

We thank Ms J. Argyroglou for the preparation of the initial Schiff base, and Professor A. Tulinsky, Department of Chemistry, Michigan State University, for the use of the diffractometric facilities.

References

- BUSING, W. R., MARTIN, K. O. & LEVY, H. A. (1962). *ORFLS*. Report ORNL-TM-305. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- CHAO, M. & SCHEMPF, E. (1977). *Acta Cryst.* **B33**, 1557–1564.
- DOYLE, P. A. & TURNER, P. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 390–397.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1971). *Acta Cryst.* **A27**, 368–376.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1968). Vol. III. Birmingham: Kynoch Press.

- JOHNSON, C. K. (1965). *ORTEP*. Report ORNL-3794. Oak Ridge National Laboratory, Tennessee.
- MOUSTAKALI-MAVRIDIS, I., HADJOUJIS, E. & MAVRIDIS, A. (1978). *Acta Cryst.* **B34**, 3709–3715.
- MOUSTAKALI-MAVRIDIS, I., HADJOUJIS, E. & MAVRIDIS, A. (1980). *Acta Cryst.* **B36**, 1126–1130.
- NORTH, A. C. T., PHILLIPS, D. C. & MATHEWS, F. S. (1968). *Acta Cryst.* **A24**, 351–359.
- ÖLOVSSON, I. & JÖNSSON, P.-G. (1976). *The Hydrogen Bond*, edited by P. SCHUSTER, G. ZUNDEL & C. SANDORFY, Vol. II, pp. 403–408. Amsterdam: North Holland.
- RERAT, C. (1962). *Acta Cryst.* **15**, 427–433.
- STEWART, R. F., DAVIDSON, E. R. & SIMPSON, W. T. (1965). *J. Chem. Phys.* **42**, 3175–3187.
- VANDLEN, R. L. & TULINSKY, A. (1971). *Acta Cryst.* **B27**, 437–442.
- WILLIS, B. T. M. & PRYOR, A. W. (1975). *Thermal Vibrations in Crystallography*, pp. 101–102. Cambridge Univ. Press.

Acta Cryst. (1983). **C39**, 368–370

14β-Hydroxysteroid. VII.* 14β-Hydroxyhecogeninacetat,† C₂₉H₄₄O₆

VON E. F. PAULUS

Hoechst AG, Postfach 80 03 20, 6230 Frankfurt am Main 80, Bundesrepublik Deutschland

(Eingegangen am 10. Mai 1982; angenommen am 28. Oktober 1982)

Abstract. $M_r = 488.67$, monoclinic, $P2_1$, $a = 13.248$ (10), $b = 6.762$ (7), $c = 16.09$ (4) Å, $\beta = 108.9$ (1)°, $V = 1363.7$ Å³, $D_x = 1.190$, $D_m = 1.16$ g cm⁻³ (in an aqueous solution of K₂HgI₄), $\lambda(\text{Mo } K\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu(\text{Mo } K\alpha) = 0.762$ cm⁻¹, $F(000) = 532$, $T = 295$ K, $R_w = 3.4\%$ (1260 reflections). The 13β-methyl and 14β-hydroxy configuration of the steroid was confirmed.

Einleitung. Das 12-Oxosteroid Hecogeninacetat (mit *trans*-verknüpften Ringen *C* und *D*) lagert sich photochemisch durch α -Spaltung und Wasserstoffverschiebung von C(14) nach C(12) in einen ungesättigten Secoaldehyd um, aus dem durch intramolekulare Prins-Reaktion und anschließende Oxidation 14β-Hydroxyhecogeninacetat (mit *cis*-verknüpften Ringen *C* und *D*) entsteht (Bladon, McMeekin & Williams, 1963; Welzel, Janssen & Duddeck, 1981; Welzel, 1981). Diese bequeme Methode zur 14β-Hydroxylierung ist kürzlich bei der Synthese medizinisch wichtiger Cardenolide angewendet worden (Welzel & Stein, 1981; Milkova, Stein, Ponty, Böttger & Welzel, 1982). Wir beschreiben hier die Röntgenstrukturanalyse des 14β-Hydroxyhecogeninacetats.

