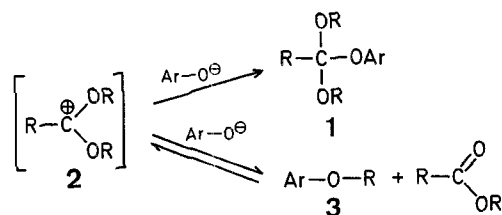


über resonanz-stabilisierte Carboxonium-Ionen (**2**)³. Als ambidente Kationen können diese Zwischenstufen mit Phenolat-Anionen auf zwei Wegen reagieren: In einer einfachen Ionen-Assoziation entstehen als kinetisch kontrollierte Produkte gemischte Orthoester (**1**). Ist die freiwerdende Energie bei der Bindungsknüpfung groß, so lassen sich die Produkte **1** isolieren. Stellt sich aber ein Gleichgewicht $1 \rightleftharpoons 2$ ein, so erfolgt Alkylierung des Phenolat-Anions zu den thermodynamisch stabilen Ethern **3**. Beide Reaktionswege sind in den wenigen und bisher nur in der acyclischen Reihe bekannten Umsetzungen beobachtet worden^{1,2}.



Im Zusammenhang mit der Synthese funktionell 1,2-disubstituierter Cyclobutan-Derivate⁴⁻⁷ haben wir die *O*- und *S*-Alkylierung von Phenolen bzw. Thiophenolen durch cyclische Orthocarbonsäure-ester von Cyclobutan-*cis*-1,2-diolen untersucht.

Erhitzt man *cis*-1,2-Cyclobutandiyl-methyl-orthoacetat (**4**) mit Phenol (20% Überschuß) 1.5 h zum Rückfluß, so erhält man neben beträchtlichen Mengen harzigen Materials ein komplexes Gemisch, welches das gesuchte *trans*-2-Phenoxycyclobutyl-acetat (**6**, Ar = C₆H₅) nur zu ~20% enthält. Einheitlich verläuft dagegen die entsprechende Umsetzung mit dem Orthobenzoesäure-ester **5** zu *trans*-2-Phenoxycyclobutyl-benzoat (**7a**, Ar = C₆H₅; 89%).

Im Unterschied zum Phenol, dessen Umsetzung mit dem Orthoessigsäure-ester **4** wenig selektiv verläuft, liefern Thiophenol und seine Derivate mit **4** glatt die erwarteten Thioether **8**. Verwendung des Orthobenzoesäure-esters **5** anstelle von **4** bringt präparativ keinen Vorteil.

Synthese 1,2-disubstituierter Cyclobutane: Umsetzung cyclischer Orthocarbonsäure-ester mit Phenolen und Thiophenolen

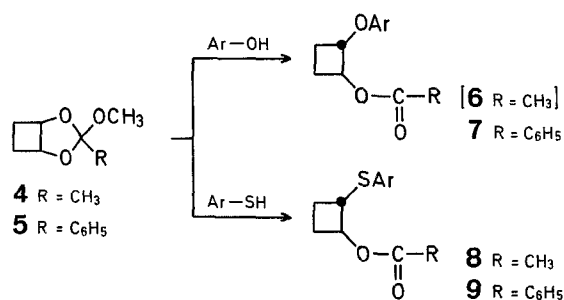
Willy HARTMANN, Hans-Georg HEINE

Zentralbereich Forschung und Entwicklung, Wissenschaftliches Hauptlaboratorium der Bayer AG, D-4150 Krefeld-Uerdingen

