

Reaktionen mit phosphororganischen Verbindungen, 38. Mitt.¹:

Zur Reaktivität von β -Cyanovinyl-triphenylphosphonium- bromid

Von

Christine Ivancsics und Erich Zbiral

Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien, Österreich

(Eingegangen am 26. März 1975)

*Reactions with Phosphororganic Compounds, XXXVIII¹:
Reactivity of β -Cyanovinyl-triphenylphosphonium Bromide*

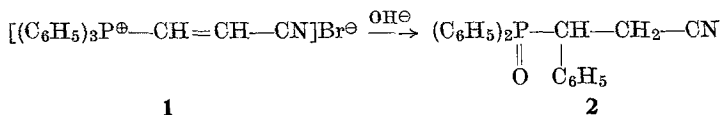
β -Cyanovinyl-triphenylphosphonium bromide (**1**) rearranges to (2-cyano-1-phenylethyl)diphenylphosphine oxide (**2**) on treatment with alkali. **1** reacts with NaN_3 to 5-triphenylphosphonium-1,2,3-triazole-ylide (**3**) and with cyclopentadiene to (5-cyano-bicyclo[2.2.1]hepten-2-yl-6)triphenylphosphonium bromide (**4**). Reaction of **1** with thioamides leads to (α -cyano- β -amino- β -alkyl)-allyl-triphenylphosphonium bromides (**6**) together with [(2-alkyl-4-aminothiazolyl)-5-methyl]triphenylphosphonium bromides (**5**). (2-amino-3-imidazo[1.2-*a*]pyridinyl)methyltriphenylphosphonium bromide (**7**) results from reaction of **1** with 2-aminopyridine, [(2-amino-3-imidazo[1.2-*a*]pyrimidinyl)methyl]triphenylphosphonium bromides (**8** and **9**) from 2-aminopyrimidine and 2-amino-4,6-dimethylpyrimidine resp.

Während von einem anderen Arbeitskreis ausgedehnte Untersuchungen über die synthetischen Möglichkeiten von Vinylphosphoniumsalzen, vor allem in Hinblick auf den Aufbau heterocyclischer Strukturen, vorliegen², studieren wir schon seit längerer Zeit die Verhaltensweisen von Vinylphosphoniumsalzen, die am β -C-Atom einen Acylrest tragen. Hier liegt nicht nur eine elektronisch mit Phosphor in Konkurrenz tretende Gruppierung vor, sondern auch ein funktionelles Element, das selbst im Zuge einer Derivatisierung verwertet werden kann. In einer Reihe von Arbeiten³⁻⁹ wurden die Eigenschaften von β -Acylvinyl-triphenylphosphoniumsalzen beschrieben. Alle bisher beobachteten Umsetzungen mit verschiedenen ambidenten Nucleophilen⁵⁻⁹ zeigten, daß ausschließlich der positive Phosphor das Reaktionsgeschehen bestimmt und das Nucleophil immer zum β -C-Atom hin dirigiert,

daß somit der elektronische Einfluß der Carbonylgruppe überspielt wird.

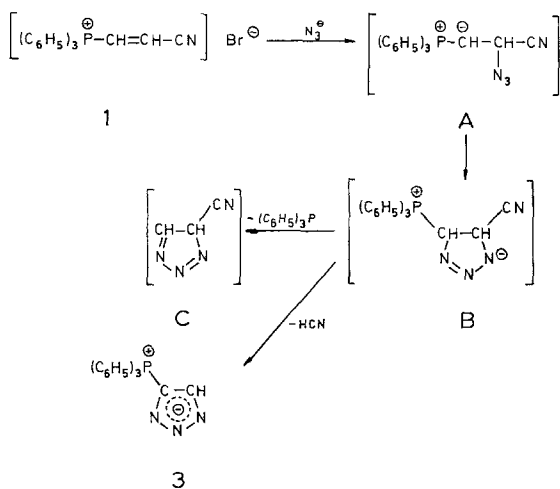
In Weiterverfolgung dieses Konzeptes stellten wir uns die Frage nach den Möglichkeiten zur Erschließung neuartiger heterocyclischer Strukturen unter Heranziehung des im Titel angeführten Salzes, dessen Präparation an anderer Stelle beschrieben ist¹⁰.

