-cyclopent[*e*]-1,3-oxazin (**5a**) entsteht ebenfalls als ein einziges Diastereomer. Die 4.5 Hz-Kopplung zwischen 4-H und 5-H legt nahe, daß es sich auch in diesem Fall um das *endo*-Produkt handelt. Die berechneten Torsionswinkel⁴ betragen hier 159.3° für das *exo*- und 35.0° für das *endo*-Addukt.

Das unter inversem Elektronenbedarf gebildete Cyclohexenon-Derivat **7d** fällt im Unterschied zu den oben genannten Produkten als Diastereomeren-Gemisch (1:1) an.

Leider wird die Verwendung von (*N*-Acyliminomethyl)phosphonaten **3** als Partner von Cycloadditionen dadurch eingeschränkt, daß sowohl höhere Temperaturen (100°C) als auch die gebräuchlichen Lewisäuren (Titan(IV)-chlorid, Zinkchlorid, Zinn(IV)-chlorid, etc.) die Verbindungen **3** zersetzen. Aus diesem Grunde verlaufen auch die bei Raumtemperatur unkatalytisch durchgeführten En-Reaktionen⁷ und die Reaktion mit Quadricylen nur mit geringen Ausbeuten. Die Struktur der so erhaltenen Verbindungen **9a–c** ergibt sich aus den spektroskopischen Daten (Schema **B**).



3	a	b
R	PhCO	PhSO ₂

Schema **B**

Herstellung der Silylenolether: Die Silylenolether-Derivate wurden nach Literaturvorschriften aus den entsprechenden CH-aciden Carbonylverbindungen mit äquimolaren Mengen an Base und Me₃SiCl hergestellt: 1-Methoxy-3-trimethylsiloxy-1,3-butadien⁸, 2-Trimethylsiloxy-1,3-butadien⁹, 2-Trimethylsiloxy-1,3-cyclohexadien¹⁰, 1-Methoxy-1-trimethylsiloxy-2-methylpropen¹¹.

Umsetzung von (*N*-Acyliminomethyl)phosphonaten **3 mit Cyclopentadien; allgemeine Arbeitsvorschrift:**

3-(Diethoxy)phosphoryl-2-azabicyclo[2.2.1]hept-5-ene **4a, b**: In einer Destillationsapparatur wird Dicyclopentadien (10 mL) auf

165°C erhitzt (Ölbad). Der Vakuum-Vorstoß ist über Normschliffe direkt mit dem als Vorlage dienenden Schlenkgefäß verbunden, in dem sich frisch bereitetes Acylimin **3** (5 mmol) in abs. THF bei -78°C befindet. Man destilliert etwa 1 mL monomeres Cyclopentadien in das Schlenkgefäß, verschließt dieses nach Abnahme der Destillations-Einheit im Ar-Gegenstrom mit einem Septum und läßt außerhalb des Kühlbades schnell auf r.t. aufwärmen. Man rührt noch 1 h bei r.t., dann 1 h bei 40°C, dampft im Vakuum ein und fraktioniert über Kieselgel (Laufmittel EtOAc) (Tabelle 1).

Umsetzung von (N-Acyliminomethyl)phosphonaten **3 mit Silylenol-ethern; allgemeine Arbeitsvorschrift:**

Verbindungen 6-8: Wie vorstehend beschrieben, wird eine salzfreie Lösung des Acylimins **3** (10 mmol) in THF auf -78°C gekühlt. Anschließend tropft man eine Lösung des Silylenolethers (im Fall

des *Danishefsky*-Diens 40 mmol, sonst 20 mmol) in THF innerhalb von 1 h zu und wärmt binnen 12 h auf r.t. auf (im Fall des Silylenolethers von Methylvinylketon nur bis 0°C). Man hydrolysiert mit 20%iger wäßriger Citronensäure, neutralisiert sofort mit ges. aq NaHCO₃, wäscht mit H₂O, trocknet (Na₂SO₄) und dampft im Vakuum ein. Die Rohprodukte werden über Kieselgel (Laufmittel: EtOAc) gereinigt (Tabellen 1, 2).