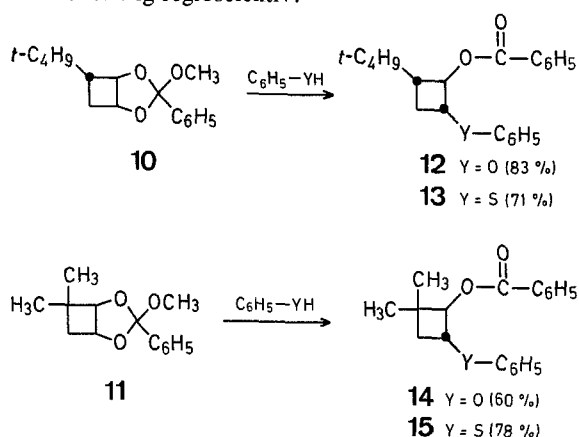
Umsetzungen von Orthoestern mit Phenolen^{1,2} verlaufen wie viele andere Orthoester-Reaktionen nach heutiger Auffassung

0039-7881/82/1132-0952 \$ 03.00

© 1982 Georg Thieme Verlag · Stuttgart · New York



Wie bereits früher bei Umsetzungen von Orthoestern *trans*-3-alkyl-substituierter Cyclobutan-*cis*-1,2-diole mit Chlorotrimethylsilan gefunden⁴, reagieren auch Phenol und Thiophenol hierbei streng regioselektiv:



Die Strukturen der neuen funktionell 1,2-disubstituierten Cyclobutan-Derivate sind durch ihre spektroskopischen Daten gesichert. Die *trans*-Anordnung der Substituenten folgt aus der unter Inversion erfolgenden Ringöffnung der intermediären Dioxolenium-Ionen³.

Tabelle 1. *trans*-2-Aryloxycyclobutyl-benzoate (7)

7	Ar =	Bedingungen [h], [°C]	Ausbeute [%]	F bzw. Kp/torr [°C]	Summenformel ^a
a	H	3, 170→140°	89	104°	C ₁₇ H ₁₆ O ₃ (268.3)
b	4-CH ₃	4, 170→142°	84	160°/0.4	C ₁₈ H ₁₈ O ₃ (282.3)
c	4-Cl	4, 170→135°	82	154°/0.1	C ₁₇ H ₁₅ ClO ₃ (302.8)
d	4-OCH ₃	4, 184→145°	71	170°/0.2	C ₁₈ H ₁₈ O ₄ (298.3)
e	4-NO ₂	5, 141→121°	92	90–91°	C ₁₇ H ₁₅ NO ₅ (313.3)
f	3-CH ₃	5, 190→142°	73	149°/0.1	C ₁₈ H ₁₈ O ₃ (282.3)
g	3-NO ₂	6, 153→143°	93	93–95°	C ₁₇ H ₁₅ NO ₅ (313.3)
h	2-CH ₃	8, 171→151°	63	64°	C ₁₈ H ₁₈ O ₃ (282.3)
i	2-F	7, 147→122°	83	94–95°	C ₁₇ H ₁₅ FO ₃ (286.3)
j	2-Cl	8, 158→128°	74	83–84°	C ₁₇ H ₁₅ ClO ₃ (302.8)
k	Ar =	8, 169→135°	92	109–111°	C ₂₁ H ₁₈ O ₃ (318.4)

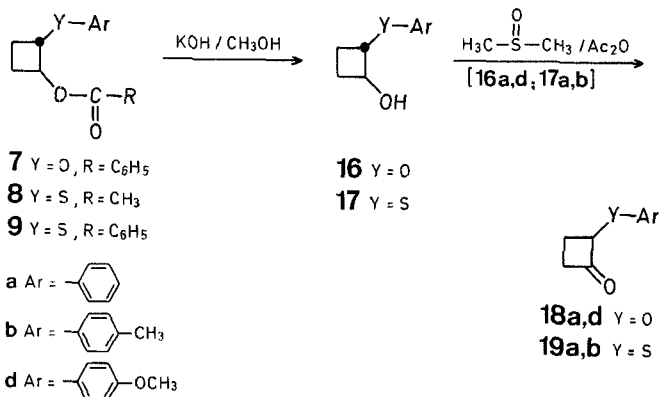
^a Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ±0.4; H, ±0.2; Cl, ±0.2; N, ±0.2; O, ±0.3.