Behandelt man **1** mit Alkali, so kommt es, wie bei den β -Acylvinylphosphoniumsalzen³ oder auch anderen strukturell vergleichbaren Phosphoniumsalzen¹¹, nicht zur Abspaltung eines Restes, sondern es bildet sich unter Phenylwanderung das erwartete Phosphinoxid **2**. Das NMR-Spektrum von **2** weist sich durch die erwarteten Aufspaltungsbilder für $-\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$ und das *AB*-System der beiden diastereotopen Protonen für die CH_2 -Gruppe aus.



Im Hinblick auf eine frühere Beobachtung⁴, wonach aus β -Acylvinylphosphoniumsalzen bei der Umsetzung mit NaN_3 in guten Ausbeuten Acyltriazone (und Triphenylphosphin) entstehen, brachten wir das β -Cyanovinyl-triphenylphosphoniumbromid (**1**) mit NaN_3

Schema 1

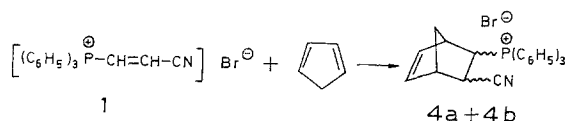


zur Reaktion. Bemerkenswerterweise ergibt sich jedoch im Gegensatz zu den erstgenannten Salzen eine Alternativsituation zu dem früher⁴

formulierten *Hofmannschen* Abbau, wie sie im voranstehendem Schema 1 formuliert ist. Die Zwischenstufe **B** kann nicht nur unter Ausstoßung von Triphenylphosphin unter gleichzeitiger Bildung des Cyanotriazols **C** weiterreagieren, sondern es kann auch der Cyanrest die Rolle der Abgangsgruppe unter Bildung des besonders stabilen Triazolyl-triphenylphosphoniumylids **3** übernehmen. Der letztgenannte Reaktionsweg wird auch tatsächlich in überwiegendem Ausmaß beschritten. In den letzten Jahren ist eine ganze Reihe von analogen Ylidstrukturen bekannt geworden¹⁴, an deren Anfang bekanntlich das Triphenylphosphoniumcyclopentadienylid steht¹⁵.

In Analogie zu den β -Acylvinyl-triphenylphosphoniumbromiden³ weist auch die Doppelbindung in **1** ausgeprägte dienophile Aktivität auf. Mit Cyclopentadien reagiert **1** bei Raumtemperatur fast quantitativ zum Stereoisomerengemisch **4 a** + **4 b**. Es kann daher direkt mit dem Methyl- β -cyanovinylketon¹² verglichen werden, das sich ähnlich gegenüber Cyclopentadien verhält.

Wie aus dem Integrationsverhältnis der vinyl. Protonen im NMR-Spektrum hervorgeht, entstehen die zwei Isomeren **4 a** + **4 b** im Verhältnis 40 : 60. Die Zuordnung der Strukturen muß offengelassen werden.



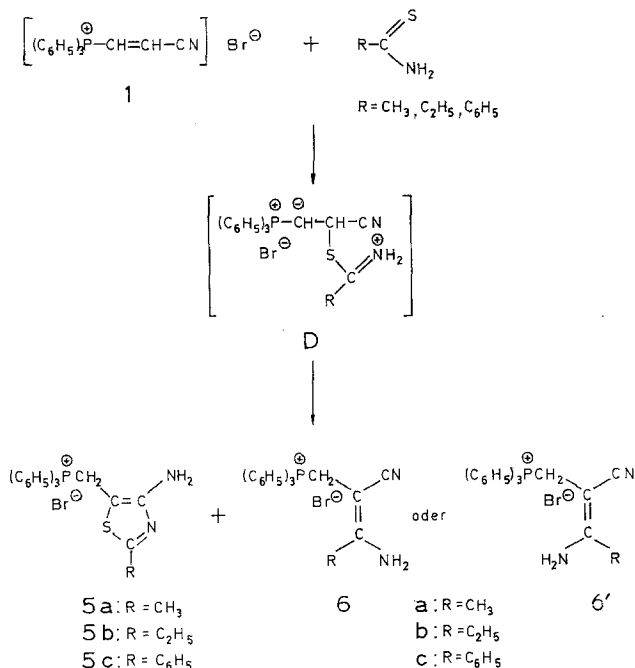
Da β -Acylvinyl-triphenylphosphoniumsalze in übersichtlicher Weise mit Thiosäureamiden und Thioharnstoff zu Thiazolylmethylphosphoniumsalzen umgesetzt werden können⁵, unterwarfen wir das β -Cyanovinyl-triphenylphosphoniumbromid **1** einer ähnlichen Umsetzung. Bemerkenswerterweise entstehen jedoch die erwarteten Thiazole **5** nur in untergeordneter Menge, während in Alternative dazu von der Zwischenstufe **D** aus unter Schwefel-Extrusion¹³ die Bildung der Phosphoniumsalze **6** eintritt (Schema 2, S. 842).