1-(N-Phenylsulfonylamino)-3-phenyl-3-butenylphosphonsäurediethylester (9a**):**

Aus 5 mmol α-Bromverbindung **2b** wird nach bekanntem Verfahren eine salzfreie Lösung des Acylimins **3b** in THF hergestellt. Bei -78°C tropft man die En-Komponente 2-Phenylpropen (ca. 25 mmol) unverdünnt zu und läßt binnen 10 h auf r.t. aufwärmen. Man rührt noch 1 d bei r.t. und dampft das Lösungsmittel im

Tabelle 1. Hergestellte Phosphonsäurediethylester-Derivate **4, 6**

Pro- dukt	Aus- beute (%)	mp (°C)	Summenformel ^a (Molmasse)	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS) δ, J(Hz)	³¹ P-NMR (CDCl ₃) δ
4a	64	~40	C ₁₇ H ₂₂ NO ₄ P (335.3)	1.20 (dt, 6H, ³ J _{HH} = 7.5, CH ₃ CH ₂ O), 1.25, 2.35 (2d, 2H, ³ J _{HH} = 9, CHCH ₂ CH), 3.45 (m, 1H, PCHCH), 3.50 (d, 1H, J = 6, PCH), 4.10 ((dq, 4H, ³ J _{HH} = 7.5, CH ₃ CH ₂ O), 4.55 (m, 1H, NCH), 5.90, 6.30 (m, 2H, CH=CH), 7.2-7.5 (m, 5H _{arom})	+23.37 (s) de = 95%
4b	66	Öl	C ₁₆ H ₂₂ NO ₅ PS (371.4)	1.20 (dt, 6H, ³ J _{HH} = 7.5, CH ₃ CH ₂ O), 1.35, 2.10 (2d, 2H, ³ J _{HH} = 9, CHCH ₂ CH), 3.10 (s, 1H, PCH), 3.40 (m, 1H, PCHCH), 4.00 (dq, 4H, ³ J _{HH} = 7.5, CH ₃ CH ₂ O), 4.60 (m, 1H, NH), 6.20 (s, 2H, CH=CH), 7.2-7.9 (m, 5H _{arom})	+21.50 (s) de = 95%
6a	31	Öl	C ₁₆ H ₂₀ NO ₅ P (337.3)	1.30 (dt, 6H, ³ J _{HH} = 7.5, CH ₃ CH ₂ O), 2.7-3.6 (m, 2H, CH ₂ CO), 4.15 (dq, 4H, ³ J _{HH} = 7.5, CH ₃ CH ₂ O), 5.2-5.6 (m, 2H, J = 7.5, PCH, N-CH=), 7.2-8.1 (m, 5H _{arom} , =CHCO)	+21.86 (s)
6b	36	67	C ₁₅ H ₂₀ NO ₆ PS (373.4)	1.30 (dt, 6H, ³ J _{HH} = 7.5, CH ₃ CH ₂ O), 2.0-2.8 (m, 2H, CH ₂ CO), 4.15 (dq, 4H, ³ J _{HH} = 7.5, CH ₃ CH ₂ O), 4.70 (m, 1H, J = 7.5, PCH), 5.40 (d, 1H, J = 9, N-CH=), 7.60 (d, 1H, ³ J _{HH} = 9, =CHCO)	+19.84 (s)
6c	12	Öl	C ₁₆ H ₂₂ NO ₅ P (339.3)	1.20 (dt, 6H, ³ J _{HH} = 7.5, CH ₃ CH ₂ O), 1.9-3.6 (m, 6H, (CH ₂) ₂ COCH ₂), 4.10 (ddq, 4H, ³ J _{HH} = 7.5, CH ₃ CH ₂ O), 5.10 (dt, 1H, PCH), 7.30-8.10 (m, 5H _{arom})	-

^a Die Verbindungen **4a**, **6a** und **6b** lieferten korrekte Mikroanalysen bzw. hochaufgelöste Molekülpeaks.