Tabelle 2. *trans*-2-Arylthiocyclobutyl-acetate (8) und -benzoate (9)

Produkt	Ar =	Bedingungen [h], [°C]	Ausbeute [%]	F bzw. Kp/torr [°C]	Summenformel ^a
8a	H	3, 132→125°	86	101–103°/0.25	C ₁₂ H ₁₄ O ₂ S (222.2)
9a	H	1, 141→131°	72	165°/0.4	C ₁₇ H ₁₆ O ₂ S (284.3)
8b	4-CH ₃	5, 135→123°	64	97–98°/0.2	C ₁₃ H ₁₆ O ₂ S (236.3)
9b	4-CH ₃	8, 143→116°	71	40–42°	C ₁₈ H ₁₈ O ₂ S (298.3)
8c	4-Cl	8, 140→116°	70	109°/0.2	C ₁₂ H ₁₃ ClO ₂ S (256.8)
9c	4-Cl	8, 141→104°	66	183–184°/0.05	C ₁₇ H ₁₅ ClO ₂ S (318.8)
8d	2-Cl	7, 150→135°	87	118°/0.3	C ₁₂ H ₁₃ ClO ₂ S (256.8)
9d	2-Cl	4, 142→100°	75	76–77°	C ₁₇ H ₁₅ ClO ₂ S (318.8)
8e	Ar =	6, 147→116°	81	142°/0.1	C ₁₆ H ₁₆ O ₂ S (272.3)
9e	Ar =	4, 143→114°	90	86°	C ₂₁ H ₁₈ O ₂ S (334.4)

^a Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ±0.25; H, ±0.3; Cl, ±0.3; O, ±0.35; S, ±0.2. Ausnahme: 8b; S, +0.45.

Alkalische Hydrolyse der Carbonsäure-ester 7, 8, 9 liefert die entsprechenden Cyclobutanole 16 und 17. Eine basen-katalysierte Ringöffnung⁸ von 17 unter Bildung von 4-Arylthiobutanalen wird nicht beobachtet. Als Beispiel für weitere Umwandlungen der Alkohole 16 und 17 sei ihre Oxidation mit aktiviertem Dimethyl-sulfoxid⁹ zu den Cyclobutanonen 18a, d bzw. 19a, b genannt.



Cyclobutanone des Typs 18 bzw. 19 sind ihrerseits interessante Ausgangsverbindungen, beispielsweise für die Herstellung funktionell substituierter 1,3-Diene¹² oder von 2-Alkylcyclobutanonen¹³.

trans-2-Phenoxycyclobutyl-benzoat (7a):

Ein Gemisch von 3-Methoxy-3-phenyl-2,4-dioxabicyclo[3.2.0]heptan⁵ (Orthoester 5; 20.6 g, 0.1 mol) und destilliertem Phenol (11.3 g, 0.12 mol) wird 3 h zum Rückfluß erhitzt, wobei die Temperatur der Mischung von 170 °C auf 140 °C abfällt. Das entstandene Methanol wird bei Normaldruck abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert; Ausbeute an 7a: 22.7 g (85%); Kp: 155–160 °C/0.3 torr. Das ölige Produkt erstarrt in der Vorlage; F: 104 °C (aus Ether/Petrol-ether).

C ₁₇ H ₁₆ O ₃ (268.3)	ber.	C 76.10	H 6.01	O 17.89
	gef.	75.6	5.9	18.0

Tabelle 3. *trans*-2-Aryloxy-cyclobutanol (**16**) und *trans*-2-Arylthio-cyclobutanol (**17**)