Versuche, die Stereochemie von **6** mittels *NOE*¹⁶ zu klären, führten zu keinem Erfolg. Möglicherweise sind diese Versuche deshalb zum Scheitern verurteilt, weil ein P-Atom und ein N-Atom in unmittelbarer Nähe der untersuchten Protonen den Relaxationsmechanismus der jeweils in Frage kommenden Gruppen CH_3 bzw. CH_2CH_3 und PCH_2 stören. Es bleibt somit ungeklärt, ob **6** oder **6'** vorliegt.

Im Hinblick auf die bisher beobachteten Aufbaureaktionen von Imidazopyridin- und Imidazopyrimidinstrukturen bei der Umsetzung von β -Acylvinyl-triphenylphosphoniumsalzen mit Nucleophilen, die eine

Amidingruppierung enthalten⁷⁻⁹, brachten wir auch **1** mit derartigen Reagentien zur Reaktion. Dabei spielte vor allem auch der Aspekt, Strukturen aufzubauen, deren Beziehung zu Purin- und Pyrimidin-

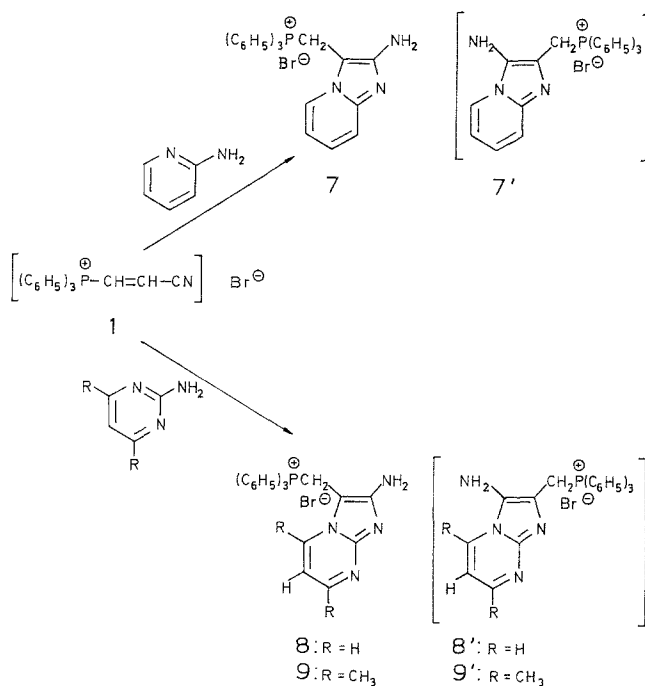
Schema 2



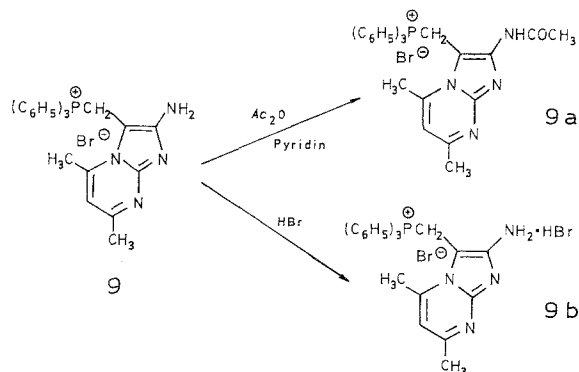
basen in DNS und RNS, sowie Nucleosid-antibiotika¹⁷ nicht übersehbar ist, eine wesentliche Rolle. Wie dem Schema 3 zu entnehmen ist, kam es zu den erwarteten Reaktionen. Mit 2-Aminopyridin entsteht das {(2-Amino-3-imidazo[1,2- α]pyridinyl)methyl}phosphoniumsalz **7**, mit 2-Aminopyrimidin und seinem 4,6-Dimethylderivat die {(2-Amino-3-imidazo[1,2- α]pyrimidinyl)methyl}phosphoniumsalze **8** und **9**.

Daß die Strukturen **7**, **8** und **9** vorliegen und nicht die isomeren 3-Amino-imidazo[1,2- α]derivate **7'**, **8'** und **9'**, schließen wir in Analogie zu den aus den β -Acylvinylphosphoniumsalzen und Amidinen gebildeten Imidazostrukturen^{1, 7-9}, sowie auf Grund der Tatsache, daß die chemische Verschiebung des H am C-6 in **9** bei Acylierung und Protonierung der Verbindung charakteristischen Veränderungen unterliegt.

Schema 3



Schema 4



So ergibt sich für das NH-Acetylderivat **9a** eine Verschiebung zu niedrigerem Feld von 0,5 ppm gegenüber **9** und eine solche von 0,64 ppm für das an der NH₂-Gruppe protonierte **9b** gegenüber **9**.