Experimentelles. Der verwendete Einkristall (0,16 × 0,11 × 0,10 mm) wurde zum Schutz und zur besseren Handhabung in ein Markröhrchen eingeschmolzen. Es war nicht möglich, ein besseres Kristallmaterial zu erhalten. Rechnergesteuertes Einkristalldiffraktometer der Firma Siemens (Hoppe, 1965; Kobelt & Paulus, 1979); Mo $K\alpha$ -Strahlung; $\theta_{\max} = 28^\circ$; 3530 unabhängige Reflexe, davon 1794 mit $I > \sigma(I)$; direkte Phasenbestimmung (Germain, Main & Woolfson, 1970; Germain & Woolfson, 1968). Nach anfänglichen Schwierigkeiten war es möglich geworden mit dem Programmsystem *SHELXTL* (Sheldrick, 1981) zum Ziele zu kommen: Die Phasen von 12 Reflexen wurden permutiert, was 864 Phasensätze gab. In der 'E map' aus dem Phasensatz mit den besten 'figures of merit' liessen sich 27 Atome chemisch sinnvoll zuordnen, die restlichen acht Atome konnten mit sukzessiven 'E maps' nach dem Kriterium eines minimalen *R*-Wertes ('*FIND* routine' in *SHELXTL*) mühelos gefunden werden. Die Atomparameterverfeinerung wurde mit der Methode der Kleinsten-Quadrate durchgeführt. Die Atomformfaktoren wurden den *International Tables for X-ray Crystallography* (1974) entnommen. Nur 1260 Reflexe mit Intensitätswerten grösser als vier Standardabweichungen wurden zur Verfeinerung herangezogen. Es war nicht möglich, die Wasserstoffatomlagen einer Differenzfouriersynthese der Elektronendichte zu entnehmen, was bei dem relativ schlechten erhaltbaren Kristallmaterial nicht weiter

* 14β-Hydroxysteroid VI: Milkova, Stein, Ponty, Böttger & Welzel (1982).

† (25*R*)-3β-Acetoxy-14β-hydroxy-12-oxo-5α-spirostan.

erstaunt; die Atomlagen für an Kohlenstoff gebundene Wasserstoffatome wurden berechnet (C–H-Abstand: 0,96 Å), wobei die vier Methylgruppen bei allen weiteren Rechnungen als starre Gruppen fungierten. Letztendlich wurden 331 Parameter mit dem Kleinst-Quadrat-Verfahren verfeinert ($R = 0,073$; $R_w = 0,034$).† In die Gewichtsfunktion w ging nur die Zählstatistik der vermessenen Röntgenreflexe ein [$w = 1/\sigma^2(F)$]. Die 10 grössten Maxima einer abschliessenden Differenzfouriersynthese der Elektronendichte lagen zwischen 0,20 und 0,25 e Å⁻³. Nimmt man alle Reflexe mit $I > \sigma(I)$ hinzu, so steigt zwar R_w nur auf 0,037, was man bei einem Gewichtssystem gemäss der Zählstatistik auch nicht anders erwarten sollte, R dagegen auf 0,11. Es wurde daher entschieden, diese relativ ungenauen Messungen ganz wegzulassen und nur mit $I > 4\sigma(I)$ weiterzurechnen. Sämtliche Rechnungen einschliesslich derjenigen für die Zeichnungen wurden auf einem Nova 3/12 Kleinrechner mit einem 128 kbyte Speicher durchgeführt.

Diskussion. Die Ergebnisse der Strukturanalyse sind in den Tabellen 1 und 2 und in den Fig. 1 bis 3 wiedergegeben. Aus den Fig. 1 und 2 ergibt sich, dass die mit chemischen und spektroskopischen Methoden für das 14 β -Hydroxysteroid ermittelte Konfiguration (Welzel, Janssen & Duddeck, 1981) durch die Röntgenstrukturanalyse bestätigt wird. Die Ringe C und D sind im Gegensatz zu normalen in der Natur vorkommenden Steroiden *cis* kondensiert. Die 13-Methyl- und 14-Hydroxygruppen stehen folglich *cis* und sind jeweils β -ständig. Die beiden Fünfringe zeigen ebenfalls *cis*-Verknüpfung und haben eine Briefumschlagform ('envelope'), die bei ring D besonders stark ausgeprägt ist: C(14) steht 0,65 Å über der Ebene der anderen vier Atome (grösste Abweichung 0,01 Å) und C(21) 0,66 Å (grösste Abweichung 0,04 Å); die den Fünfringen gemeinsame Kante liegt so den Briefumschlagspitzen gegenüber.