Pro- dukt	Ar = 	Ausbeute [%]	F bzw. Kp/ torr [°C]	Summen- formel ^a
16		aus 7		
a	H	88	40°	C ₁₀ H ₁₂ O ₂ (164.2)
b	4-CH ₃	90	30–32°	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ (178.2)
c	4-Cl	90	108–109°/ 0.2	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₂ (198.7)
d	4-OCH ₃	91	62–64°	C ₁₁ H ₁₄ O ₃ (194.2)
e	4-NO ₂	89	66–67°	C ₁₀ H ₁₁ NO ₄ (209.2)
f	3-CH ₃	78	149°/0.1	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ (178.2)
g	3-NO ₂	78	125–127°/ 1.3	C ₁₀ H ₁₁ NO ₄ (209.2)
h	2-CH ₃	54	110°/1.4	C ₁₁ H ₁₄ O ₂ (178.2)
i	2-F	87	93°/0.8	C ₁₀ H ₁₁ ClO ₂ (198.7)
j	2-Cl	58	127°/1.2	C ₁₀ H ₁₁ FO ₂ (182.2)
k	Ar = 	95	102–103°	C ₁₃ H ₁₄ O ₂ (214.3)
17		aus 8	aus 9	
a	H	90	72	32–34° C ₁₀ H ₁₂ OS (180.2)
b	4-CH ₃	73	85	100–102°/ 0.15 C ₁₁ H ₁₄ OS (194.2)
c	4-Cl	67	72	112–113°/ 0.1 C ₁₀ H ₁₁ ClOS (214.7)
j	2-Cl	71	66	124°/0.3 C ₁₀ H ₁₁ ClOS (214.7)
k	Ar = 	72	82	104–105° C ₁₄ H ₁₄ OS (230.3)

^a Die Mikroanalysen stimmten mit den berechneten Werten zufriedenstellend überein: C, ±0.3; H, ±0.3; Cl, ±0.35; F, –0.15; N, ±0.2; O, ±0.35; S, ±0.35. Ausnahmen: **16e**, **16j**, **17k**: C, ±0.4–0.5.

trans-2-Phenoxycyclobutanol (**16a**):

trans-2-Phenoxycyclobutyl-benzoat (**7a**; 25.0 g, 0.1 mol) wird mit einer 2 normalen Lösung von Kaliumhydroxid in Methanol (200 ml) 30 min unter Rühren auf 60 °C erhitzt. Anschließend wird das Methanol im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in Wasser (200 ml) aufgenommen und diese Lösung mit Ether (3 × 200 ml) extrahiert. Der organische Extrakt wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, eingedampft und das zurückbleibende Produkt aus Hexan umkristallisiert; Ausbeute: 14.4 g (88%); F: 40 °C.

C ₁₆ H ₁₂ O ₂ (164.2)	ber.	C 73.14	H 7.37	O 19.49
	gef.	73.4	7.4	19.5

2-Phenoxycyclobutanon (**18a**):

Ein Gemisch von *trans*-2-Phenoxycyclobutanol (**16a**; 8.2 g, 0.05 mol), Dimethyl-sulfoxid (150 ml) und Acetanhydrid (100 ml) wird 20 h bei 20 °C gerührt. Danach gießt man auf Eiswasser (1200 ml), stellt mit 10%iger Natronlauge (100 ml) pH 6 ein und extrahiert mit Pentan (3 × 300 ml). Der organische Extrakt wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, eingedampft und der ölige Rückstand im Vakuum destilliert; Ausbeute: 5.6 g (68%); Kp: 93–94 °C/0.3 torr; F: 50–51 °C (aus Petrol-ether) (Lit.¹⁰, F: 50–51 °C).

2-(4-Methoxyphenoxy)-cyclobutanon (**18d**):

trans-2-(4-Methoxyphenoxy)-cyclobutanol (**16d**; 14.5 g, 0.075 mol) wird mit Dimethyl-sulfoxid (113 ml) und Acetanhydrid (75 ml) umgesetzt wie für **16a** beschrieben; Ausbeute an **18d**: 12.0 g (62%); F: 68–70 °C (aus Ether/Petrolether).