Diese läßt sich zwanglos mit der Struktur **9** in Einklang bringen. Unter Zugrundelegung eines derartigen Strukturbildes läßt sich der Tieffeld-Effekt als stärkere oder schwächere Donorwirkung des N am C-2 auf das C-6 interpretieren, deren Intensität selbst wieder von der Art der Funktionalisierung der Aminogruppe — Acetylierung oder Protonierung — bestimmt wird.

Für die Unterstützung unserer Arbeiten sei der CIBA-Geigy AG, Basel, gedankt.

Der Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung förderte diese Arbeit im Rahmen des Projektes Nr. 2093/1974. Die Aufnahme einiger NMR-Spektren erfolgte an einem vom obigen Fonds bereitgestellten XL-100-NMR-Spektrometer.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden am *Kofler*-Apparat (Thermometerableung) bestimmt und sind nicht korrigiert.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer Infracord 237, die NMR-Spektren mit einem Varian XL-100 bzw. einem Varian A-60-Spektrometer aufgenommen (Innere Standards: *TMS*; für 2,2-Dimethyl-2-silapentan-5-sulfonat = *DSS*; *DMSO-d*₆). Für die Massenspektren stand ein Varian CH-7-Gerät zur Verfügung.

Darstellung der Verbindungen

β-Cyanovinyl-triphenylphosphoniumbromid (**1**)

wurde gemäß ¹⁰ dargestellt. Die Cyangruppe kann im IR-Spektrum der Lösung von **1** in CH₂Cl₂ nicht wahrgenommen werden, ein Effekt, der bei anderen Nitrilen auch schon registriert wurde¹⁸. Im Laser-Raman-Spektrum jedoch gab sich dieselbe zu erkennen:

Laser-Raman (Erregung 647,1 nm, 250 mW): 2220 cm⁻¹, CN.

(2-Cyano-1-phenyl-äthyl)diphenylphosphinoxid (**2**)

2,5 mMol **1** wurden in 20 ml H₂O gelöst und 10 ml 10proz. NaOH unter Rühren zuge tropft. Nach 15 Stdn. wurde der Niederschlag abgesaugt und in CHCl₃ gelöst. Die Lösung wurde über Na₂SO₄ getrocknet und im Vak. eingedampft, der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert (94%), Schmp. 210—215 °C.

NMR (60 MHz, CDCl₃): H von C-1 bei δ = 3,77 m, CH₂ 3,02 ppm, m. IR (CH₂Cl₂): 2260 cm⁻¹, CN.