Tabelle 2. Hergestellte α-Acylamino-γ-oxoalkylphosphonsäure-Derivate **7, 8** und 1,3-Oxazin-Derivat **5a**

Pro- dukt	Aus- beute (%)	mp (°C)	Summenformel ^a (Molmasse)	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS) δ, J(Hz)	³¹ P-NMR (CDCl ₃) δ
5a	11	Öl	C ₁₇ H ₂₂ NO ₄ P (335.3)	1.30 (t, 6H, ³ J _{HH} = 7.5, CH ₃ CH ₂ O), 2.50 (m, 2H, CH ₂ CH=), 3.00 (m, 1H, J = 4.5, 7.5, PCHCH), 4.00 (dd, 1H, J = 4.5, 7.5, PCH), 4.20 (ddq, 4H, ³ J _{HH} = 7.5, CH ₃ CH ₂ O), 5.20 (m, 1H, J = 6, OCHCH=), 5.9, 6.1 (m, 2H, CH=CH), 7.2-7.9 (m, 5H _{arom})	+23.39 (s)
7a	13	Öl	C ₁₇ H ₂₄ NO ₆ P (369.4)	1.20 (dt, 6H, ³ J _{HH} = 7.5, CH ₃ CH ₂ O), 2.50-3.30 (m, 2H, CH ₂ CO), 3.60 (s, 3H, CH ₃ O), 4.00 (ddq, 4H, ³ J _{HH} = 7.5, CH ₃ CH ₂ O), 5.00 (ddt, 1H, PCH), 5.50 (d, 1H, ³ J _{HH} = 12, COCH=CH), 7.25-7.90 (m, 5H _{arom} , NH), 7.55 (d, 1H, ³ J _{HH} = 12, COCH=CH)	-
7c	31	Öl	C ₁₆ H ₂₂ NO ₅ P (339.4)	1.20 (dt, 6H, ³ J _{HH} = 7.5, CH ₃ CH ₂ O), 2.60-3.40 (m, 2H, COCH ₂), 4.05 (ddq, 4H, ³ J _{HH} = 7.5, CH ₃ CH ₂ O), 5.10 (m, 1H, PCH), 5.65-6.35 (m, 3H, CH=CH ₂), 7.10-8.30 (m, 5H _{arom} , NH)	-
7d	39	124-125	C ₁₈ H ₂₄ NO ₅ P (365.4)	<i>beide Diastereomere:</i> 1.20 (dt, 6H, ³ J _{HH} = 7.5, CH ₃ CH ₂ O), 2.1-3.4 (m, 5H, (CH ₂) ₂ CHCO), 4.20 (ddq, 4H, ³ J _{HH} = 7.5, CH ₃ CH ₂ O), 5.05 (2ddd, 1H, J = 4.5, 9, 18, PCH), 6.0 (m, 1H, CH ₂ CH=), 7.0 (m, 1H, J = 4.5, 10.5, =CHCO), 7.3-7.9 (m, 5H _{arom} , NH)	23.04 (s)
8	43	102-103	C ₁₇ H ₂₆ NO ₆ P (371.4)	1.30 (dt, 6H, ³ J _{HH} = 7.5, CH ₃ CH ₂ O), 1.35 (d, 6H, J = 6, (CH ₃) ₂ C), 3.70 (s, 3H, CH ₃ O), 4.10 (ddq, 4H, ³ J _{HH} = 7.5, CH ₃ CH ₂ O), 4.85 (dd, 1H, J = 10, 18, PCH), 7.25 (d, 1H, ³ J _{PH} = 10, NH), 7.3-7.9 (m, 5H _{arom})	21.40 (s)

^a Die Verbindungen **7d**, **8** lieferten korrekte Mikroanalysen bzw. hochaufgelöste Molekülpeaks.

Vakuum ab. Fraktionierung über Kieselgel (EtOAc/Petrolether, 2:1) liefert das gewünschte En-Addukt **9a**. Ausbeute: 0.24 g (11 %). mp 102°C.

HRMS: m/z , $C_{20}H_{26}NO_5PS$ calc.: 423.1269; found: 423.1276 (M^+)

1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta = 1.25$ (t, 6 H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, CH_3CH_2O), 2.3–3.4 (m, 2 H, CH_2CHP), 3.75 (ddd, 1 H, $J = 5, 12, 17$ Hz, PCH), 4.10 (m, 4 H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, CH_3CH_2O), 5.10 (d, 2 H, $J = 10.5$ Hz, $CH_2=C$), 7.0–8.0 (m, 10 H_{arom} , NH).

^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = +23.08$ (s).

1-(*N*-Benzoylamino)-2-acetyl-3-oxobutylphosphonsäurediethylester (9b):

6 mmol der 1,3-Dicarbonylverbindung in THF werden langsam zur vorgekühlten salzfreien Lösung des Acylimins **3a** (5 mmol; $-78^\circ C$) in THF getropft. Nach Aufwärmen auf r. t. dampft man im Vakuum ein und reinigt das Rohprodukt über Kieselgel. Zusatz von 1 Moläquivalent NEt_3 führt nicht zu einer Ausbeuteverbesserung an **9b**. Ausbeute: 0.22 g (10 %).

