

### Die Michael-Addition von Enolaten und Enaminaten an 2-(*N*-Methylanilino)-acrylonitril. Eine einfache und vielseitige Synthese von 1,4-Dicarbonyl-Verbindungen

Hubertus AHLBRECHT\*, Klaus PFAFF<sup>†</sup>

Fachbereich Chemie der Universität Gießen, Institut für Organische Chemie, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

1,4-Dicarbonyl-Verbindungen sind interessante Ausgangsmaterialien für die organische Synthese, wie schon die große Zahl ihrer Herstellungsmethoden aufzeigt<sup>2</sup>. Eine der Möglichkeiten zu ihrer Synthese ist die C—C-Kupplung eines Enolat-Anions mit einem Enolium-Kation<sup>3</sup>,



0039-7881/80/0532-0413 \$ 03.00

© 1980 Georg Thieme Verlag · Stuttgart · New York

wobei das Enolium-Kation wegen seiner Instabilität<sup>4</sup> in maskierter Form eingesetzt wird, etwa als halogenerter Enol-ether<sup>5</sup>, 1-Propynyl-halogenid<sup>6</sup> oder elektrophiles Alken<sup>3,7-11</sup>. Zu den elektrophilen Alkenen gehört das von uns als Michael-Akzeptor für Organolithium-Verbindungen empfohlene 2-(*N*-Methylanilino)-acrylonitril<sup>12</sup> (**2**), das jetzt auch im Mol-Maßstab zugänglich ist<sup>13</sup>. Verbindung **2** reagiert mit dem aus Pinakolon und Lithium-diisopropylamid hergestellten Lithium-enolat **1** nicht direkt, glatt dagegen nach Aktivierung mittels Hexamethyl-phosphorsäure-triamid (HMPT) oder Kalium-*t*-butoxid<sup>14</sup>. Einen Einblick in die vielfältigen präparativen Möglichkeiten dieser Reaktion gibt das Übersichtsschema.

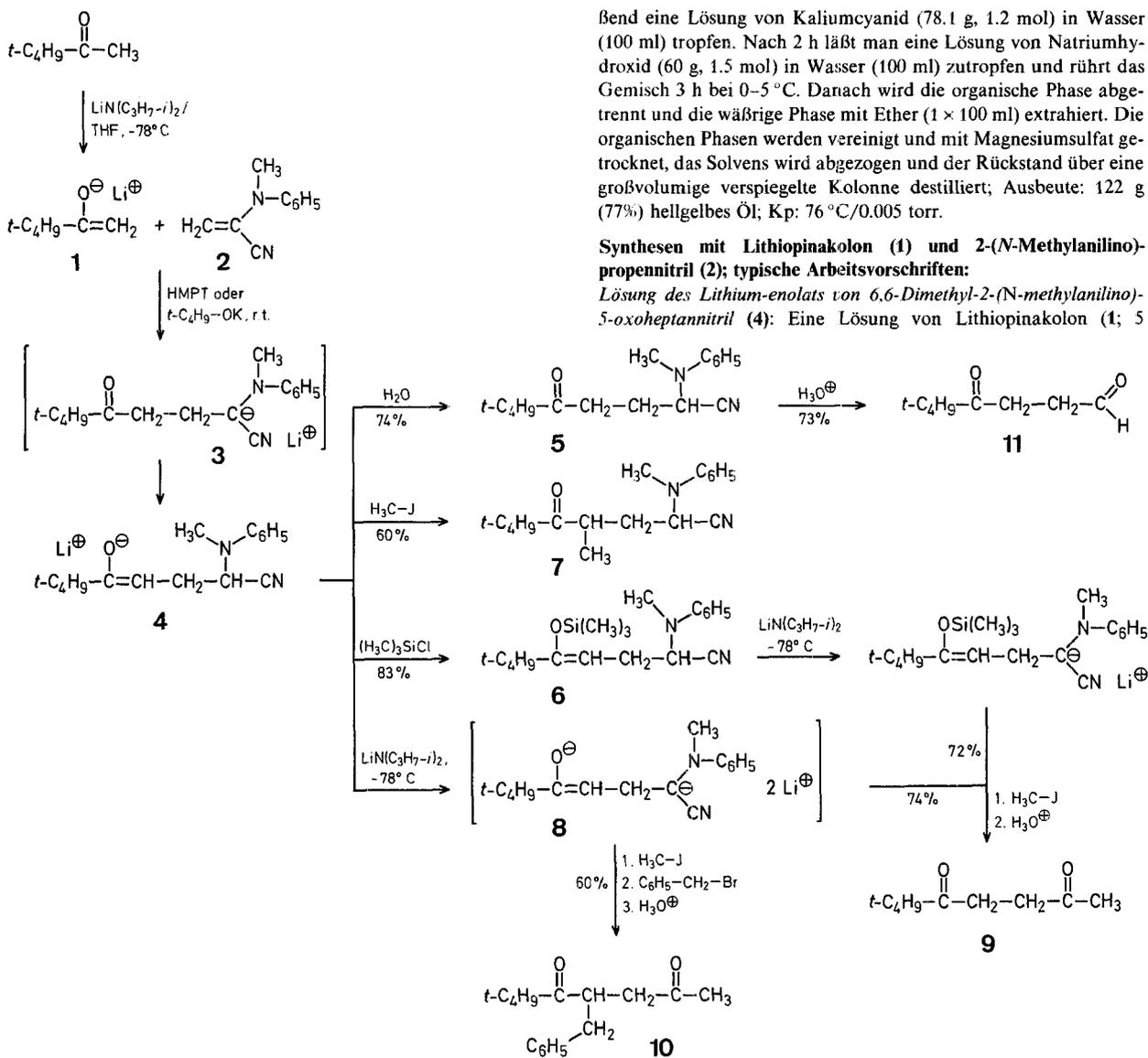
Das primär entstehende Additionsprodukt **3** läßt sich nicht abfangen, sondern bildet durch Umprotonierung das Enolat **4**, aus dem je nach Folgereaktion das 2-Amino-5-oxoalkannitril **5**, dessen Enol-silylether **6** oder das 4-alkylierte 2-Amino-5-oxoalkannitril **7** erhalten werden.