C₂₁H₁₈NOP. Ber. C 76,11, H 5,47. Gef. C 76,02, H 5,44.

5-Triphenylphosphonium-1,2,3-triazol-ylid (**3**)

5 mMol **1** wurden in 60 ml H₂O gelöst und 5 mMol NaN₃ zugegeben. Die Lösung wurde mit Äther überschichtet und 2 Stdn. gerührt. Der Nie-

derschlag wurde abgenutscht, 15 Stdn. mit Benzol digeriert, abfiltriert, in CH_2Cl_2 gelöst und die Lösung über Na_2SO_4 getrocknet. Das Lösungsmittel wurde im Vak. verjagt; 73%, Schmp. 332—334 °C.

MS: $m/e = 329$ (8%) M , 302 (11%) $M - \text{HCN}$, 262 (100%) $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$.

$\text{C}_{20}\text{H}_{16}\text{N}_3\text{P}$. Ber. C 72,93, H 4,89. Gef. C 73,10, H 4,98.

(5-Cyano-bicyclo[2,2,1]hept-2-en-6-yl)triphenylphosphoniumbromid (4)

(Stereoisomerengemisch)

5 mMol **1** und 12 ml Cyclopentadien wurden in 20 ml absol. CH_2Cl_2 gelöst und 2 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Der Niederschlag wurde abfiltriert (94%), Schmp. 269—271 °C.

NMR (100 MHz, CD_3OD): vinyl. H bei $\delta = 6,90$ und $6,50$ (je 0,4 H), 5,88 und 5,38 (je 0,6 H), dd ($J_1 = 5,5$ Hz, $J_2 = 3$ Hz; außerdem schwache long-range-Kopplung erkennbar), 4,48 (0,4 H) m, 4,21 (0,4 H) m, 3,82 (0,6 H) m, 2,06 (0,6 H) m, 1,90 (0,6 H) m, 1,11 ppm (0,4 H) m. Die anderen Protonen werden einerseits bei $\delta = 3,40$ von CHD_2OD , andererseits bei 4,85 ppm von HDO überdeckt.

IR (Nujol): 2230 cm^{-1} , CN.

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{NPBr}$. Ber. C 67,83, H 5,03. Gef. C 67,90, H 4,80.

[(α -Cyano- β -amino- β -methyl)allyl]triphenylphosphoniumbromid (6 a)

3 mMol **1** und 3 mMol Thioacetamid wurden in 30 ml CHCl_3 17 Stdn. auf Rückfluß gehalten. Die Lösung wurde auf 5 ml eingengt und **6 a** durch Kratzen zur Kristallisation gebracht (26%), Schmp. 239—244 °C.

NMR (100 MHz, CD_3OD): CH_3 bei $\delta = 1,94$ d, ($J_{\text{PH}} = 3,5$ Hz), PCH_2 $\delta = 4,73$ ppm, d ($J_{\text{PH}} = 12$ Hz).

IR (Nujol): 2180 cm^{-1} , CN.

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{PBr}$. Ber. C 63,16, H 5,07. Gef. C 63,20, H 5,17.

Nachdem **6 a** abgenutscht worden war, wurde das Filtrat mit Essigester versetzt und vom Niederschlag abfiltriert. Dieser wurde mit Äther digeriert und 3mal aus Acetonitril/Essigester umkristallisiert. So konnte gerade soviel Reinsubstanz erhalten werden, als zur Strukturaufklärung nötig war: Es handelte sich um das

[(2-Methyl-4-aminothiazolyl)-5-methyl]triphenylphosphoniumbromid (5 a)

Schmp. 167—173 °C.

NMR (60 MHz, CD_3OD): CH_3 bei $\delta = 2,67$, d ($J_{\text{PH}} = 2$ Hz), PCH_2 $\delta = 5,80$ ppm, d ($J_{\text{PH}} = 14,5$ Hz).

$\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{PSBr}$. Ber. C 58,85, H 4,72, S 6,83.

Gef. C 59,16, H 4,63, S 6,86.

