

## Mechanismus der Reaktion von Trifluormethansulfonsäureanhydrid mit Ketonen: Umsetzung mit Campher

Antonio García Martínez<sup>\*a</sup>, Enrique Teso Vilar<sup>b</sup>, Manuel Gómez Marín<sup>a</sup> und Cristino Ruano Franco<sup>a</sup>

Departamento de Química Orgánica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Complutense<sup>a</sup>, Ciudad Universitaria, Madrid-3, Spanien, und

Departamento de Química Fundamental, Universidad Nacional de Educación a Distancia<sup>b</sup>, Ciudad Universitaria, Madrid-3, Spanien

Eingegangen am 14. Mai 1984

---

### Mechanism of the Reaction of Trifluoromethanesulfonic Anhydride with Ketones: Reaction with Camphor

Reaction of camphor (**1**) with trifluoromethanesulfonic anhydride ( $\text{Tf}_2\text{O}$ ) in the absence of base yields a mixture of 2,2-bis(trifluoromethylsulfonyloxy)camphane (**9**), 1,2-bis(trifluoromethylsulfonyloxy)-*endo*-isocamphane (**10**), and 2,4-bis(trifluoromethylsulfonyloxy)-*endo*-isocamphane (**11**). The ratio of these compounds depends on the reaction temperature. **9**, **10**, and **11** could not be isolated because, during the final aqueous treatment, they undergo hydrolysis leading to **1**, 1-camphenyl triflate (**2**), and 4-camphenyl triflate (**3**). In the presence of 2,6-di-*tert*-butyl-4-methylpyridine (DTBMP) **2** is the main reaction product. The reaction rate is independent of the base concentration. It can be inferred that the base only neutralized the trifluoromethanesulfonic acid ( $\text{TfOH}$ ), without reaction with  $\text{Tf}_2\text{O}$ . — Reaction of **2** with  $\text{TfOH}$  in dichloromethane takes place with addition and *Nametkin* rearrangement. The ratio of these reactions depends on the reaction temperature. No rearrangement products are obtained in the reaction of **1** with  $\text{TfOH}$ . The reaction paths for the reaction of **1** with  $\text{Tf}_2\text{O}$  are compared with those for other ketones, and some conclusions on the electronic requirements of the *Nametkin* rearrangement are inferred.

---

Die Umsetzung von Trifluormethansulfonsäureanhydrid ( $\text{Tf}_2\text{O}$ ) mit acyclischen und monocyclischen Ketonen oder Aldehyden ist die beste Methode zur Herstellung von Vinyltriflaten, einer synthetisch<sup>1)</sup> und theoretisch<sup>2)</sup> interessanten Verbindungsklasse. Die Umsetzung mit gespannten bicyclischen Ketonen führt dagegen je nach Substratstruktur und Reaktionsbedingungen zu *gem*-Bistriflaten<sup>3)</sup>, *vic*-Bistriflaten<sup>4)</sup>, Brückenkopftriflaten<sup>5)</sup> oder monocyclischen (*seco*-) Triflaten<sup>6)</sup>.

Diese Umsetzungen sind vom mechanistischen Gesichtspunkt aus verhältnismäßig wenig untersucht worden; sicher scheint die Bildung von Trifluormethylsulfonyloxy-Kationen als Zwischenstufen zu sein<sup>5,6,7)</sup>. Die stereoelektronischen Bedingungen der *Wagner-Meerwein*-Umlagerungen bei der Umsetzung von gespannten bicyclischen Ketonen mit  $\text{Tf}_2\text{O}$ <sup>8)</sup> sowie deren Abhängigkeit vom Lösungsmittel<sup>9)</sup> wurden schon von uns untersucht. Im folgenden erörtern wir die Kinetik der Umsetzung von Campher (**1**) mit  $\text{Tf}_2\text{O}$ , um Rückschlüsse auf den Mechanismus zu ziehen.

