

Stereospezifische Cyclisierung von 2-(3-Hexenyl)-1,3-dimethyl-2-cyclohexen-1-ol mit *Z*- und *E*-Konfiguration

Ernst-Joachim Brunke*, Franz-Josef Hammerschmidt und Hartmut Struwe

DRAGOCO GmbH, Forschungsabteilung,
D-3450 Holzminden

Eingegangen am 4. Februar 1982

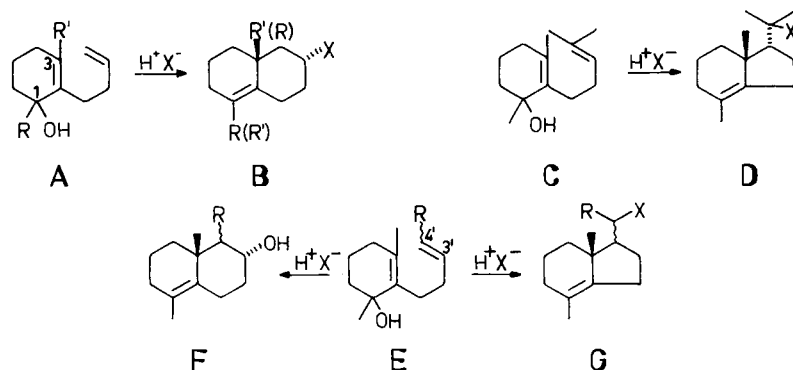
Die Cyclisierung von **4a** (*Z*) mit Ameisensäure verläuft stereospezifisch zu den Produkten mit *trans*-konfigurierter Seitenkette: **5a** (Nebenprodukt), **6a** und **7a**. Aus **4b** (*E*) entstehen ausschließlich die Produkte mit *cis*-konfigurierter Seitenkette: **5b** (Nebenprodukt), **6b** und **7b**. Die Konstitutionen der Cyclisierungsprodukte wurden durch Abbau zu den Diketonen **10**, **11** bewiesen. Für die Aufklärung der relativen Konfiguration an C-7 wurden **5a** und **6a** zu **12a** (*trans*), **5b** und **6b** zu **12b** (*cis*), **7a** zu **13a** (*trans*) und **7b** zu **13b** (*cis*) oxidiert. Durch alkalische Äquilibrierung von **12a/12b** und **13a/13b** wurde die Verknüpfung der stereochemischen Reihen aufgezeigt. Reduktion der Ketone ergab **5a** (aus **12a**), **5b** (aus **12b**), **14a** (aus **13a**) und **14b** (aus **13b**). Damit lagen alle hier möglichen diastereomeren Racemate vor, so daß die angegebenen relativen Konfigurationen zugeordnet werden konnten.

Stereospecific Cyclization of 2-(3-Hexenyl)-1,3-dimethyl-2-cyclohexen-1-ol with *Z*- and *E*-Configuration

Cyclization of **4a** (*Z*) with formic acid leads selectively to the products with *trans*-configured side chain: **5a** (byproduct), **6a**, and **7a**. Starting from **4b** (*E*), the products with *cis*-configured side chain are exclusively formed: **5b** (byproduct), **6b**, and **7b**. The constitution of the cyclization products was demonstrated by degradation to the diketones **10**, **11**. The elucidation of the relative configuration at C-7 was achieved by oxidation of **5a** and **6a** to **12a** (*trans*), **5b** and **6b** to **12b** (*cis*), **7a** to **13a** (*trans*), and **7b** to **13b** (*cis*). By alkaline equilibration of **12a/12b** and **13a/13b** the correlation between the stereochemical series was delineated. Reduction of the ketones gave **5a** (from **12a**), **5b** (from **12b**), **14a** (from **13a**), and **14b** (from **13b**). By this, all the diastereomeric racemates, which are possible in these series, were prepared and the relative configurations, given above, could be demonstrated.