[(α -Cyano- β -amino- β -äthyl)allyl]triphenylphosphoniumbromid (6 b)

wurde aus **1** und Thiopropionsäureamid analog **6 a** dargestellt (22%), Schmp. 254—260 °C.

NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): CH_3 bei $\delta = 0,99$, t ($J = 7$ Hz), CH_2 2,18, dq ($J = 7$ Hz, $J_{\text{PH}} = 2$ Hz), PCH_2 4,60 ppm, d ($J_{\text{PH}} = 12$ Hz).

IR (Nujol): 2180 cm^{-1} , CN.

$\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PBr}$. Ber. C 63,86, H 5,36, N 6,20, P 6,86, Br 17,22.
Gef. C 63,85, H 5,17, N 6,25, P 7,03, Br 17,48.

[(2-Äthyl-4-aminothiazolyl)-5-methyl]triphenylphosphoniumbromid (**5 b**)
konnte nicht rein dargestellt werden.

[(α -Cyano- β -amino- β -äthyl)allyl]triphenylphosphoniumbromid (**6 c**)
wurde nicht isoliert.

[(2-Phenyl-4-aminothiazolyl)-5-methyl]triphenylphosphoniumbromid (**5 c**)

3 mMol Thiobenzamid und 3 mMol **1** wurden in 35 ml CHCl_3 4 Stdn. auf Rückfluß gehalten, dann 10 Stdn. bei Raumtemp. stehengelassen. Die Lösung wurde auf 5 ml eingengt und nach 24 Stdn. filtriert. Das Filtrat wurde mit Essigester versetzt und **5 c** abgesaugt (34%); aus CHCl_3 /Essigester: Schmp. 175–180° (Zers.).

NMR (60 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): PCH_2 bei $\delta = 5,43$ ppm, d ($J_{\text{PH}} = 12,5$ Hz).

$\text{C}_{28}\text{H}_{24}\text{N}_2\text{PSBr}$. Ber. C 63,28, H 4,55, S 6,03.
Gef. C 62,72, H 4,10, S 5,78.

[(2-Amino-3-imidazo[1,2-a]pyridinyl)methyl]triphenylphosphoniumbromid (**7**)

3 mMol **1** und 3 mMol 2-Aminopyridin wurden in 30 ml CHCl_3 16 Stdn. auf Rückfluß gehalten. Das Lösungsmittel wurde im Vak. entfernt und der Rückstand in Wasser und Benzol aufgenommen. Die Wasserphase wurde 3mal mit Benzol, 1mal mit Äther gewaschen und schließlich 24 Stdn. mit CH_2Cl_2 extrahiert. Das Extraktionsgut wurde über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit wenig CH_2Cl_2 digeriert und die gelben Kristalle abgesaugt (35%), Schmp. 225–230 °C.

NMR (60 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): PCH_2 bei $\delta = 5,41$, d ($J_{\text{PH}} = 14$ Hz), 3 Protonen des Pyridinringes von 6,85 bis 7,25 ppm.

$\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{PBr}$. Ber. C 63,94, H 4,74. Gef. C 63,83, H 4,69.

[(2-Amino-3-imidazo[1,2-a]pyrimidinyl)methyl]triphenylphosphoniumbromid (**8**)

5,5 mMol **1** und 5 mMol 2-Aminopyrimidin wurden in 100 ml CHCl_3 3 Tage auf Rückfluß gehalten. Die Lösung wurde im Vak. so weit eingengt, bis **8** auszukristallisieren begann. Die Fällung wurde durch Zusatz von Essigester vervollständigt, der Niederschlag (34%) abfiltriert und mit CH_2Cl_2 gewaschen. Für NMR und Analyse wurde eine Probe aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 232–235 °C.

NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): PCH_2 bei $\delta = 5,38$, d ($J_{\text{PH}} = 14,0$ Hz), H-6 6,93, dd ($J_{56} = 6,5$ Hz, $J_{67} = 4,5$ Hz), H-7 8,25, dd ($J_{78} = 4,5$ Hz, $J_{75} = 2,0$ Hz), H-5 8,51, dd ($J_{56} = 6,5$ Hz, $J_{57} = 2,0$ Hz).