## Ergebnisse

Die Umsetzung von **1** mit  $\text{TF}_2\text{O}$  in Dichlormethan bei Raumtemperatur führt, nach Aufarbeitung, zu einer Mischung von Camphen-1-yl-triflat (**2**) und Camphen-4-yl-triflat (**3**), deren Zusammensetzung von der anwesenden Base abhängig ist (s. Tab. 1).

Tab. 1. Reaktionsprodukte bei der Umsetzung von **1** mit  $\text{TF}_2\text{O}$  in Dichlormethan bei Raumtemperatur

Base	Zeit (h)	Ausb. (%)	<b>1</b> (%)	<b>2</b> (%)	<b>3</b> (%)
$\text{Na}_2\text{CO}_3$ <sup>a)</sup>	24	80	20	27	53
DTBMP	24	95	0	93	5
Ohne	7	84	0	16	76

a) Lit. <sup>5)</sup>.

Längere Reaktionszeiten bei der Umsetzung ohne Base bewirken eine Abnahme der Gesamtausbeute, wobei man die Bildung von Polymeren sowie nicht näher identifizierte Nebenprodukte (vgl. Lit. <sup>6)</sup>) beobachtet.

Abb. 1 zeigt die Änderung der Konzentrationen ( $\text{mol l}^{-1} \times 10^2$ ) an **1**, **2** und **3** mit der Zeit (h) bei der Umsetzung von **1** mit  $\text{TF}_2\text{O}$  in Dichlormethan bei  $-10^\circ\text{C}$ .

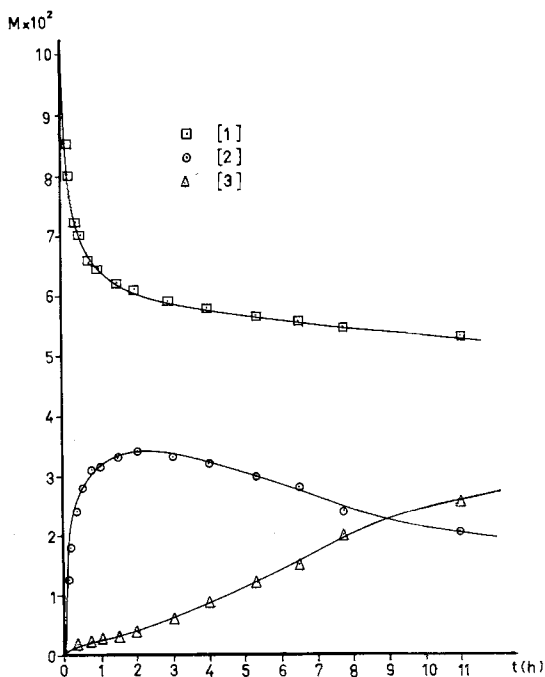


Abb. 1. Kinetik der Umsetzung von **1** mit  $\text{TF}_2\text{O}$  in Dichlormethan bei  $-10^\circ\text{C}$ .

Die Umsetzung von **1** mit  $\text{TF}_2\text{O}$  in Dichlormethan bei  $-10^\circ\text{C}$  wurde auch in Anwesenheit von 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin (DTBMP) in Mol-Verhältnissen  $[\text{DTBMP}]/[\textbf{1}] = 1.48$  und  $2.96$

vorgenommen. Bei beiden Konzentrationen erhält man die gleiche Kinetik, die in Abb. 2 wiedergegeben ist.

Die Reaktion von **2** mit Trifluormethansulfonsäure (TfOH) in Dichlormethan bei Raumtemperatur verläuft sehr schnell (ca. 5 min) unter vollkommener Isomerisierung, wobei nach Aufarbeitung nur **3** isoliert wird. Bei  $-10^{\circ}\text{C}$  dagegen kommt die Isomerisierung nach kurzer Zeit zum Stillstand (Abb. 3).