Die bisherigen Befunde werden aber auch ergänzt. So zeigt sich, dass alle Sechsringe in der Sesselform vorliegen. Damit wird eine Deutung der Unterschiede in den CD-Spektren von 12-Ketonen mit 14 α -H- von solchen mit 14 β -OH-Struktur möglich. Hecogeninacetat (14 α -H) besitzt im Bereich der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande einen positiven CD mit dem für 12-Oxo-5 α ,14 α -steroiden typischen Wert von $\Delta\epsilon = +1,76$, bei 14 β -Hydroxyhecogeninacetat ist $\Delta\epsilon = +3,7$ (bei 292 nm, Welzel, Janssen & Duddeck, 1981). Diese starke Zunahme ist nicht auf eine Abweichung des Ringes C von der Sesselkonformation zurückzuführen, sondern

† Die Listen der Strukturparameter, die Koordinaten der Wasserstoffatome und Bindungs- und Torsionswinkel, in die auch Wasserstoffatome involviert sind, sind bei der British Library Lending Division (Supplementary Publication No. SUP 38228:25 pp.) hinterlegt. Kopien sind erhältlich durch The Executive Secretary, International Union of Crystallography, 5 Abbey Square, Chester CH1 2HU, England.

Tabelle 1. Atomkoordinaten und isotrope Temperaturkoeffizienten

Für die isotropen Temperaturkoeffizienten B gilt der Ausdruck $B = 8\pi^2 u^2$ (in Å²), wobei u^2 die mittlere quadratische Auslenkung der Atome aus ihrer mittleren Lage senkrecht zur beugenden Netzebenenchar beschreibt. B wurde nach Abschluss der Verfeinerung aus den Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren berechnet (Sheldrick, 1981). Die Standardabweichungen sind in Klammern in Einheiten der letzten Dezimalstelle aufgeführt.

| | x | y | z | B |
|-------|------------|-------------|-------------|----------|
| O(1) | 0,5540 (4) | 0,0034 (9) | 0,3512 (3) | 8,8 (2) |
| O(2) | 0,7735 (3) | 0,5790 (7) | 0,4072 (2) | 4,5 (2) |
| O(3) | 0,7348 (3) | 0,4774 (8) | 0,2225 (3) | 4,3 (2) |
| O(4) | 0,5861 (3) | 0,4436 (8) | 0,0953 (3) | 5,3 (2) |
| O(5) | 0,0255 (4) | 0,8120 (8) | 0,8782 (3) | 5,4 (2) |
| O(6) | 0,0254 (5) | 0,4827 (9) | 0,8673 (3) | 10,5 (3) |
| C(1) | 0,7989 (6) | 0,8510 (11) | 0,6590 (4) | 5,1 (3) |
| C(2) | 0,8548 (5) | 0,8009 (13) | 0,7569 (4) | 5,7 (3) |
| C(3) | 0,9742 (5) | 0,8297 (12) | 0,7824 (4) | 5,2 (3) |
| C(4) | 0,0024 (5) | 0,0411 (11) | 0,7627 (3) | 4,2 (3) |
| C(5) | 0,9452 (5) | 0,0928 (11) | 0,6650 (4) | 4,1 (3) |
| C(6) | 0,9771 (5) | 0,2980 (12) | 0,6410 (4) | 5,4 (3) |
| C(7) | 0,9240 (5) | 0,3383 (12) | 0,5422 (4) | 5,2 (3) |
| C(8) | 0,8024 (4) | 0,3141 (12) | 0,5115 (4) | 3,4 (3) |
| C(9) | 0,7747 (5) | 0,1076 (12) | 0,5368 (4) | 3,9 (3) |
| C(10) | 0,8220 (5) | 0,0672 (12) | 0,6376 (4) | 3,5 (3) |
| C(11) | 0,6556 (4) | 0,0660 (12) | 0,5010 (3) | 4,9 (3) |
| C(12) | 0,6090 (5) | 0,1205 (12) | 0,4048 (4) | 5,4 (3) |
| C(13) | 0,6295 (5) | 0,3301 (11) | 0,3780 (4) | 4,0 (3) |
| C(14) | 0,7522 (5) | 0,3720 (10) | 0,4137 (4) | 4,3 (3) |
| C(15) | 0,7899 (4) | 0,2553 (10) | 0,3483 (3) | 3,7 (3) |
| C(16) | 0,7070 (4) | 0,2968 (11) | 0,2593 (4) | 4,6 (3) |
| C(17) | 0,6018 (5) | 0,3423 (13) | 0,2749 (4) | 4,3 (3) |
| C(18) | 0,7729 (6) | 0,2108 (12) | 0,6898 (4) | 5,4 (3) |
| C(19) | 0,5641 (5) | 0,4725 (12) | 0,4144 (4) | 5,6 (3) |
| C(20) | 0,5691 (4) | 0,5451 (12) | 0,2333 (3) | 4,9 (3) |
| C(21) | 0,6340 (6) | 0,5610 (12) | 0,1697 (4) | 4,9 (3) |
| C(22) | 0,6475 (6) | 0,4307 (12) | 0,0364 (4) | 6,1 (3) |
| C(23) | 0,6595 (6) | 0,6326 (15) | 0,0003 (5) | 6,5 (3) |
| C(24) | 0,7114 (6) | 0,7740 (14) | 0,0774 (4) | 7,2 (4) |
| C(25) | 0,6551 (6) | 0,7727 (12) | 0,1466 (4) | 5,9 (3) |
| C(26) | 0,4490 (5) | 0,5715 (15) | 0,1869 (5) | 7,1 (4) |
| C(27) | 0,7225 (6) | 0,6149 (16) | -0,0641 (5) | 9,1 (4) |
| C(28) | 0,0412 (6) | 0,6274 (12) | 0,9112 (5) | 5,7 (3) |
| C(29) | 0,0919 (7) | 0,6294 (14) | 0,0098 (4) | 7,7 (4) |