Das Lithium-enolat **4** kann mit weiterem Lithium-diisopropylamid zur dianionischen Verbindung **8** deprotoniert werden, wie die Folgereaktionen zu den 1,4-Diketonen **9** und **10** zeigen. Der Unterschied in der Nucleophilie der beiden anionischen Zentren im Dianion von **8** ist so groß, daß gezielt zwei verschiedene Alkyl-Gruppen eingeführt werden können. Das 1,4-Diketon **9** ist auch aus **6** zugänglich, allerdings bietet dieser Weg keinen präparativen Vorteil. Alle Reaktionsschritte verlaufen glatt in hohen Ausbeuten. Zwischenprodukte brauchen nicht isoliert zu werden. Die nach saurer Hydrolyse erhaltenen 1,4-Dicarbonyl-Verbindungen **9**, **10**, **11** sind spektroskopisch rein. Die angegebenen Ausbeuten gelten für destillierte Produkte und sind auf **2** bezogen.

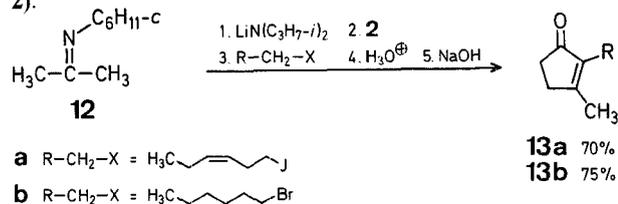
Wie die Tabelle zeigt, ist die Michael-Addition nicht auf Enolate von Methyl-ketonen (Beispiel 1) beschränkt, sondern auch für Methylen-ketone (Beispiele 2, 3) möglich. Enolate von Methin-ketonen werden dagegen nicht mehr addiert (Beispiel 4).

Eine weitere Möglichkeit bietet die Addition von Enaminaten (Beispiele 6–9). In diesem Fall erfolgt nach der Michael-Addition keine Umprotonierung, sondern das Aminonitril-Anion vom Typ **3** läßt sich direkt abfangen. Beim Aufbau von 1,4-Diketonen des Typs **9** ist diese Variante vorzuziehen, da nur ein Äquivalent Base benötigt wird.