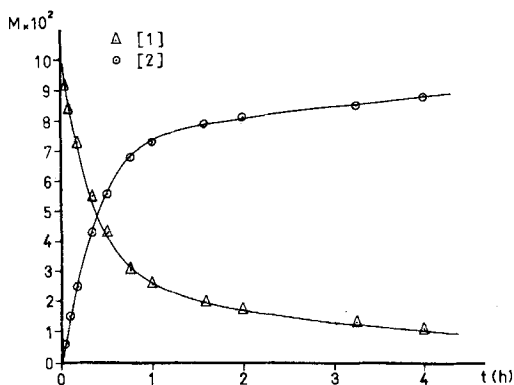


Abb. 2. Kinetik der Umsetzung von **1** mit  $\text{Tf}_2\text{O}$  in Dichlormethan bei  $-10^{\circ}\text{C}$  in Gegenwart von DTBMP ( $[\text{DTBMP}]/[\text{1}] = 1,48$ )

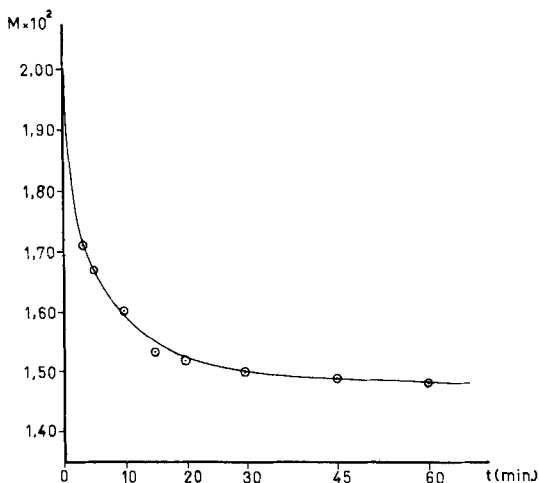


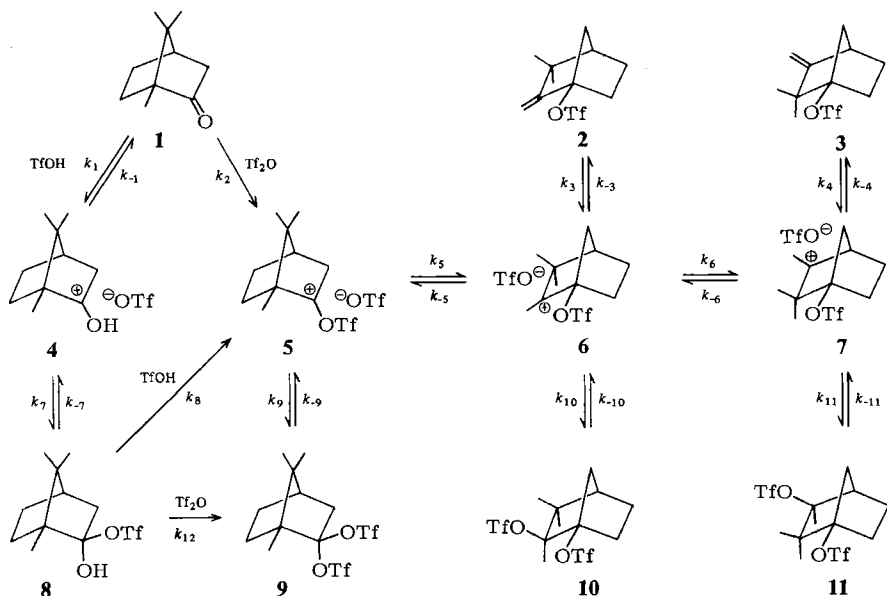
Abb. 3. Isomerisierung von **2** zu **3** in Gegenwart von TfOH in Dichlormethan bei  $-10^{\circ}\text{C}$

**2** und **3** wurden aus den Reaktionsmischungen mittels präparativer Gaschromatographie (GC) abgetrennt und anhand ihrer Spektren identifiziert<sup>5)</sup>. Die quantitative Analyse der Reaktionsmischungen sowie die Verfolgung der Kinetik wurden durch GC vorgenommen.