Bei der kationischen Cyclisierung von Polyolefinen werden meistens offenkettige Edukte mit definierter Geometrie verwendet¹⁾. Cyclisierungsprodukte mit ringförmigen Teilstrukturen können oft einfacher dargestellt werden als die entsprechenden offenkettigen Olefine. Bei derartigen Cyclisierungen wird die Ringgröße des anellierten Ringes offensichtlich von der Stabilität der sich intermediär bildenden Carbenium-Ionen bestimmt. So ergeben die 2-Butenylcyclohexenole **A** – auch bei unterschiedlicher Substitution an C-1 und C-3 – stets die Decalin-Derivate des Typs **B**^{2,3)}. Aus dem 4',4'-dimethylsubstituierten Derivat **C** wurde über das entsprechende tertiäre Carbenium-Ion ausschließlich das Hydrindan-Derivat **D** erhalten⁴⁾, während vergleichbare acyclische Systeme mit Isopropyliden-Terminatorgruppe zu Gerüstumlagerungen neigen⁵⁾. Bei

Carbinolen des Typs **E** mit disubstituierter Doppelbindung in der Seitenkette ist die Ausbildung sekundärer Carbenium-Ionen an C-3' und C-4' möglich, so daß sowohl die Decaline **F** als auch die Hydrindane **G** entstehen können.



In der hier vorliegenden Arbeit wird die kationische Cyclisierung von Verbindungen des Typs **E** untersucht, wobei in Fortführung einer vorhergegangenen Mitteilung⁶⁾ neben der Konstitution der Produkte auch deren relative Konfigurationen bestimmt werden. Die Darstellung der Cyclisierungs-Edukte erfolgte ausgehend von Hagemann-Ester (**1**), der mit **2a**, dem Tosylat des als Riechstoff gebräuchlichen (Z)-3-Hexen-1-ols bzw. mit (E)-3-Hexenyl-tosylat (**2b**) alkenyliert wurde. Bei Verwendung von Natriumhydrid in Toluol fand hierbei ausschließlich α -Alkylierung des Cyclohexenons statt⁷⁾. Anschließend Verseifung und Decarboxylierung ergab die Cyclohexenon-Derivate **3a** bzw. **3b** in Gesamtausbeuten von 40–50%.

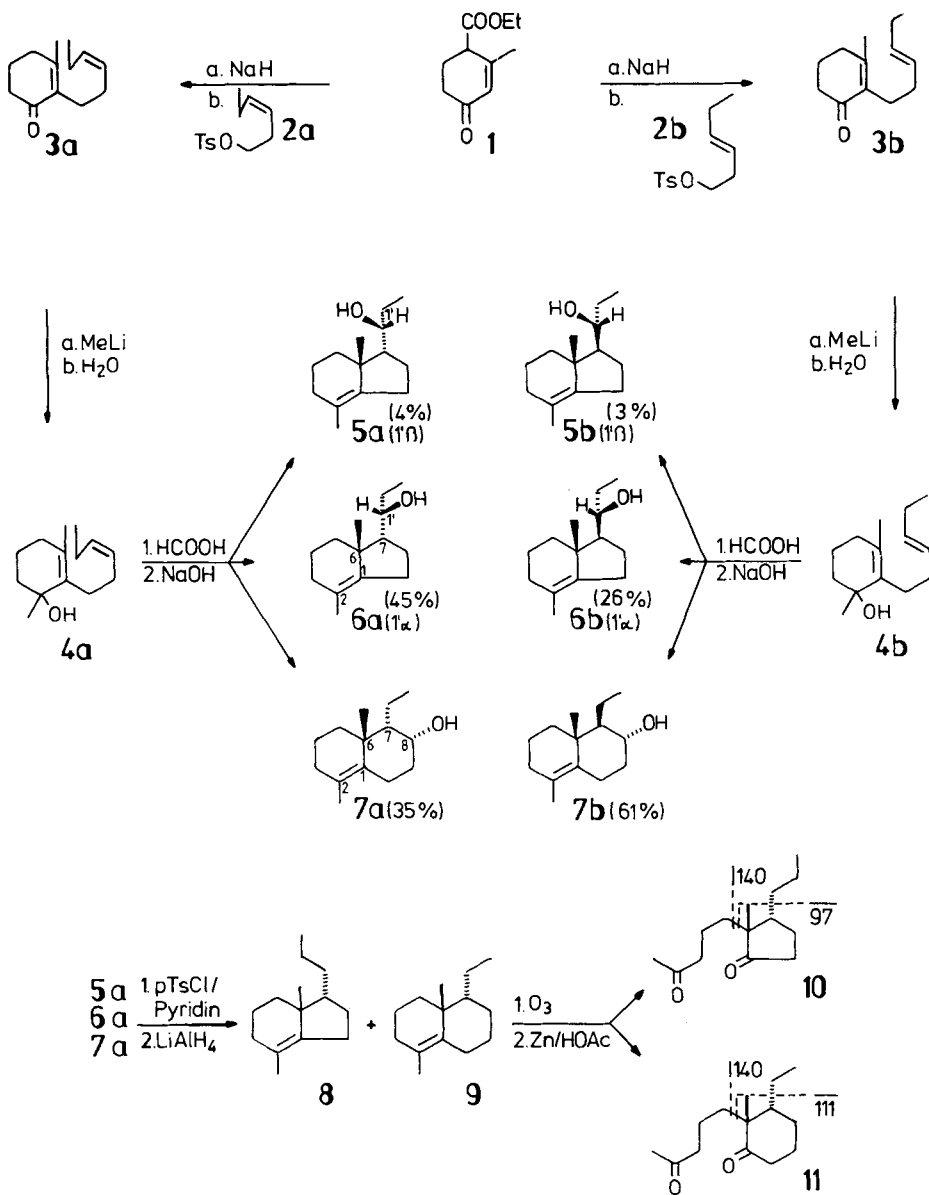
Cyclisierung der Carbinole **4a, b** und Konstitutionsbestimmung der Cyclisierungsprodukte