C ₁₁ H ₁₂ O ₃ (192.2)	ber.	C 68.74	H 6.29	O 24.97
	gef.	68.0	6.1	25.1

trans-6-*t*-Butyl-3-methoxy-3-phenyl-2,4-dioxabicyclo[3.2.0]heptan (**10**):

Ein Gemisch von *trans*-3-*t*-Butylcyclobutan-*cis*-1,2-diol¹⁴ (31.5 g, 0.22 mol), Trimethyl-orthobenzoat (45.2 g, 0.24 mol) und Benzoesäure (0.4 g) wird innerhalb von 4 h auf 100–130 °C erhitzt, wobei Methanol kontinuierlich abdestilliert wird. Der Rückstand wird im Vakuum fraktionierend destilliert und liefert **10** als Stereoisomeren-Gemisch (*endo* und *exo* in bezug auf die Substituenten an C-3); Ausbeute: 38.1 g (67%); Kp: 96–101 °C/0.1 torr; n_D²⁰: 1.4995.

C ₁₆ H ₂₂ O ₃ (262.3)	ber.	C 73.25	H 8.45	O 18.30
	gef.	73.4	8.6	18.5

trans-4-*t*-Butyl-*trans*-2-phenoxy-cyclobutyl-benzoat (**12**):

Ein Gemisch von Orthoester **10** (26.2 g, 0.1 mol) und destilliertem Phenol (11.3 g, 0.11 mol) wird 3 h zum Rückfluß erhitzt, wobei die Temperatur des Gemisches von 173 °C auf 163 °C abfällt. Danach wird das Methanol abdestilliert. Fraktionierendes Destillieren im Vakuum liefert Produkt **12** als Öl, das in der Vorlage erstarrt; Ausbeute: 26.9 g (83%); Siedebereich: 135–155 °C/0.25 torr; F: 85–87 °C (aus Ether).

C ₂₁ H ₂₄ O ₃ (324.4)	ber.	C 77.75	H 7.46	O 14.79
	gef.	77.7	7.3	14.8

3-Methoxy-6,6-dimethyl-3-phenyl-2,4-dioxabicyclo[3.2.0]heptan (**11**):

Ein Gemisch von 3,3-Dimethylcyclobutan-*cis*-1,2-diol¹⁵ (43.2 g, 0.37 mol), Trimethyl-orthobenzoat (77.5 g, 0.41 mol) und Benzoesäure (0.6 g) wird 4 h auf 100–140 °C erhitzt, wobei Methanol kontinuierlich abdestilliert wird. Der Rückstand wird im Vakuum fraktionierend destilliert und liefert **11** als Stereoisomeren-Gemisch (*endo* und *exo* in bezug auf die Substituenten an C-3); Ausbeute: 45.6 g (52%); Kp: 75 °C/0.07 torr; n_D²⁰: 1.5028.

C ₁₄ H ₁₈ O ₃ (234.3)	ber.	C 71.77	H 7.74	O 20.49
	gef.	71.4	7.37	20.7

4,4-Dimethyl-*trans*-2-phenoxy-cyclobutyl-benzoat (**14**):

Ein Gemisch von Orthoester **11** (23.5 g, 0.1 mol) und destilliertem Phenol (11.3 g, 0.12 mol) wird 3.5 h zum Rückfluß erhitzt, wobei die Temperatur des Gemisches von 173 °C auf 153 °C abfällt. Danach wird das Methanol abdestilliert. Der Rückstand wird aus Ether umkristallisiert; Ausbeute: 19.5 g (66%); F: 95–96.5 °C.

C ₁₉ H ₂₀ O ₃ (296.4)	ber.	C 77.0	H 6.80	O 16.20
	gef.	77.2	6.8	16.3

trans-2-Phenylthiocyclobutyl-acetat (**8a**):

3-Methoxy-3-methyl-2,4-dioxabicyclo[3.2.0]heptan⁵ (Orthoester **4**; 14.4 g, 0.1 mol) und frisch destilliertes Thiophenol (12.0 g, 0.12 mol) werden 3 h zum Rückfluß erhitzt, wobei die Temperatur des Gemisches von 132 °C auf 125 °C abfällt. Anschließend wird Methanol abdestilliert. Der Rückstand wird im Vakuum destilliert und ergibt **8a** als farbloses Öl; Ausbeute: 19.1 g (86%); Kp: 101–103 °C/0.25 torr; n_D²⁰: 1.5495.