## Diskussion

Aus dem Verlauf der Kurven bei der Umsetzung von **1** mit  $\text{Tf}_2\text{O}$  bei  $-10^\circ\text{C}$  ohne Base wäre zu schließen, daß die Reaktion zu einer Gleichgewichtsmischung aus **1**, **2** und **3** führt (Abb. 1). Das ist jedoch nicht der Fall, da die Behandlung von **2** mit  $\text{TfOH}$  weder bei  $-10^\circ\text{C}$  noch bei Raumtemperatur **1** ergibt (s. unten). Die Verlangsamung der Umsetzung läßt sich am besten damit deuten, daß sich durch Anlagerung der allmählich als Reaktionsprodukt entstandenen  $\text{TfOH}$  an **1** das *gem*-Bistriflat **9** über **8** bildet, das sehr langsam zu den Reaktionsprodukten weiterreagiert (Schema 1). **9** solvolysiert schnell bei der basischen wäßrigen Aufarbeitung und ergibt **1**, weswegen die Konzentration an **1** einen scheinbar stationären Wert erreicht. Die Reaktionsgeschwindigkeit ( $k_9$ ) des *gem*-Bistriflats **9** nimmt mit der Temperatur zu, so daß sein Gehalt, gemessen am Anteil an **1**, bei Raumtemperatur und genügend großen Reaktionszeiten Null wird (s. Tab. 1).

Schema 1. Reaktionswege bei der Umsetzung von **1** mit  $\text{Tf}_2\text{O}$



Bei der Umsetzung von 2-Norbornanon (**12**) (Schema 2) mit  $\text{Tf}_2\text{O}$  unter gleichen Bedingungen und bei gleicher Aufarbeitung wie bei der Umsetzung von **1** läßt sich das *gem*-Bistriflat **13** (Ausb. 14%) isolieren<sup>9</sup>. Die größere Hydrolysegeschwindigkeit von **9** weist auf einen sterischen 7,7-Dimethyleffekt sowie auf die durch die apikale Methylgruppe gesteigerte  $\sigma$ -Beteiligung ( $k_{\Delta}$ -Prozeß) hin<sup>10,11</sup>).

In Gegenwart von DTBMP, unter sonst gleichen Bedingungen wie ohne Base, verläuft die Umsetzung von **1** fast vollkommen ohne Bildung von **9** ab (Abb. 2), woraus man ableiten kann, daß  $k_5$  viel größer als  $k_9$  ist. Somit ist die Protonierung von **1** der wichtigste Reaktionsweg zur Entstehung von **9** (Schema 1). Kationen des Typs **4** wurden als Zwischenstufe bei der Racemisierung von (+)-Campher durch konz. Schwefelsäure vorgeschlagen<sup>12</sup>. Da bei Behandlung von **1** mit  $\text{TfOH}$  keine umgelagerten Produkte entstehen<sup>9</sup>, muß die Umsetzung von **8** mit  $\text{TfOH}$  ( $k_8$ ) viel langsamer als dessen Trifluormethylsulfonylierung ( $k_{12}$ ) verlaufen.

Die differentielle Geschwindigkeitsgleichung bei der Umsetzung von **1** mit  $\text{Tf}_2\text{O}$  lautet:

$$-\frac{d[\mathbf{1}]_g}{dt} = k_2 [\mathbf{1}] [\text{Tf}_2\text{O}] = k_2 ([\mathbf{1}]_g - [\mathbf{9}]) [\text{Tf}_2\text{O}] \quad (1)$$

Dabei hat man berücksichtigt, daß die durch Aufarbeitung gefundene Konzentration an **1** ( $[\mathbf{1}]_g$ ) die Summe der wirklichen Konzentration ( $[\mathbf{1}]$ ) und der Konzentration an **9** ist. Bei kurzen Reaktionszeiten ist die Konzentration an **9** zu vernachlässigen, wobei unter Verwendung der Anfangsgeschwindigkeitsmethode<sup>13)</sup>  $k_2 = 4.6 \times 10^{-3} \pm 0.5 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  berechnet wurde.