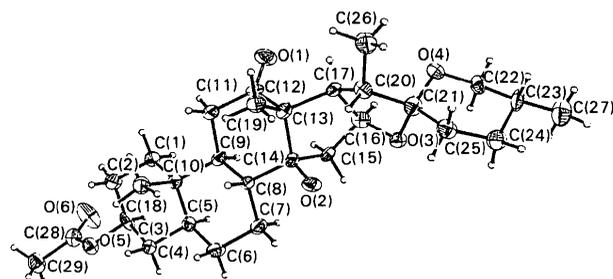


Fig. 1. Nomenklatur und Schwingungsellipsoide (20%). Das Wasserstoffatom am O(2) ist nicht eingezeichnet.

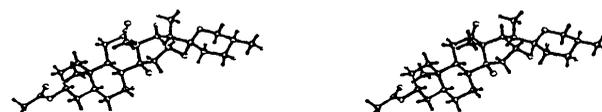


Fig. 2. Stereoskopische Darstellung der Molekülstruktur.

Tabelle 2. Bindungsabstände (Å) und Bindungswinkel (°)

Die Standardabweichungen sind in Klammern in Einheiten der letzten Dezimalstelle angegeben.

| | | | |
|------------------|-----------|-------------------|-----------|
| O(1)–C(12) | 1,22 (1) | C(9)–C(10) | 1,56 (1) |
| O(2)–C(14) | 1,44 (1) | C(9)–C(11) | 1,52 (1) |
| O(3)–C(16) | 1,46 (1) | C(10)–C(18) | 1,56 (1) |
| O(3)–C(21) | 1,45 (1) | C(11)–C(12) | 1,52 (1) |
| O(4)–C(21) | 1,41 (1) | C(12)–C(13) | 1,53 (1) |
| O(4)–C(22) | 1,44 (1) | C(13)–C(14) | 1,57 (1) |
| O(5)–C(3) | 1,48 (1) | C(13)–C(17) | 1,58 (1) |
| O(5)–C(28) | 1,35 (1) | C(13)–C(19) | 1,53 (1) |
| O(6)–C(28) | 1,19 (1) | C(14)–C(15) | 1,52 (1) |
| C(1)–C(2) | 1,55 (1) | C(15)–C(16) | 1,52 (1) |
| C(1)–C(10) | 1,56 (1) | C(16)–C(17) | 1,53 (1) |
| C(2)–C(3) | 1,51 (1) | C(17)–C(20) | 1,53 (1) |
| C(3)–C(4) | 1,54 (1) | C(20)–C(21) | 1,54 (1) |
| C(4)–C(5) | 1,55 (1) | C(20)–C(26) | 1,53 (1) |
| C(5)–C(6) | 1,54 (1) | C(21)–C(25) | 1,53 (1) |
| C(5)–C(10) | 1,56 (1) | C(22)–C(23) | 1,51 (1) |
| C(6)–C(7) | 1,54 (1) | C(23)–C(24) | 1,54 (1) |
| C(7)–C(8) | 1,53 (1) | C(23)–C(27) | 1,53 (1) |
| C(8)–C(9) | 1,53 (1) | C(24)–C(25) | 1,53 (1) |
| C(8)–C(14) | 1,55 (1) | C(28)–C(29) | 1,51 (1) |
| O(1)–C(12)–C(11) | 121,0 (7) | C(7)–C(8)–C(14) | 111,2 (5) |
| O(1)–C(12)–C(13) | 121,4 (5) | C(8)–C(9)–C(10) | 112,6 (5) |
| O(2)–C(14)–C(8) | 106,9 (5) | C(8)–C(9)–C(11) | 112,1 (5) |
| O(2)–C(14)–C(13) | 110,8 (5) | C(8)–C(14)–C(13) | 112,3 (5) |
| O(2)–C(14)–C(15) | 109,8 (5) | C(8)–C(14)–C(15) | 116,2 (5) |