Schließlich sei erwähnt, daß *CH*-acide Verbindungen wie Malonsäure-ester sich unter dem katalytischen Einfluß von



Natrium-alkoxid addieren lassen (Beispiel 5), allerdings blieb die Reaktion bei Acetylaceton und Acetessigsäure-ester aus. Die einfache Ausführbarkeit der neuen Synthesen sei zum Schluß bei der Herstellung von *cis*-Jasmon (**13a**) und Dihydrojasmon (**13b**) demonstriert. Ausgehend vom Aceton-Imin **12** erhält man durch einfache Kombination der Komponenten, saure Hydrolyse und basische Cyclisierung<sup>15</sup> ohne jede zwischenzeitliche Aufarbeitung die gewünschten Produkte **13** in guter Ausbeute (bezogen auf **2**).



#### 2-(*N*-Methylanilino)-propennitril<sup>12</sup> (**2**) aus Chloroacetaldehyd-dimethylacetal<sup>13</sup>:

In Analogie zu Lit.<sup>16</sup> werden in einem 2000-ml-Dreihalskolben (Rückflußkühler, Rührer, Tropftrichter) Chloroacetaldehyd-dimethylacetal (124.6 g, 1 mol) mit 0.5 normaler Salzsäure (160 ml) bei 85 °C unter Rühren hydrolysiert. Zu der klaren, auf 0–5 °C gekühlten Lösung läßt man zuerst eine Lösung von *N*-Methylaniliniumhydrochlorid [bereitet aus *N*-Methylanilin (128.6 g, 1.2 mol) in Wasser (200 ml) und 12 normaler Salzsäure (100 ml)] und anschlie-

send eine Lösung von Kaliumcyanid (78.1 g, 1.2 mol) in Wasser (100 ml) tropfen. Nach 2 h läßt man eine Lösung von Natriumhydroxid (60 g, 1.5 mol) in Wasser (100 ml) zutropfen und rührt das Gemisch 3 h bei 0–5 °C. Danach wird die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Ether (1 × 100 ml) extrahiert. Die organischen Phasen werden vereinigt und mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Solvens wird abgezogen und der Rückstand über eine großvolumige verspiegelte Kolonne destilliert; Ausbeute: 122 g (77%) hellgelbes Öl; Kp: 76 °C/0.005 torr.

#### Synthesen mit Lithiopinakolon (**1**) und 2-(*N*-Methylanilino)-propennitril (**2**); typische Arbeitsvorschriften:

*Lösung des Lithium-enolats von 6,6-Dimethyl-2-(*N*-methylanilino)-5-oxoheptannitril (**4**):* Eine Lösung von Lithiopinakolon (**1**; 5

mmol) in Tetrahydrofuran/Hexan (~2/1; 15 ml) wird nach Lit.<sup>17</sup> hergestellt und entweder mit HMPT (1 ml) oder mit einer Suspension vom Kalium-*t*-butoxid (0.52 g, 5 mmol) in Tetrahydrofuran (5 ml) versetzt. Man läßt dann bei Raumtemperatur unter Rühren eine Lösung von 2-(*N*-Methylanilino)-propennitril (**2**; 0.79 g, 5 mmol) in Tetrahydrofuran (5 ml) zutropfen und setzt das Rühren bei Raumtemperatur 5 h fort.

*Hydrolyse des Lithium-enolats 4 zu 6,6-Dimethyl-2-(*N*-methylanilino)-5-oxoheptannitril (**5**):* Die Lösung von **4** wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung (25 ml) geschüttelt, mit Ether (2 × 10 ml) extrahiert und der Extrakt mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Solvens wird abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert (Kugelrohr-Ofen); Ausbeute: 0.95 g (74%) gelbes, zähes Öl; Kp: 140 °C/0.05 torr.

C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> N <sub>2</sub> O	ber.	C 74.38	H 8.58	N 10.84
(258.4)	gef.	74.36	8.73	10.85

<sup>1</sup>H-N.M.R. (CCl<sub>4</sub>/TMS): δ = 1.13 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 2.08 (d/t, 2H, J = 7.9, 6.1 Hz, CH<sub>2</sub>-CH); 2.30 (t, 2H, J = 6.3 Hz, CO-CH<sub>2</sub>); 2.84 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 4.6 (t, 1H, J = 8.2 Hz, C-H); 6.7–7 (m, 3H<sub>arom</sub>); 7.1–7.4 ppm (m, 2H<sub>arom</sub>).