Da in Gegenwart von DTBMP die Konzentration an **9** zu vernachlässigen ist, ist somit  $[\mathbf{1}]_g = [\mathbf{1}]$ . Die Umsetzung folgt also einer Kinetik zweiter Ordnung, deren integrierte Geschwindigkeitsgleichung ist:

$$\ln \frac{[\mathbf{1}] + \Delta}{[\mathbf{1}]} - \ln \frac{[\mathbf{1}]_0 + \Delta}{[\mathbf{1}]_0} + \Delta k_2 t \quad (2)$$

Darin bedeutet  $\Delta$  die Konzentrationsdifferenz zwischen **1** und  $\text{Tf}_2\text{O}$ . Aus den kinetischen Daten bei  $[\text{DTBMP}]/[\mathbf{1}] = 1.48$  (Abb. 3) und 2.96 berechnet man den gleichen  $k_2$ -Wert:  $k_2 = 4.3 \times 10^{-3} \pm 0.2 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (Korrelationskoeffizient  $r^2 = 0.99$  bei ca. 70% Umsatz). Dieser Wert stimmt gut mit dem aus der Kinetik ohne Base erhaltenen überein, woraus man ableiten kann, daß die Rolle der Base nur in der Neutralisierung der entstandenen  $\text{TfOH}$  besteht. Im Unterschied zu anderen, sterisch unbehinderten Basen reagiert DTBMP mit  $\text{Tf}_2\text{O}$  nicht<sup>14)</sup>.

Es ist auffällig, daß die Umsetzung von **2** mit  $\text{TfOH}$  bei Raumtemperatur schnell und vollkommen zu **3** führt, während bei  $-10^\circ\text{C}$  nach anfänglicher Abnahme von **2** (Abb. 3) dessen Menge gleich bleibt. Die experimentellen Daten lassen sich unter der Annahme deuten, daß die Umsetzung unter  $\text{TfOH}$ -Anlagerung verläuft, wobei eine Mischung aus **10** und **11** entsteht, die während der wäßrig-basischen Aufarbeitung, ohne Umlagerung, zu **2** und **3** hydrolysiert wird. Die Leichtigkeit, mit der sowohl die  $\text{TfOH}$ -Anlagerung an **2** und **3** wie die  $\text{TfOH}$ -Eliminierung aus **10** und **11** eintreten, findet einen Vergleich in der reversiblen Umwandlung von Camphen in das instabile, jedoch kinetisch begünstigte Camphenhydrochlorid<sup>15)</sup>. Das *gem*-Bistriflat **9** entspricht dagegen nicht dem thermodynamisch begünstigten Iso- bzw. Bornylchlorid, da **10** und **11** nicht zu **9** isomerisieren. Die größere Instabilität von **9**, die sich in dem kleinen  $k_3$ -Wert widerspiegelt, ist hauptsächlich auf die dipolare Abstoßung beider  $\text{TfO}$ -Gruppen zurückzuführen. Dazu kommt, daß die *Wagner-Meerwein*-Umlagerung von **6** in **5** elektronisch ungünstig ist, da eine Methylgruppe die positive Ladung besser als eine  $\text{TfO}$ -Gruppe stabilisiert<sup>16)</sup>.

Das bei der  $\text{TfOH}$ -Anlagerung an **2** zuerst gebildete Kation **6** (Schema 1) kann sich entweder zu **7** umlagern oder mit dem Gegenion zu **10** reagieren. Das Verhältnis  $k_{10}/k_6$  soll ca. 3 betragen, da der steile Teil der Kurve (Abb. 3) bei  $[\mathbf{2}] = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  endet, d. h. aus  $2.0 \times 10^{-2} \text{ mol}$  **2** entstehen  $0.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$  **11** neben  $1.5 \times 10^{-2} \text{ mol}$  **10**.