C ₁₂ H ₁₄ O ₂ S (222.2)	ber.	C 64.84	H 6.35	O 14.39	S 14.42
	gef.	64.8	6.1	14.3	14.2

trans-2-Phenylthiocyclobutanol (**17a**):

trans-2-Phenylthiocyclobutyl-acetat (**8a**; 44.4 g, 0.2 mol) wird mit einer 2 normalen Lösung von Kaliumhydroxid in Methanol (400 ml) 3.5 h auf 60 °C erhitzt. Anschließend wird das Methanol im Vakuum abgezogen. Der Rückstand wird in Wasser (200 ml) aufgenommen und diese Lösung mit Ether (3 × 200 ml) extrahiert. Der organische Extrakt wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Solvens abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert. Man erhält **17a** als Öl, das in der Vorlage erstarrt; Ausbeute: 32.5 g (90%); Kp: 112 °C/0.4 torr; F: 30 °C.

C ₁₀ H ₁₂ OS (180.2)	ber.	C 66.65	H 6.71	O 8.88	S 17.76
	gef.	66.6	6.7	9.0	17.5

2-Phenylthiocyclobutanon (19a):

Ein Gemisch von *trans*-2-Phenylthiocyclobutanol (**17a**; 9.0 g, 0.05 mol), Dimethylsulfoxid (100 ml) und Acetanhydrid (100 ml) wird 20 h bei 20 °C gerührt. Danach gießt man auf Eiswasser (1200 ml), stellt mittels 10%iger Natronlauge pH 6 ein und extrahiert mit Pentan (3 × 300 ml). Der organische Extrakt wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, eingedampft und der ölige Rückstand im Vakuum destilliert. Das bei Kp: 97–98 °C/0.3 torr erhaltene Öl (8.8 g) enthält laut gas-chromatographischer Analyse 7.7 g (86%) **19a**. Das reine Produkt **19a** wird durch Abtrennung mit Girard-T-Reagenz erhalten; Ausbeute: 6.9 g (78%); Kp: 91–92 °C/0.43 torr; Reinheit: >98% (gas-chromatographisch; 50 m × 0.3 mm Kapillarsäule, OV 101, 120–220 °C, 4 °C/min, FID, Helium 2.9 ml/min).

C ₁₀ H ₁₀ OS	ber.	C 67.40	H 5.66	O 8.98	S 17.96
(178.2)	gef.	67.1	5.5	8.7	18.1

2-(4-Methylphenylthio)-cyclobutanon (19b):

Zu einer Lösung von Oxalylchlorid (14.0 g, 0.11 mol) in Dichloromethan (25 ml) gibt man unter Rühren bei –60 °C ein Gemisch von Dimethylsulfoxid (18.7 g, 0.24 mol) und Dichloromethan (6 ml) und rührt dann noch 5 min. Anschließend läßt man bei –60 °C *trans*-2-(4-Methylphenylthio)-cyclobutanol (**17b**; 19.4 g, 0.1 mol) zutropfen und rührt noch 5 min bei –60 °C. Die Lösung wird dann mit Triethylamin (45.0 g, 0.45 mol) versetzt und auf Raumtemperatur gebracht. Nach Zugabe von Wasser (30 ml) wird noch 10 min gerührt. Anschließend trennt man und extrahiert die wäßrige Phase mit Dichloromethan (50 ml). Eindampfen der vereinigten organischen Phasen und Destillieren des Rückstandes im Vakuum ergibt ein Öl (12.7 g; Kp: 104–106 °C/0.3 torr), das laut gas-chromatographischer Analyse (s. u.) 10.4 g (54%) **19b** enthält. Das reine Produkt **19b** erhält man durch Abtrennung mit Girard-T-Reagenz; Ausbeute: 9.4 g (49%); Kp: 113 °C/0.7 torr; Reinheit: >98% (gas-chromatographisch; 50 m × 0.3 mm Kapillarsäule, Carbowax 20 M, 200 °C isotherm, FID, Helium 2.9 ml/min).