*Hydrolyse des Nitrils 5 zu 5,5-Dimethyl-4-oxohexanal (**11**):* Das nach Abziehen des Solvens als Rohprodukt erhaltene Nitril **5** wird in absolutem Methanol (20 ml) mit konzentrierter Schwefelsäure (0.5 g, 5 mmol) 5.5 h zum Sieden erhitzt. Nach dem Abkühlen wird mit Petrolether (Kp: 30–50 °C; 3 × 30 ml) extrahiert, der Extrakt mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und mit Kali-

Tabelle Addition von Enolaten und Enaminaten an 1-(*N*-Methylanilino)-acrylonitril (2)

Nr.	Enolat/ Enaminat	Elektrophil	Produkt	Ausbeute <sup>a</sup> [%]	Kp/torr <sup>b</sup> [°C]	Literatur-Daten bzw Summenformel
1 <sup>c</sup>		H <sub>3</sub> C-J		74	125°/20	80–82°/8 <sup>19</sup>
2 <sup>c,d</sup>		H <sub>3</sub> C-J		73	70°/1	105–107°/19 <sup>23</sup>
3 <sup>c,d</sup>		H <sub>3</sub> C-J		79	120°/0.01	91–93°/1.1 <sup>24</sup>
4		H <sub>3</sub> C-J	—	—	—	—
5		H <sub>2</sub> O		90	155°/0.01	C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> O <sub>4</sub> N <sub>2</sub> (290.2)
6 <sup>c</sup>		H <sub>3</sub> C-J		87	80°/15	137°/150 <sup>25</sup>
7 <sup>c,e</sup>		<i>n</i> -C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> -Br		71	120°/1	141°/14 <sup>15</sup>
8 <sup>c,e</sup>				80	90°/1	64–66°/0.02 <sup>21</sup>
9 <sup>c,e</sup>		H <sub>3</sub> C-J		54	110°/15	45°/0.05 <sup>26</sup>

<sup>a</sup> Nach Destillation, bezogen auf 2. Reinheit (gas-chromatographisch): > 90 %, außer Zeile 2 (78 %) und 3 (78 %).

Die gas-chromatographischen Reinheitsprüfungen wurden auf 1.80 m langen Säulen (Silicon-Gummi OV 101) vorgenommen.

<sup>b</sup> Die Verbindungen wurden alle mit dem Kugelrohr-Ofen GKR-50 der Firma Büchi destilliert. Es kann daher nur die Ofentemperatur angegeben werden, die laut Angabe des Herstellers ~ 20°C über der Siedetemperatur liegt.

<sup>c</sup> Das Produkt ist bekannt und wurde durch I.R.-Vergleich mit einer authentischen Probe identifiziert.

<sup>d</sup> Die Addition der Enolate erfolgte analog der Arbeitsvorschrift für Alkylierung von 4 und Hydrolyse zu 9.

<sup>e</sup> Die Addition der Enamine erfolgte analog der zur Herstellung von *cis*-Jasmon bzw. Dihydrojasmon angegebenen Arbeitsvorschrift.

umcarbonat getrocknet. Das Solvens wird abgezogen und der Rückstand mit Kieselgel/Oxalsäure<sup>18</sup> (12 g Kieselgel-60, Merck, 20 ml Dichlormethan, 1.2 g 10%ige wäßrige Oxalsäure) 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Gemisch wird über eine Glasfritte abgesaugt und der Rückstand mit Dichlormethan (3 × 25 ml) ausgewaschen. Die Filtrate werden vereinigt, das Solvens abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert (Kugelrohr-Ofen); Ausbeute: 0.52 g (73%) farblose Flüssigkeit; Kp: 110°C/15 torr; Reinheit 92.5% (gas-chromatographisch, 1.8 m, Silicon-Gummi OV 101).

C<sub>8</sub>H<sub>14</sub>O<sub>2</sub> ber. C 67.57 H 9.92  
(142.2) gef. 67.18 9.89

<sup>1</sup>H-N.M.R. (CCl<sub>4</sub>/TMS): δ = 1.19 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 2.67 (m, 4H, 2 CH<sub>2</sub>); 9.7 ppm (s, 1H, CHO).

**Silylierung des Lithium-enolats 4 zu 6,6-Dimethyl-2-(*N*-methylanilino)-5-trimethylsiloxy-4-heptennitril (6):** Zur Lösung von 4 gibt man unter Rühren bei 0°C Chlorotrimethylsilan (0.6 g, 5.5 mmol) und rührt das Gemisch noch 16 h bei Raumtemperatur. Anschließend wird mit kalter gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung (10 ml) kurz geschüttelt, mit Ether (2 × 10 ml) extrahiert und der Extract mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Solvens wird abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert (Kugelrohr-Ofen); Ausbeute: 1.36 g (83%) gelbes, zähes Öl. Kp: 180°C/0.01 torr. [Von 6 konnte keine befriedigende Analyse erhalten werden, da vorhandenes 5 sich destillativ nicht abtrennen ließ].