Bei Raumtemperatur ist die Bildung von **10** nicht mehr irreversibel, so daß ein Gleichgewicht zwischen **10** und **11** über **6** und **7** entsteht, in dem **11** überwiegt. Die Instabilität von **10** in bezug auf **11** beruht auf der ungünstigen dipolaren Wechselwirkung zwischen beiden  $\text{TfO}$ -Gruppen.

Es ist zu erwarten, daß die Protonierung von **2** auch bei  $-10^\circ\text{C}$  schnell und reversibel verläuft<sup>15c)</sup>. Die der Isomerisierung entsprechende Geschwindigkeitsgleichung lautet somit:

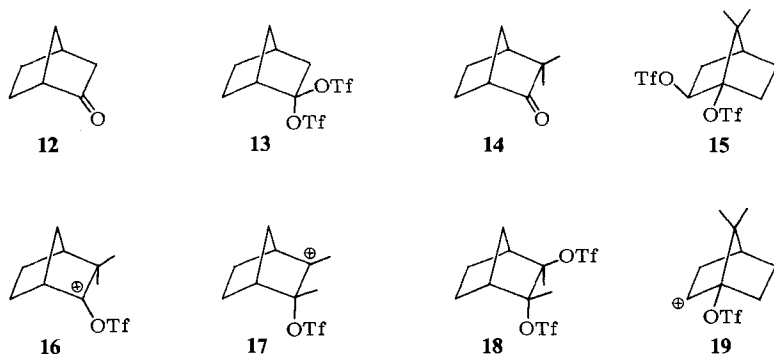
$$-\frac{d[\mathbf{2}]_g}{dt} = \frac{k_3}{k_{-3}} k_6 [\mathbf{2}] [\text{TfOH}] = k'_6 [\mathbf{2}] [\text{TfOH}] \quad (3)$$

wobei  $[\mathbf{2}] = [\mathbf{2}]_g - [\mathbf{10}]$  und  $[\text{TfOH}] = [\text{TfOH}]_0 - ([\mathbf{10}] + [\mathbf{11}])$  ist. Nach der Anfangsgeschwindigkeitsmethode<sup>13)</sup> berechnet man aus den Daten der Abb. 3  $k'_6 = 3.1 \times 10^{-6} \pm 0.5 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Aus Abb. 1 ist ersichtlich, daß die anfängliche Bildungsgeschwindigkeit von **2** aus **1** bei der Umsetzung ohne Base viel größer als die von **3** ist. Diese Tatsache weist darauf hin, daß die Deprotonierung von **6** schneller als die *Nametkin*-Umlagerung verläuft. **11** entsteht also hauptsächlich aus **2** durch Reaktion mit der gebildeten Säure. Demgemäß ergibt die Umsetzung in Anwesenheit von DTBMP überwiegend **2**; aus dem  $[2]/[3]$ -Verhältnis berechnet man  $k_3/k_6 = 18.6$ . In Gegenwart von Natriumcarbonat bildet sich eine größere Menge **3** (Tab. 1); diese Base bindet dann die Säure nicht so wirksam wie DTBMP, was hauptsächlich auf die Inhomogenität des Reaktionsmediums zurückzuführen ist<sup>14)</sup>.