$C_{17}H_{24}NO_6P$
(369.4)

1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta = 1.30$ (dt, 6 H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, CH_3CH_2O), 2.30 (d, 6 H, $J = 6$ Hz, CH_3CO), 4.10 (ddq, 4 H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, CH_3CH_2O), 4.40 (dd, 1 H, $J = 5.5, 6$ Hz, CHCO), 5.40 (ddd, 1 H, $J = 6, 9, 18$ Hz, PCH), 7.3–7.9 (m, 5 H_{arom} , NH).

^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = +20$ (s).

3-Phenylsulfonyl-4-(diethoxy)phosphoryl-3-azatricyclo[4.2.1.0.^{2,5}]non-7-en (7c):

Zur Lösung von 5 mmol Acylimin **3** in THF tropft man bei $-78^\circ C$ binnen 30 min Quadricyclan (2 mL). Man läßt über Nacht (12 h) auf r. t. aufwärmen, rührt noch 1 h bei $40^\circ C$ und dampft das Lösungsmittel im Vakuum ab. Reinigung über Kieselgel (Laufmittel; EtOAc/Petrolether, 2:1) ergibt ein farbloses Öl. Ausbeute: 0.20 g (10 %). mp Öl.

HRMS: m/z , $C_{18}H_{24}NO_5PS$ calc.: 397.1113; found: 397.1108 (M^+)

1H -NMR ($CDCl_3/TMS$): $\delta = 1.20$ (dt, 6 H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, CH_3CH_2O), 1.50, 1.90 (2d, $^3J_{HH} = 9$ Hz, $CHCH_2CH$), 2.40 (m, 1 H, CHCHP), 2.90, 3.60 (br s, 2 H, $CHCH_2CH$), 3.7–4.2 (m, 6 H, $^3J_{HH} = 7.5$ Hz, CH_3CH_2O , P–CH, NH), 5.85, 6.10 (m, 2 H, $CH=CH$), 7.2–8.0 (m, 5 H_{arom}).

^{31}P -NMR ($CDCl_3$): $\delta = +20.23$ (s), +19.28 (s).

Wir danken dem Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und der BASF AG, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Received: 20 July 1990

- (1) 3. Mitteilung: Sting, M.; Steglich, W. *Synthesis* **1990**, 132.
- (2) Boger, D.L.; Weinreb, S.M., in: *Hetero-Diels-Alder Methodology in Organic Synthesis*, Organic Chemistry, Vol. 47, Wasserman, H.H. (ed.), Academic Press, New York, 1987. Weinreb, S.M.; Staib, R.R. *Tetrahedron Report 136, Tetrahedron* **1982**, 38, 3087. Weinreb, S.M.; Levin, J.I. *Heterocycles* **1979**, 12, 949. Lora-Tamayo, M., in: *Imino-Compounds as Dienophiles in 1,4-Cycloaddition Reactions*, Hamer, J. (ed.), Academic Press, New York, 1967, p. 127.
- (3) Danishefsky, S.; Kerwin, J.F. jr. *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 3739.
- (4) Alchemy® II, *Molecular Modeling Software*, Tripos Associates, Inc., 1988.
- (5) Jung, M.E.; Shishido, K.; Light, L.; Davis, L. *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 4607.
- (6) Krow, G.; Rodebaugh, R.; Carmosin, R.; Figures, W.; Pannella, H.; De Vicaris, G.; Grippi, M. *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 5273.
- (7) vgl. z.B. Weinreb, S.M.; Turos, E.; Tschaen, D.M. *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 5058. Achmatowicz, O. jr.; Pietraszkiewicz, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1981**, 2680.
- (8) Danishefsky, S.; Kitahara, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 7807.
- (9) Jung, M.E.; Mc Combs, C.A.; Takeda, Y.; Pan, Y.-G. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 6677.
- (10) Rubottom, G.M.; Gruber, J.M. *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 1051.
- (11) Ainsworth, C.; Chen, F.; Kuo, Y.-N. *J. Organomet. Chem.* **1972**, 46, 59.