| O(3)–C(16)–C(15) | 109,7 (5) | C(9)–C(8)–C(14) | 116,1 (5) |
| O(3)–C(16)–C(17) | 105,2 (6) | C(9)–C(10)–C(18) | 110,7 (6) |
| O(3)–C(21)–O(4) | 110,9 (6) | C(9)–C(11)–C(12) | 111,8 (6) |
| O(3)–C(21)–C(20) | 101,0 (5) | C(10)–C(9)–C(11) | 112,3 (6) |
| O(3)–C(21)–C(25) | 107,6 (5) | C(11)–C(12)–C(13) | 117,5 (6) |
| O(4)–C(21)–C(20) | 109,4 (6) | C(12)–C(13)–C(14) | 108,9 (5) |
| O(4)–C(21)–C(25) | 112,9 (5) | C(12)–C(13)–C(17) | 109,9 (6) |
| O(4)–C(22)–C(23) | 110,5 (7) | C(12)–C(13)–C(19) | 107,5 (6) |
| O(5)–C(3)–C(2) | 111,1 (6) | C(13)–C(14)–C(15) | 100,8 (5) |
| O(5)–C(3)–C(4) | 103,3 (5) | C(13)–C(17)–C(16) | 104,3 (5) |
| O(5)–C(28)–O(6) | 123,7 (6) | C(13)–C(17)–C(20) | 116,3 (6) |
| O(5)–C(28)–C(29) | 111,5 (6) | C(14)–C(13)–C(17) | 103,7 (5) |
| O(6)–C(28)–C(29) | 124,5 (7) | C(14)–C(13)–C(19) | 113,3 (5) |
| C(1)–C(2)–C(3) | 111,2 (6) | C(14)–C(15)–C(16) | 104,8 (5) |
| C(1)–C(10)–C(5) | 107,8 (5) | C(15)–C(16)–C(17) | 107,6 (5) |
| C(1)–C(10)–C(9) | 110,7 (5) | C(16)–O(3)–C(21) | 105,1 (5) |
| C(1)–C(10)–C(18) | 108,7 (6) | C(16)–C(17)–C(20) | 104,7 (6) |
| C(2)–C(1)–C(10) | 111,6 (5) | C(17)–C(13)–C(19) | 113,5 (5) |
| C(2)–C(3)–C(4) | 111,5 (6) | C(17)–C(20)–C(21) | 102,3 (6) |
| C(3)–O(5)–C(28) | 116,6 (5) | C(17)–C(20)–C(26) | 114,9 (6) |
| C(3)–C(4)–C(5) | 110,3 (5) | C(20)–C(21)–C(25) | 114,4 (7) |
| C(4)–C(5)–C(6) | 112,0 (5) | C(21)–O(4)–C(22) | 113,6 (5) |
| C(4)–C(5)–C(10) | 112,7 (6) | C(21)–C(20)–C(26) | 112,5 (5) |
| C(5)–C(6)–C(7) | 110,4 (5) | C(21)–C(25)–C(24) | 110,7 (7) |
| C(5)–C(10)–C(9) | 107,8 (5) | C(22)–C(23)–C(24) | 109,0 (6) |
| C(5)–C(10)–C(18) | 111,2 (5) | C(22)–C(23)–C(27) | 109,8 (8) |
| C(6)–C(5)–C(10) | 112,2 (5) | C(23)–C(24)–C(25) | 112,8 (7) |
| C(6)–C(7)–C(8) | 113,3 (6) | C(24)–C(23)–C(27) | 113,2 (7) |
| C(7)–C(8)–C(9) | 109,2 (5) | | |