Die Umsetzung von Camphenilon (**14**) (Schema 2) mit  $\text{ Tf}_2\text{O}$  unter gleichen Bedingungen wie die von **1** führt zum *vic*-Bistriflat **15** (Ausb. 60%)<sup>4)</sup>. Im Gegensatz zu **6** tritt also bei dem Kation **16** keine *Nametkin*-Umlagerung ein, die zu **17**, **18** oder dessen Solvolyseprodukten führen sollte, obwohl die Ladung an **17** durch die Methylgruppe stabilisiert ist<sup>16)</sup>. Der unterschiedliche Reaktionsverlauf läßt sich damit deuten, daß die Äquilibration zwischen **16** und **19** (d. h. die *Wagner-Meerwein*-Umlagerung) bekanntlich schneller als die *Nametkin*-Umlagerung vor sich geht, wobei **19** durch das Gegenion irreversibel abgefangen wird<sup>4)</sup>.

Schema 2. Andere Substrate, Zwischenstufen und Reaktionsprodukte



Wir danken Herrn Professor Dr. M. Hanack, Universität Tübingen, für die zur Verfügung gestellte Trifluormethansulfonsäure.

## Experimenteller Teil

### Umsetzung von Campher (**1**) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid ( $\text{ Tf}_2\text{O}$ )

a) *In Gegenwart von Base*: Zu einer Lösung von 0.30 g (1.97 mmol) **1** in 10 ml absol. Dichlormethan gibt man 0.60 g (2.92 mmol) 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylpyridin (DTBMP)<sup>14)</sup> und tropft bei Raumtemp. eine Lösung von 0.60 g (2.12 mmol)  $\text{ Tf}_2\text{O}$  in 10 ml absol. Dichlormethan zu. Nach 24 h Rühren bei Raumtemp. wird das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand mit  $5 \times 20$  ml *n*-Pentan extrahiert. Die Lösung wäscht man mit  $3 \times 50$  ml 10proz. Salzsäure, 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und  $2 \times 50$  ml Wasser. Nach Trocknen über Natriumsulfat zieht man den Ether ab und reinigt das Rohprodukt mittels SC (Silicagel, *n*-Pentan). Nach Verdampfen des Lösungsmittels verbleiben 0.53 g (95%) einer Mischung, die nach GC-Analyse (15% Carbowax 20 M, Chromosorb P AW/DMCS, 60–80 mesh,  $3 \text{ m} \times 1/4''$ ,  $150^\circ\text{C}$  oder OV 101-Kapillarsäule, 25 m,  $100^\circ\text{C}$ ; *n*-Decan als innerer Standard) aus 93% **2**, 5% **3** und 2% nicht näher identifizierten Verbindungen besteht.

b) *Ohne Base*: Unter sonst gleichen Bedingungen, jedoch ohne Base, gewinnt man eine Mischung (Ausb. 84%) aus 76% **3**, 16% **2** und 8% nicht näher identifizierten Verbindungen.

**2** und **3** wurden aus den Reaktionsmischungen mittels präparativer GC (20%, Carbowax 20 M, Chromosorb A AW/DMCS, 35–60 mesh, 5 m  $\times$  3/8", 170°C) abgetrennt und anhand ihrer Spektren identifiziert. Die IR- und <sup>1</sup>H-NMR-Spektren stimmen mit den in Lit.<sup>5)</sup> beschriebenen überein. Die Massen- bzw. <sup>13</sup>C-NMR-Spektren wurden in Lit.<sup>17,18)</sup> eingehend diskutiert.

**9**, **10** und **11** lassen sich nicht in reinem Zustand isolieren, so daß auf deren genaue spektroskopische Charakterisierung verzichtet wurde. Die Zugabe einer äquimolekularen Menge TfOH zu einer  $2 \times 10^{-2}$  M Lösung von **2** in Deuteriochloroform bewirkt u. a. das Verschwinden der Methylen-Signale ( $\delta = 4.78$  und  $5.06$ ) und die Aufspaltung des *gem*-Dimethyl-Signals ( $\delta = 1.13$ ).