Aus den Ketonen **3a, b** wurden durch Umsetzen mit Methylolithium und nachfolgende Hydrolyse die leicht dehydratisierenden Carbinole **4a** und **4b** erhalten, die jeweils in einem Zweiphasen-System aus wasserfreier Ameisensäure und Cyclohexan bei Raumtemperatur cyclisiert wurden. Das hierbei erhaltene Gemisch von Formiaten wurde mit methanolischer Natronlauge verseift. Die gaschromatographische Analyse zeigte jeweils ein Produktgemisch aus geringen Mengen an Kohlenwasserstoffen sowie jeweils einem Neben- und zwei Hauptprodukten. Aus **4a** wurden die Carbinole **5a** (4%), **6a** (45%), **7a** (35%) und aus **4b** die Carbinole **5b** (3%), **6b** (26%), **7b** (61%) erhalten.

Anhand der Massenspektren (GC/MS) ließ sich die Konstitution der Cyclisierungsprodukte vorläufig charakterisieren. Die Verbindungen **5a** und **6a** bzw. **5b** und **6b** sollten Stereoisomere mit einer Konstitution des Typs **G** sein, da ihr Massenspektrum jeweils ein Fragment-Ion mit m/z 59 wie auch das $[M - 59]^+$ -Ion (m/z 149) aufweist. Diese durch Abspaltung der Hydroxypropyl-Seitenkette entstehenden Bruchstücke schließen Verbindungen des Typs **F** aus. Die Verbindungen **7a** und **7b** sollten Decalin-Derivate des Typs **F** sein, da sie ein Fragment-Ion m/z 71 ergeben, das

sich durch Bruch der allylständigen C-6/C-7-Bindung, anschließende Protonen-Übertragung von C-1' nach C-6 sowie C-8/C-9 Bindungsbruch ausbilden kann. Das bei **5a**, **b** und **6a**, **b** auftretende Ion m/z 85 kann im Verlaufe einer ähnlichen Fragmentierung gebildet werden (C-6/C-7-Bindungsbruch, Protonenübertragung von C-1' nach C-6, C-8/C-9-Bindungsbruch).

Die anhand der massenspektrometrischen Fragmentierungsmuster getroffene Zuordnung der Verbindungen **5a**, **b**, **6a**, **b** und **7a**, **b** wurde durch die Abbauprodukte **10**, **11**



bewiesen. Aus dem Gemisch der Alkohole **5a**–**7a** wurden durch Reduktion der Tosylate mit Lithiumaluminiumhydrid die Kohlenwasserstoffe **8** und **9** dargestellt. Ozonolyse und reduktive Aufarbeitung ergaben die Diketone **10** und **11**, die durch Schichtchromatographie getrennt wurden. Für **10** und **11** treten $^1\text{H-NMR}$ -Signale bei $\delta = 1.12$ bzw. 1.10 für eine „anguläre“ Methylgruppe sowie bei $\delta = 2.09$ bzw. 2.12 für die Acetylgruppierung auf. Signifikant für das Cyclopentanon-Derivat **10** sind die IR-Bande bei 1736 cm^{-1} und die massenspektrometrische Fragmentierung. Abspaltung der Seitenkette an C-2 im Verlauf einer McLafferty-Umlagerung führt zu einem Fragment-Ion mit m/z 140 (60%), aus dem unter Abgang des nunmehr allylständigen Propyl-Restes ein Bruchstück mit m/z 97 (100%) resultiert. Das Cyclohexanon-Derivat **11** mit typischer IR-Bande (1708 cm^{-1}) erfährt ebenfalls eine McLafferty-Umlagerung unter Bildung eines Fragment-Ions mit m/z 140 (73%), das hier jedoch unter Abspaltung des Ethyl-Restes ein Bruchstück mit m/z 111 (100%) ergibt. Durch diese eindeutigen spektroskopischen Befunde werden die Konstitutionen von **5a**, **6a** und **7a** bestätigt.