$\text{C}_{25}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{PBr}$. Ber. C 61,37, H 4,53. Gef. C 61,87, H 4,02.

[(2-Amino-5,7-dimethyl-3-imidazo[1,2-a]pyrimidinyl)methyl]triphenylphosphoniumbromid (9)

7,5 mMol **1** und 5 mMol 2-Amino-4,6-dimethylpyrimidin wurden in 100 ml CHCl_3 3 Tage auf Rückfluß gehalten. Das Lösungsmittel wurde im Vak. verjagt und der Rückstand in Wasser und Benzol aufgenommen. Die Wasserphase wurde 3mal mit Benzol, 1mal mit Äther gewaschen und anschließend 24 Stdn. mit CH_2Cl_2 extrahiert. Das Extraktionsgut wurde über Na_2SO_4 getrocknet, im Vak. eingeengt und zur Fällung mit Essigester versetzt. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit CH_2Cl_2 gewaschen (36%). Für NMR und Analyse wurde aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 232—238 °C.

NMR (100 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): CH_3 bei $\delta = 2,39$, s, CH_3 2,88, verbreitertes s, PCH_2 5,15, d ($J_{\text{PH}} = 14,0$ Hz), H-6 6,38 ppm, verbreitertes s, läßt sich durch Entkoppeln der CH_3 bei 2,88 ppm in ein s überführen.

(100 MHz, CD_3OD): H-6 bei $\delta = 6,80$ ppm.

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{PBr}$. Ber. C 62,67, H 4,28. Gef. C 62,00, H 5,13.

[(2-Acetamido-5,7-dimethyl-3-imidazo[1,2-a]pyrimidinyl)methyl]triphenylphosphoniumbromid (9 a)

1 mMol **9** wurde mit 2,5 ml Pyridin und 10 ml Ac_2O in 50 ml absol. CH_2Cl_2 5 Tage bei Raumtemp. gerührt. Flüchtige Anteile wurden im Vak. entfernt, der Rückstand in Wasser gelöst und die Wasserphase 3mal mit Äther gewaschen. Anschließend wurde 24 Stdn. mit CHCl_3 extrahiert, die org. Phase über Na_2SO_4 getrocknet und das Lösungsmittel im Vak. verjagt. Die zurückbleibende, nicht kristallisierte Substanz lieferte folgendes NMR-Spektrum:

NMR (60 MHz, $\text{DMSO}-d_6$): COCH_3 bei $\delta = 2,21$, s; CH_3 2,45, s; CH_3 2,71, verbreitertes s; PCH_2 5,23, d ($J_{\text{PH}} = 15,5$ Hz); H-6 6,89 ppm, verbreitertes s.

{(2-Amino-5,7-dimethyl-3-imidazo[1,2-a]pyrimidinyl)methyl}triphenylphosphoniumbromid}hydrogenbromid (9 b)

1 mMol **9** wurde in verd. HBr gelöst, das Lösungsmittel im Vak. entfernt und der Rückstand aus Acetonitril umkristallisiert. Schmp. 226 bis 234 °C.

NMR (60 MHz, CD_3OD): CH_3 bei $\delta = 2,60$, s; CH_3 3,08, verbreitertes s; PCH_2 5,44, d ($J_{\text{PH}} = 14,0$ Hz); H-6 7,24 ppm, verbreitertes s.

$\text{C}_{27}\text{H}_{26}\text{N}_4\text{OPBr} \cdot \text{HBr}$. Ber. C 54,20, H 3,87. Gef. C 54,66, H 3,77.