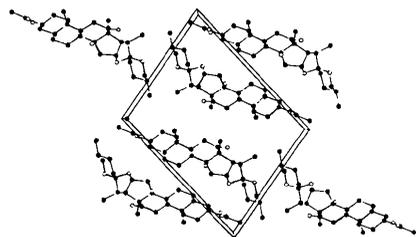


Fig. 3. Projektion der Kristallstruktur parallel der kristallographischen *b*-Achse.

muss auf einer Störung des CO-Chromophors durch die voll antiperplanare 14 β -OH-Gruppe beruhen (Snatzke, 1979). Trotzdem zeigen die Sechsringe *C* und *F* eine

weit grössere Variation bezüglich ihrer Torsionswinkel. Schwanken die Torsionswinkel in den Ringen *A* und *B* nur zwischen 54 und 58°, so schwanken sie im Ring *C* zwischen 47,6 und 57,4°, im Ring *F* zwischen 46,7 und 62,4°.

Fig. 1 und 2 zeigen auch, dass die im IR-Spektrum von 14 β -Hydroxyhecoegeninacetat nachweisbare intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung, die bei der Konfigurationszuordnung an C(14) eine wichtige Rolle gespielt hat, durchaus – wie von Welzel, Janssen & Duddeck (1981) angenommen – zwischen der 14 β -OH-Gruppe und dem Acetalsauerstoff an C(16) schwach ausgebildet ist (2,928 Å). Obwohl das Wasserstoffatom an O(2) nicht gefunden wurde, kann diese intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung mit Sicherheit angenommen werden, da die vier Atome C(14), O(2), C(16), O(3) innerhalb von 0,05 Å coplanar sind und so die ideale sterische Voraussetzung für eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung bilden. Ein weiterer Beweis für die intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung ist die Kristallstruktur der Verbindung, die in Fig. 3, projiziert parallel der kristallographischen *b*-Achse, dargestellt ist. Man kann gut erkennen, dass keine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen gebildet werden, obwohl ein Donator (OH-Gruppe, die hier intramolekular belegt ist) und auch entsprechende Akzeptoren für Wasserstoffbrückenbindungen vorhanden gewesen wären. Der kürzeste intermolekulare Abstand zwischen O(2) und einem anderen Sauerstoffatom, nämlich zwischen P(1) und O(2), beträgt 3,97 Å.

Herrn Prof. Welzel danke ich für die Kristalle und für nützliche Diskussionen.

Literatur

- BLADON, P., McMEEKIN, W. & WILLIAMS, J. A. (1963). *J. Chem. Soc.* pp. 5727–5737.
- GERMAIN, G., MAIN, P. & WOOLFSON, M. M. (1970). *Acta Cryst.* **B26**, 274–285.
- GERMAIN, G. & WOOLFSON, M. M. (1968). *Acta Cryst.* **B25**, 91–96.
- HOPPE, W. (1965). *Angew. Chem.* **77**, 484–492.
- International Tables for X-ray Crystallography* (1974). Bd. IV. Birmingham: Kynoch Press.
- KOBELT, D. & PAULUS, E. F. (1979). *Siemens Power Eng.* **1**, 269–271.
- MILKOVA, T., STEIN, H., PONTY, A., BÖTTGER, D. & WELZEL, P. (1982). *Tetrahedron Lett.* **23**, 413–414.
- SHELDRIK, G. M. (1981). *SHELXTL. An Integrated System for Solving, Refining and Displaying Crystal Structures from Diffraction Data*. Univ. Göttingen.
- SNATZKE, G. (1979). *Angew. Chem.* **91**, 380; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18**, 363.
- WELZEL, P. (1981). *Proceedings of the First International Conference on the Chemistry and Biotechnology of Biologically Active Natural Products*. Bd. 2, S. 180–195. Sofia: Bulgarian Academy of Sciences.
- WELZEL, P., JANSSEN, B. & DUDDECK, H. (1981). *Justus Liebig's Ann. Chem.* pp. 546–564.
- WELZEL, P. & STEIN, H. (1981). *Tetrahedron Lett.* **22**, 3385–3388.