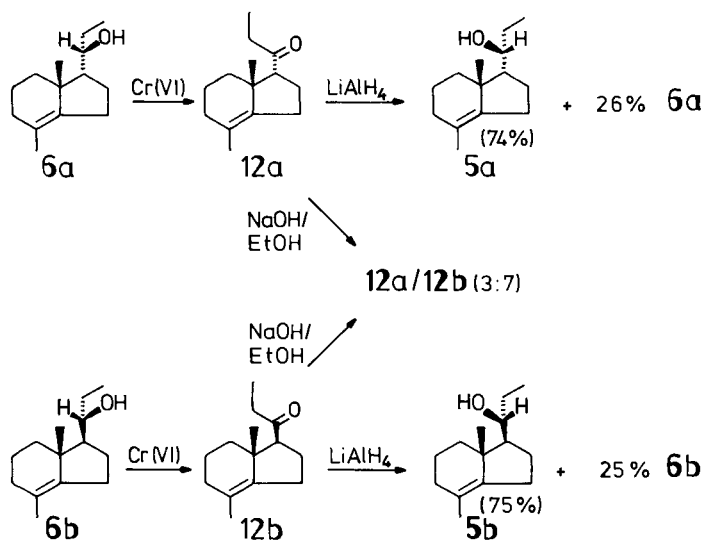
Relative Konfiguration von **5a, b** und **6a, b**

Die durch Säulenchromatographie isolierten Cyclisierungsprodukte lassen sich vor allem NMR-spektroskopisch unterscheiden^{8a, b}. Einen weiteren Hinweis auf die Größe des anellierten Ringes geben die Signale für die vinyliche C-2-Methylgruppe, die für die Decalin-Derivate **7a, b** bei $\delta = 1.60$ und für die Hydrindan-Derivate **5a, b**, **6a, b** bei $\delta = 1.50$ – 1.55 erscheinen. Die Stellung der Seitenkette wird jeweils durch das Signal der angulären Methylgruppe charakterisiert. Bei den stereoisomeren Hydrindanen, die als potentielle Steroid-C/D-Ringsysteme aufgefaßt werden können, wird in Analogie zur Pregnan-Reihe die *trans*-Konfiguration der Seitenkette durch eine paramagnetische Verschiebung⁹ gekennzeichnet. Dementsprechend sind die aus **4a** erhaltenen Verbindungen **5a**, **6a** an C-7 α -konfiguriert, während die aus **4b** entstandenen Hydrindane **5b**, **6b** an C-7 β -konfiguriert sein müssen ($\Delta\delta = 0.10$ – 0.19). Es handelt sich somit bei **5a** und **6a** (*trans*-Reihe) bzw. **5b** und **6b** (*cis*-Reihe) jeweils um C-1'-Epimere.

Die Konstitution und relative C-7-Konfiguration der Verbindungen **5a**, **6a** und **5b**, **6b** wurde anhand der zugehörigen Ketone bewiesen. Bei der Jones-Oxidation des isolierten Hauptisomeren **6a** oder des Epimerengemisches **5a** + **6a** entstand ausschließlich das Keton **12a**, während aus **6b** oder **5b** + **6b** ausschließlich **12b** erhalten wurde. Unter Bezugnahme auf 17-epimere 20-Oxopregnane¹⁰ und die zu **12a, b** analogen 7-Acetyl-Derivate⁴ wird für **12a** die α -Konfiguration der C-7-Seitenkette durch die paramagnetische Verschiebung der angulären Methylgruppe um $\Delta\delta = 0.29$ gegenüber **12b** bewiesen.

Die Verknüpfung der stereochemischen Reihen und zugleich der Konstitutionsbeweis für **5b**, **6b** wurden durch Äquilibrierung der Ketone **12a** bzw. **12b** erreicht. Unter Einwirkung siedender ethanolscher Natronlauge entstand aus **12a** wie aus **12b** ein Gemisch von **12a/12b** (3:7). Das Produktverhältnis wurde durch GC und $^1\text{H-NMR}$ bestimmt.