Literatur

- ¹ Ch. Ivancsics und E. Zbiral, Ann. Chem., im Druck.
- ² E. E. Schweizer und R. Bach, J. Org. Chem. **29**, 1746 (1964); J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2744 (1964); E. E. Schweizer und J. G. Liehr, J. Org. Chem. **33**, 583 (1968); E. E. Schweizer und K. K. Light, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 2963 (1964); J. Org. Chem. **31**, 870 (1966); E. E. Schweizer, J. G. Liehr und D. O. Monaco, J. Org. Chem. **33**, 2416 (1968); E. E. Schweizer, W. S. Creasey, J. G. Liehr, M. E. Jenkins und D. L. Dalrymple, J. Org. Chem. **35**, 601 (1970); E. E. Schweizer und Ch. S. Kim,

- J. Org. Chem. **36**, 4033 (1971); *E. E. Schweizer, Ch. S. Kim und R. A. Jones*, Chem. Commun. **1970**, 39; *E. E. Schweizer und C. M. Kopay*, J. Org. Chem. **37**, 1561 (1972); *E. E. Schweizer, A. T. Wehman und D. M. Nycz*, J. Org. Chem. **38**, 1583 (1973).
- ³ *E. Zbiral und E. Werner*, Ann. Chem. **707**, 130 (1967).
- ⁴ *M. Rasberger und E. Zbiral*, Mh. Chem. **100**, 64 (1969).
- ⁵ *E. Zbiral*, Tetrahedron Lett. **58**, 5107 (1970).
- ⁶ *E. Zbiral und E. Hugl*, Phosphorus **2**, 39 (1972).
- ⁷ *E. Zbiral und E. Hugl*, Tetrahedron Lett. **5**, 439 (1972).
- ⁸ *E. Hugl, G. Schulz und E. Zbiral*, Ann. Chem. **1973**, 278.
- ⁹ *Ch. Ivancsics und E. Zbiral*, Mh. Chem. **106**, 417 (1975).
- ¹⁰ *G. Pattenden und B. J. Walker*, J. Chem. Soc. **C 1969**, 531.
- ¹¹ *W. E. McEwen*, Topics in Phosphorus Chemistry (*M. Grayson und E. G. Griffith*, Hrsg.), Vol. **2**, p. 5. New York: Interscience. 1965; *J. J. Brophy, K. L. Freeman und M. J. Gallagher*, J. Chem. Soc. **C 1968**, 2760; *J. J. Brophy und M. J. Gallagher*, Austral. J. Chem. **22**, 1385 (1969).
- ¹² *A. Nesmeyanow und M. Rybinskaja*, Dokl. Akad. Nauk SSSR **115**, 15 (1957); Chem. Abstr. **52**, 7158 (1958).
- ¹³ *M. Roth, P. Dubs, E. Götschi und A. Eschenmoser*, Helv. Chim. Acta **54**, 710 (1971); *J. D. Loudon*, in: *N. Kharasch* (Hrsg.), Organic Sulfur Compounds, Vol. 1, S. 299. 1961; *B. P. Stark und A. J. Duke*, Extrusion Reactions, S. 91. Pergamon Press. 1969.
- ¹⁴ *L. A. Pinck und G. E. Hilbert*, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 723 (1947); *P. C. Crofts und M. P. Williamson*, J. Chem. Soc. **C 1967**, 1093; *Y. Tanaka und S. J. Miller*, J. Org. Chem. **38**, 2708 (1973); *E. Zbiral und L. Berner-Fenz*, Mh. Chem. **98**, 666 (1967); *E. Zbiral und E. Bauer*, Tetrahedron **28**, 4189 (1972); *G. W. Brown*, J. Chem. Soc. **C**, 2018 (1967).
- ¹⁵ *F. Ramirez und St. Levy*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 67 (1957).
- ¹⁶ *J. H. Noggle und R. E. Schirmer*, The Nuclear Overhauser Effect. Academic Press. 1971.
- ¹⁷ *L. B. Townsend und K. H. Shram*, Tetrahedron Lett. **1974**, 1345; *W. D. Cubbin, G. E. Willick und C. M. Kay*, Biochem. Biophys. Res. Comm. **50**, 3, 926 (1973); *J. J. Fox, K. A. Watanabe und A. Block*, Progr. Nucl. Acid Res. Mol. Biol. **5**, 251 (1966).
- ¹⁸ *H. Sterk und H. Junek*, Mh. Chem. **99**, 810 (1968).

Korrespondenz und Sonderdrucke:

Prof. Dr. E. Zbiral
Organisch-Chemisches Institut
Universität Wien
Währinger Straße 38
A-1090 Wien
Österreich