*Kinetik der Umsetzungen von 1 mit Tf<sub>2</sub>O*: Zu einer in einem Thermostaten auf  $-10 \pm 0.5^\circ\text{C}$  gekühlten Lösung von 0.30 g (1.97 mmol) **1** und, gegebenenfalls, 0.60 g (2.92 mmol) bzw. 1.20 g (5.84 mmol) DTBMP in 10 ml absol. Dichlormethan wurde schnell eine auf  $-10^\circ\text{C}$  gekühlte Lösung von 0.60 g (2.12 mmol) Tf<sub>2</sub>O in 10 ml absol. Dichlormethan gegeben. Nach bestimmten Zeitabständen (s. entsprechende Abb.) wurden 1-ml-Proben mit einer Spritze entnommen und in 10 ml gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung eingespritzt. Nach kräftigem Schütteln gab man 5 ml Dichlormethan zu und trennte die organische Phase ab, die nach Trocknen über Natriumsulfat wie oben angegeben GC-analysiert wurde.

Die in der Diskussion angegebenen *k*-Werte und Fehlergrenzen wurden aus zwei Meßreihen bestimmt, von denen nur eine in den Abb. wiedergegeben wurde.

Die *Isomerisierung von Camphen-1-yl-triflat (2) zu Camphen-4-yl-triflat (3) sowie deren Kinetik* wurden wie vorstehend durch Zugabe einer Lösung von 0.020 g (0.11 mmol) Trifluormethansulfonsäure (TfOH) in 10 ml Dichlormethan zu 0.050 g (0.21 mmol) **2** in 10 ml Dichlormethan durchgeführt.

- 1) P. J. Stang, M. Hanack und L. R. Subramanian, *Synthesis* **1982**, 85.
- 2) P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack und L. R. Subramanian, *Vinyl Cations*, 1. Aufl., Academic Press, San Francisco 1979.
- 3) A. García Martínez, I. Espada Ríos und E. Teso Vilar, *Synthesis* **1979**, 382.
- 4) A. García Martínez, A. García Fraile und J. M. Sánchez García, *Chem. Ber.* **116**, 815 (1983).
- 5) H. Bentz, L. R. Subramanian, M. Hanack, A. García Martínez, M. Gómez Marín und R. Pérez Ossorio, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 9.
- 6) W. Kraus und G. Zartner, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 13.
- 7) M. Hanack und J. R. Haßdenteufel, *Chem. Ber.* **115**, 764 (1982).
- 8) A. García Martínez, R. Martínez Alvarez, E. Teso Vilar und M. R. Gómez Antón, *An. Quim.* **77 C**, 196 (1981).
- 9) A. García Martínez, J. M. Sánchez García und A. Nuñez Alvaro, *An. Quim.* **77 C**, 209 (1981).
- 10) D. Lenoir, *Chem. Ber.* **108**, 2055 (1975).
- 11) C. A. Grob und A. Waldner, *Helv. Chim. Acta* **66**, 2481 (1984).
- 12) A. M. T. Finch und W. R. Vaughan, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 1416 (1969).
- 13) A. A. Frost und W. C. Schwemer, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1268 (1952).
- 14) P. J. Stang und W. Treptow, *Synthesis* **1980**, 283.
- 15) <sup>15a)</sup> J. L. Simonsen, *The Terpenes*, 1. Aufl., Bd. II, S. 308, University Press, Cambridge 1949. — <sup>15b)</sup> A. A. Newman, *Chemistry of Terpenes and Terpenoids*, 1. Aufl., S. 68, Academic Press, London 1972. — <sup>15c)</sup> P. D. Bartlett und I. Pöckel, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1585 (1938).
- 16) A. García Martínez, I. Espada Ríos, J. Osio Barcina und M. Montero Hernando, *Chem. Ber.* **117**, 982 (1984).
- 17) A. García Martínez, M. Gómez Marín, R. Pérez Ossorio und M. Hanack, *An. Quim.* **72**, 670 (1976).
- 18) A. García Martínez und M. Gómez Marín, *An. Quim.* **74**, 339 (1978).

[162/84]