Die relative Konfiguration der Hydroxylgruppe in der *cis*-Reihe kann aufgrund der $^1\text{H-NMR}$ -Werte in Analogie zu C-20-epimeren 20-Hydroxypregnan-Derivaten zugeordnet werden. Für diese ist das Signal der 18-Methylgruppe bei 20 β -Konfiguration pa-

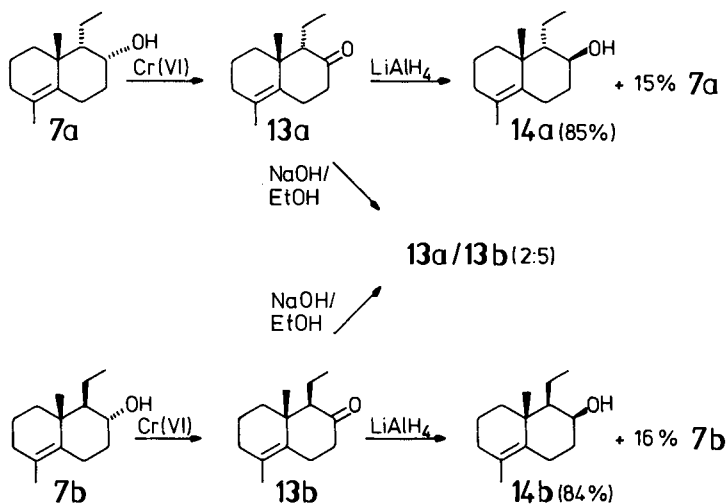


ramagnetisch ($\Delta\delta = 0.09$)¹¹⁾ gegenüber dem Meßwert bei 20 α -Konfiguration verschoben. Das Singulett für die anguläre Methylgruppe von **5b** tritt bei tieferem Feld auf ($\Delta\delta = 0.05$) als das entsprechende Signal von **6b**, so daß **5b** die β -Konfiguration an C-1' und **6b** die entsprechende α -Konfiguration zuzuordnen sind. Die experimentelle Überprüfung dieser Zuordnung wurde durch Reduktion des Ketons **12b** mit Lithiumaluminiumhydrid ausgeführt, die in Analogie zu 20-Oxopregnan-Derivaten¹²⁾ und in Übereinstimmung mit einer modifizierten Cram'schen Regel¹³⁾ bevorzugt den β -konfigurierten Alkohol **5b** ergab.

In der *trans*-Reihe treten vergleichbare chemische Verschiebungen der angulären Methylgruppen auf, so daß **5a** die 1' β - und **6a** die 1' α -Konfiguration zugeordnet werden können. Die Reduktion des *trans*-Ketons **12a** mit Lithiumaluminiumhydrid ergab in Übereinstimmung mit der modifizierten Cram'schen Regel¹³⁾ **5a** als Hauptprodukt und bestätigt somit experimentell die Konfigurationszuordnung.

Relative Konfiguration von **7a, b**

Die bei der Cyclisierung von **4a** bzw. **4b** im Gemisch erhaltenen Decalin-Derivate **7a** bzw. **7b** sind den gleichen stereochemischen Reihen zuzuordnen wie die Hydrindane **5a, 6a** (*trans*) bzw. **5b, 6b** (*cis*). Aufgrund der charakteristischen chemischen Verschiebung des ¹H-NMR-Signals für die anguläre Methylgruppe muß **7a** 6/7-*trans*- und somit **7b** 6/7-*cis*-konfiguriert sein. Die relative Konfiguration der C-7-Seitenkette wurde wie bei den Hydrindan-Derivaten anhand der durch Jones-Oxidation erhaltenen Ketone **13a** bzw. **13b** bestätigt. Für das 7 β -konfigurierte Keton **13b** ist eine erhebliche paramagnetische Verschiebung des 6-Methylgruppensignals ($\Delta\delta = 0.24$) gegenüber dem 7 α -konfigurierten **13a** festzustellen. Durch Äquilibrierung wurde aus **13a** wie **13b** das Gemisch **13a/13b** erhalten, das nach NMR und GC/MS im Verhältnis 2:5 vorlag.