<sup>1</sup>H-N.M.R. (CCl<sub>4</sub>/TMS): δ = 0.24 [s, 9H, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 1.03 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 2.45 (d/d, erscheint als t, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.84 (s, 3H, NCH<sub>3</sub>);

4.32, 4.49 (t, t, 2H, J = 8.5, 7.1 Hz, C—H und =C—H); 6.7–7 (m, 3H<sub>arom</sub>); 7.1–7.3 ppm (m, 2H, H<sub>arom</sub>).

**Methylierung des Lithium-enolats 4 zu 2-(*N*-Methylanilino)-5-oxo-4,6,6-trimethylheptannitril (7):** Zur Lösung von 4 gibt man unter Rühren bei 0°C Methyljodid (0.78 g, 5.5 mmol) und rührt das Gemisch dann noch 1 h bei 0°C. Anschließend wird mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung (25 ml) geschüttelt, mit Ether (2 × 10 ml) extrahiert und der Extrakt mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Solvens wird abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert (Kugelrohr-Ofen); Ausbeute: 0.81 g (59%) gelbes zähes Öl; Kp: 140°C/0.05 torr.

C<sub>17</sub>H<sub>24</sub>N<sub>2</sub>O ber. C 74.96 H 8.88 N 10.28  
(272.4) gef. 75.48 8.94 10.22

<sup>1</sup>H-N.M.R. (CCl<sub>4</sub>/TMS): δ = 1.06 und 1.16 [s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, Diastereomere ~ 1:1]; 1.1 (d, J = 6 Hz, CH—CH<sub>3</sub>); 1.5–2.7 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.76, 2.82 (s, 3H, N—CH<sub>3</sub>); 2.9–3.3 (m, 1H, CH—CH<sub>3</sub>); 4.1–4.4 (m, 1H, N—CH); 6.7–7 (m, 3H<sub>arom</sub>); 7.1–7.4 ppm (m, 2H<sub>arom</sub>).

**Alkylierung des Lithium-enolats 4 und Hydrolyse zu 6,6-Dimethyl-2,5-heptandion (9):** Zur Lösung des Lithium-enolats 4 oder des daraus erhaltenen Enol-silylestere 6 läßt man bei –78°C unter Rühren langsam eine Lösung von Lithium-diisopropylamid (5 mmol) in Tetrahydrofuran/Hexan (~ 1.5/1; 9 ml) tropfen. Nach 1 h gibt man unter weiterem Rühren Methyljodid (0.78 g, 5.5 mmol) zu und läßt das Gemisch nach weiteren 15 min auf Raumtemperatur kommen. Dann gibt man 3 normale Salzsäure (10 ml) zu, rührt weitere 40 h bei Raumtemperatur und extrahiert mit Ether (2 × 10 ml). Der Extrakt wird mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Sol-

vens abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert (Kugelrohr-Ofen); Ausbeute: 0.58 g (74%) aus **4** bzw. 0.56 g (72%) aus **6**; farblose Flüssigkeit, Kp: 125 °C/20 torr; Reinheit: 90.4% (gas-chromatographisch, 1.8 m, Silicon-Gummi OV 101). Die I.R.- und <sup>1</sup>H-N.M.R.-spektrometrischen Daten stimmen mit Lit.<sup>19</sup> überein.

**Zweifache Alkylierung des Lithium-enolats 4 und Hydrolyse zu 4-Benzyl-6,6-dimethyl-2,5-heptandion (10):** Zur Lösung des Lithium-enolats **4** läßt man bei -78 °C langsam unter Rühren eine Lösung von Lithium-diisopropylamid (5 mmol) in Tetrahydrofuran/Hexan (~1.5/1; 9 ml) tropfen. Nach 1 h gibt man unter weiterem Rühren Methyljodid (0.71 g, 5 mmol) zu und nach nochmals 1 h Benzylbromid (0.85 g, 5 mmol). Nach 15 min läßt man das Gemisch auf Raumtemperatur erwärmen, gibt 3 normale Salzsäure (10 ml) zu und rührt noch 40 h bei Raumtemperatur. Dann wird mit Ether (2 × 10 ml) extrahiert, der Extrakt mit Magnesiumsulfat getrocknet, das Solvens abdestilliert und der Rückstand im Vakuum destilliert (Kugelrohr-Ofen); Ausbeute: 0.74 g (60%) farblose Flüssigkeit; Kp: 110 °C/0.01 torr; Reinheit 92.8% (gas-chromatographisch, 1.8 m, Silicon-Gummi OV 101).