C ₁₁ H ₁₂ OS	ber.	C 68.73	H 6.29	O 8.32	S 16.66
(192.2)	gef.	68.3	6.3	8.5	16.4

***trans*-4-*t*-Butyl-*trans*-2-phenylthiocyclobutyl-benzoat (13):**

Ein Gemisch von Orthoester **10** (26.2 g, 0.1 mol) und destilliertem Thiophenol (12.0 g, 0.12 mol) wird 3 h zum Rückfluß erhitzt, wobei die Temperatur des Gemisches von 123 °C auf 105 °C abfällt. Danach wird das Methanol abdestilliert. Der Rückstand wird fraktionierend destilliert und ergibt Produkt **13** als Öl, das kristallin erstarrt; Ausbeute: 24.0 g (71%); Kp: 150–155 °C/0.2 torr; F: 73 °C (aus Ether/Petrolether).

C ₂₁ H ₂₄ O ₂ S	ber.	C 74.09	H 7.11	O 9.40	S 9.40
(340.4)	gef.	74.0	7.1	9.4	9.3

4,4-Dimethyl-*trans*-2-phenylthiocyclobutyl-benzoat (15):

Ein Gemisch von Orthoester **11** (23.5 g, 0.1 mol) und destilliertem Thiophenol (12.0 g, 0.12 mol) wird 3 h zum Rückfluß erhitzt, wobei die Temperatur des Gemisches von 121 °C auf 105 °C abfällt. Das Methanol wird abdestilliert und der Rückstand im Vakuum fraktionierend destilliert; Ausbeute an **15**, das kristallin erstarrt: 24.4 g (78%); Kp: 145–147 °C/0.3 torr; F: 52–53 °C (aus Ether/Petrolether).

C ₁₉ H ₂₀ O ₂ S	ber.	C 73.06	H 6.45	O 10.24	S 10.25
(312.4)	gef.	72.9	6.4	10.4	10.3

Herrn Prof. Dr. Otto Bayer in memoriam gewidmet.

Eingang: 3. Juni 1982

(geänderte Fassung: 19. Juli 1982)

¹ R. v. Walther, *J. Prakt. Chem.* [2] **91**, 258 (1915).

² B. Smith, *Acta Chem. Scand.* **10**, 1006 (1956).

³ S. Hünig, *Angew. Chem.* **76**, 400 (1964); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **3**, 548 (1964).

C. U. Pittman, Jr., S. P. McManus, J. W. Larsen, *Chem. Rev.* **72**, 357 (1972).

⁴ W. Hartmann, H.-G. Heine, D. Wendisch, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 2263.

⁵ K.-H. Scholz, H.-G. Heine, W. Hartmann, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1467.

⁶ W. Hartmann, K.-H. Scholz, H.-G. Heine, *Chem. Ber.* **113**, 1884 (1980).

⁷ K.-H. Scholz, J. Hinz, H.-G. Heine, W. Hartmann, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 248.

⁸ B. M. Trost, S. A. Godleski, J. Ippen, *J. Org. Chem.* **43**, 4559 (1978).

⁹ A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* **1981**, 165.

¹⁰ J.-M. Conia, J.-L. Ripoll, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1963**, 755.

¹¹ B. M. Trost, A. J. Bridges, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 5017 (1976).

¹² B. M. Trost, W. C. Vladuchick, A. J. Bridges, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3548 (1980).

¹³ T. Cohen et al., *Tetrahedron Lett.* **22**, 3377 (1981).

¹⁴ Dieses *cis*-Diol (F: 54–56 °C) ist durch photosensibilisierte Cycloaddition von Vinylencarbonat an 3,3-Dimethylbuten und nachfolgende alkalische Hydrolyse gut zugänglich; vgl. W. Hartmann, *Chem. Ber.* **101**, 1643 (1968).