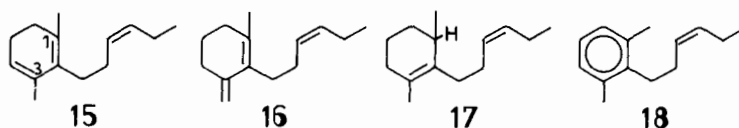


Die relative Konfiguration der Hydroxylgruppe wird für die Cyclisierungsprodukte **7a** und **7b** durch je eine starke IR-Bande bei 1040 cm^{-1} gekennzeichnet, die hier typisch für äquatoriale OH-Gruppen ist. Diese Zuordnung wurde experimentell durch Darstellung der jeweils epimeren Alkohole **14a** bzw. **14b** (axiale OH-Gruppe) abgesichert, die erwartungsgemäß¹⁴⁾ bei der Reduktion von **13a** bzw. **13b** mit Lithiumaluminiumhydrid als Hauptprodukt entstanden. Aufgrund der 1,3-diaxialen Wechselwirkung¹⁵⁾ von 6-Methyl- und Hydroxylgruppe wird das ¹H-NMR-Signal der angulären Methylgruppe von **14a** um $\Delta\delta = 0.11$ gegenüber **7a** und das von **14b** um $\Delta\delta = 0.19$ gegenüber **7b** paramagnetisch verschoben. Die somit für **7a,b** bestätigte äquatoriale Stellung der OH-Gruppe wird weiterhin angezeigt durch die Halbwertsbreite ($w_{1/2}$) des ¹H-NMR-Signals für das zur Hydroxylgruppe geminale Proton^{14,16)}. Das für **7a, 7b** auftretende Multiplett mit $w_{1/2} = 14 - 15$ Hz kennzeichnet die äquatoriale, das für **14a,b** erscheinende Signal mit $w_{1/2} = 7 - 8$ Hz die axiale Stellung der Hydroxylgruppe. Bei den Cyclisierungen von **4a,b** waren **14a,b** nicht nachweisbar.

Cyclisierungsversuche mit Trifluoressigsäure

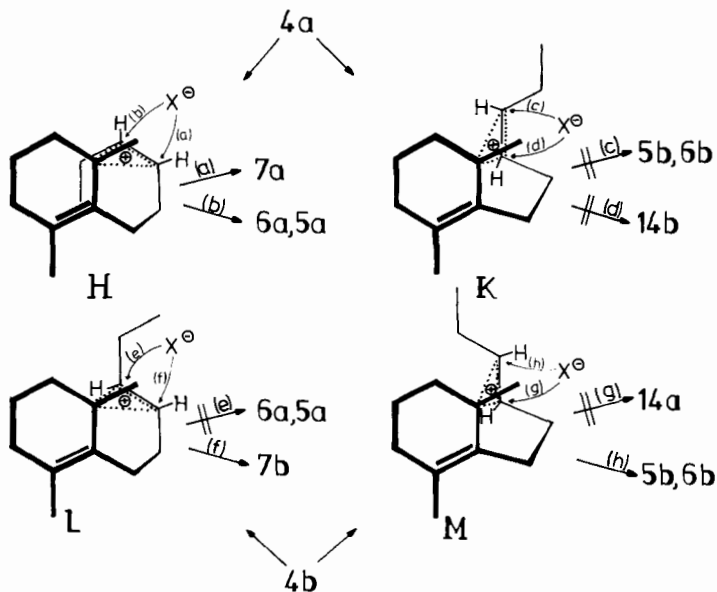
Bei der kationischen Cyclisierung verschiedener Cyclohexenole des Typs **A** oder **C** wurde neben Ameisensäure als cyclisierendem Agens auch Trifluoressigsäure in Methylenchlorid, zumeist bei tiefen Temperaturen, vorteilhaft verwendet^{1,3)}. Das Reaktionsverhalten der Cyclohexenole **4a,b** (Typ **E**) gegenüber Trifluoressigsäure unterschied sich davon erheblich. Aus **4a** wurde bei -70°C nur ca. 1% an Alkoholen **6a** + **7a** neben großen Mengen an Kohlenwasserstoffen erhalten. Hierbei handelt es sich um die Dehydratisierungsprodukte **15, 16**, die zu Vergleichszwecken aus **4a** durch Umsetzen mit $\text{POCl}_3/\text{Pyridin}$ dargestellt wurden, und weiterhin um die Verbindungen **17** und **18**. Bei höheren Cyclisierungstemperaturen entstanden in zunehmendem Maß **17** und **18** (bei 0°C jeweils 40%), die formal durch eine Disproportionierung von **15** abzuleiten

sind. Das Cyclohexenol **4b** zeigte bei Verwendung von Trifluoressigsäure ein analoges Reaktionsverhalten.