C <sub>16</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>	ber.	C 78.00	H 9.00
(246.4)	gef.	77.99	8.86

<sup>1</sup>H-N.M.R. (CDCl<sub>3</sub>/TMS): δ = 1.13 [s, 9H, C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]; 2.02 (s, 3H, -OC-CH<sub>3</sub>); 2.2-3.09 (m, 4H, CH<sub>2</sub>-CO und C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-CH<sub>2</sub>-); 3.54-3.88 (m, 1H, OC-CH<sub>2</sub>-); 7.03-7.42 ppm (m, 5H<sub>arom</sub>).

**cis-Jasmon (13a) bzw. Dihydrojasmon (13b):**

Man bereitet eine Lösung von Lithium-diisopropylamid aus einer 15%igen Lösung (4 ml) von Butyllithium in Hexan und einer Lösung von Diisopropylamin (0.64 g) in Tetrahydrofuran (6 ml). Zu dieser Lösung (6 mmol Lithium-diisopropylamid) läßt man unter Argon und unter Rühren bei -78 °C eine Lösung von *N*-(Cyclohexyl)-2-propanimin (**12**; 0.697 g, 5 mmol) in Tetrahydrofuran (5 ml) tropfen<sup>20</sup>. Man rührt die Lösung noch 1 h bei -78 °C und läßt dann unter weiterem Rühren bei -78 °C langsam eine Lösung von 2-(*N*-Methylanilino)-acrylonitril (**2**; 0.79 g, 5 mmol) in Tetrahydrofuran (5 ml) tropfen. Nach 15 min gibt man unter Rühren bei -78 °C 1-Iodo-*cis*-3-hexen (für **13a**; 1.2 g, 5.5 mmol) bzw. 1-Bromohexan (für **13b**; 0.91 g, 5.5 mmol) zu. Nach weiteren 30 min läßt man das Gemisch auf Raumtemperatur kommen und versetzt es nach 3.5 bzw. 7 h mit 3 normaler Salzsäure (10 ml). Man rührt 40 h bei Raumtemperatur und extrahiert dann mit Ether (2 × 10 ml). Die organische Phase wird mit Magnesiumsulfat getrocknet und das Solvens abgezogen. Zum Rückstand gibt man 2%ige Natronlauge (9 ml) und Ethanol (9 ml) und erhitzt das Gemisch 5 h zum Sieden. Nach dem Abkühlen wird mit 2 normaler Salzsäure angesäuert, mit Ether (2 × 25 ml) extrahiert und der organische Extrakt mit Magnesiumsulfat getrocknet. Das Solvens wird abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert (Kugelrohr).

*cis*-Jasmon (**13a**): Ausbeute: 0.63 g (77%); Kp: 75 °C/1 torr (Lit.<sup>21</sup>, Kp: 80-100 °C (Badtemperatur)/0.05 torr); Reinheit: 91.8% (gas-chromatographisch, 1.8 m, Silicon-Gummi).

Dihydrojasmon (**13b**): Ausbeute: 0.58 g (70%); Kp: 110 °C/1 torr (Lit.<sup>15</sup>, Kp: 122-124 °C/12 torr); Reinheit: 89.7%.

**Dimethyl [2-(*N*-Methylanilino)-3-nitropropyl]-malonat aus Dimethyl-malonat und Enamin **2** (Beispiel 5 in Tabelle):**

Man löst Natrium (28 mg, 1.2 mmol) in absolutem Methanol (3.6 ml) + Ether (18 ml) und gibt Dimethyl-malonat (0.92 g, 7 mmol) zu. Anschließend gibt man 2-(*N*-Methylanilino)-acrylonitril (**2**; 0.79 g, 5 mmol) zu und erhitzt das Gemisch 24 h zum Sieden. Nach dem Abkühlen säuert man mit 1 normaler Salzsäure an, wäscht mit Wasser (2 × 5 ml), Natrium-hydrogencarbonat-Lösung (5 ml) und nochmals Wasser (5 ml). Die organische Phase wird mit Magnesi-

umsulfat getrocknet, das Solvens abgezogen und der Rückstand im Vakuum destilliert (Kugelrohr); Ausbeute: 1.31 g (90%) hellgelbes viskoses Öl; Kp: 150 °C/0.01 torr.

C <sub>15</sub> H <sub>18</sub> N <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	ber.	C 62.04	H 6.22	N 9.65
(290.2)	gef.	62.29	6.31	9.66

<sup>1</sup>H-N.M.R. (CCl<sub>4</sub>/TMS): δ = 2.3-2.5 (m, 2H, CH<sub>2</sub>); 2.81 (s, 3H, N-CH<sub>3</sub>); 3.5 (t, CH-COOCH<sub>3</sub>); 3.71 (s, OCH<sub>3</sub>); 4.64 (q, X-Teil eines ABX, 1H, N-CH); 6.7-7 (m, 3H<sub>arom</sub>); 7.1-7.4 ppm (m, 2H<sub>arom</sub>).

Dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für Sachbeihilfen, Fräulein R. Rösler für die geschickte Mithilfe bei der Durchführung der Versuche.

Eingang: 22. Oktober 1979

\* Korrespondenz-Adresse.

- K. Pfaff, *Dissertation*, Universität Gießen, in Vorbereitung.
- R. A. Ellison, *Synthesis* **1973**, 397.  
R. Ritchie, W. C. Taylor, *Aust. J. Chem.* **24**, 2137 (1971).  
S. Nimgirawath, E. Ritchie, W. C. Taylor, *Aust. J. Chem.* **29**, 339 (1976).  
G. Rio, A. Lecas-Nawrocka, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 317.
- G. R. Kieczkowski, C. S. Pogonowski, J. E. Richman, R. H. Schlessinger, *J. Org. Chem.* **42**, 175 (1977).
- J. P. Begué, M. Charpentier-Morize, C. Pardo, J. Sansoulet, *Tetrahedron* **34**, 293 (1978).
- R. M. Jacobson, R. A. Raths, J. H. McDonald III, *J. Org. Chem.* **42**, 2545 (1977).  
R. M. Jacobson, A. Abbaspour, G. P. Lahm, *J. Org. Chem.* **43**, 4650 (1978).  
E. Piers, B. Abeyskera, J. R. Scheffer, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3279.
- P. E. Sum, L. Weiler, *Can. J. Chem.* **56**, 2301 (1978).
- J. L. Herrmann et al., *Tetrahedron Lett.* **1973**, 4711, 4715.
- G. E. Veenstra, B. Zwanenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **95**, 202 (1976).
- B. Cazes et al., *J. Chem. Res. [S]* **1978**, 68.
- S. L. Hartzell, M. W. Rathke, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2737.
- J. Quick, R. Jenkins, *J. Org. Chem.* **43**, 2275 (1978).
- H. Ahlbrecht, K. Pfaff, *Synthesis* **1978**, 897.
- L. Weber, *Diplomarbeit*, Universität Gießen, in Vorbereitung.
- L. Lochmann, R. L. De, J. Trekoval, *J. Organomet. Chem.* **156**, 307 (1978).
- H. Hunsdiecker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **75**, 455 (1942).
- S. C. Temin, *J. Org. Chem.* **22**, 1714 (1957).
- D. Seebach, H. F. Leitz, V. Ehrig, *Chem. Ber.* **108**, 1924 (1975).
- F. Huet, A. Lechevallier, M. Pellet, J. M. Conia, *Synthesis* **1978**, 63.
- B. Hankinson, H. Heaney, R. P. Sharma, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1972**, 2372.
- H. Ahlbrecht, D. Liesching, *Synthesis* **1976**, 746.
- G. Büchi, H. Wuest, *J. Org. Chem.* **31**, 977 (1966).
- H. C. Ho, T. L. Ho, C. M. Wong, *Can. J. Chem.* **50**, 2718 (1972).
- H. Paul, I. Wendel, *Chem. Ber.* **90**, 1342 (1957).
- H. E. Baumgarten, P. L. Creger, C. E. Villars, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 6609 (1958).
- L. Knorr, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **33**, 1219 (1900).
- J. Ficini, J. P. Genêt, *Tetrahedron Lett.* **1971**, 1565.