Zum Cyclisierungsverlauf

Die festgestellte Regio- und Stereoselektivität der Cyclisierungen von **4a** und **4b** läßt sich durch unterschiedliche Konformationen deuten^{17,18}, die die Alkenylseitenkette während des Cyclisierungsschrittes einnehmen kann. Das aus **4a** bzw. **4b** unter Protonierung und Wasserabspaltung entstehende Carbenium-Ion kann unter internem Kontakt mit der olefinischen Seitenkette sowie Angriff eines externen Nucleophils zu den bicyclischen Verbindungen des Typs **F** oder **G** führen. Bei synchronem Reaktionsverlauf wird die relative Konfiguration der Produkte nach dem Prinzip der elektrophilen *trans*-Addition¹⁷) determiniert. Die Bildung der aus **4a** erhaltenen Hauptprodukte **6a**, **7a** läßt sich dementsprechend aus der Konformation **H** interpretieren, aus der auch **5a** – allerdings bei asynchronem Reaktionsverlauf – abgeleitet werden kann. Die eben-



falls mögliche Konformation **K** kommt bei der Cyclisierung von **4a** offensichtlich nicht zum Tragen, da die erwarteten Produkte **5b**, **6b** und **14b** nicht erhalten wurden. Für die Cyclisierung von **4b** muß das Vorliegen von zwei Konformationen (**L** und **M**) ange-

nommen werden. Aus **L** kann unter *trans*-Addition das Decalinol **7b** abgeleitet werden, nicht aber die aus **4b** erhaltenen Hydrindan-Derivate **5b**, **6b**. Die aus **L** mögliche Bildung von **5a**, **6a** wurde bei der Cyclisierung von **4b** nicht beobachtet. Für die Entstehung von **6b** (*trans*-Addition) und **5b** kann die Konformation **M** angenommen werden, die aber nicht zum Decalinol **14a** führt.

Wir danken Herrn Dr. E. Klein (DRAGOCO) für Förderung dieser Arbeit und Herrn Dr. C.-H. Kappey (DRAGOCO) für kritische Durchsicht des Manuskripts.

Experimenteller Teil

Analytische Meßmethoden: Gaschromatogramme (GC): HP 5711 (Hewlett-Packard), 25-m-Glaskapillare, WG 11 als stationäre Phase, N₂ als Trägergas, Retentionszeit (*t_r*) relativ zu Methan, Temperatur-Programm 100–220°C, 4°C/min. – ¹H-NMR (CCl₄, TMS als innerer Standard): Varian A 60 Spektrometer. – IR-Spektren: PE-125 (Perkin-Elmer). – Massenspektren (MS, als GC/MS-Kombination): HP 5992 (Hewlett-Packard), 25-m-Glaskapillare, WG 11. – Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium Ilse Beetz, Kronach.

2-Alkenyl-3-methyl-2-cyclohexenone 3a,b: Einer Suspension von 32.5 g Natriumhydrid (80proz. in Paraffinöl) in 1 l trockenem Toluol wurden 201 g (1.1 mol) **1** innerhalb von 20 min zugetropfelt. Dann wurde 1 h bei Siedetemp. gerührt (Niederschlag), nach Abkühlung mit jeweils 280 g frisch vorbereitetem (Z)-3- bzw. (E)-3-Hexenyl-tosylat (**2a** bzw. **2b**) versetzt und unter Stickstoff 12 h bei Siedetemp. gerührt. Den abgekühlten Lösungen wurden jeweils unter Rühren 30 ml Eisessig zugetropfelt. Nach anschließender Zugabe von 200 ml Wasser wurde mit Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden getrocknet und ergaben nach Einengen i. Vak. jeweils ca. 250 g Rohprodukt als braunes Öl. Dieses wurde jeweils in 1 l Ethanol aufgenommen, mit 80 g NaOH versetzt und unter Rühren 15 h unter Stickstoff zum Sieden erhitzt. Nach Abdestillieren des Ethanols wurden jeweils 300 ml Wasser zugegeben. Extraktion mit Ether und Aufarbeitung ergaben jeweils ca. 190 g Rohprodukt als braunes Öl, aus dem durch Destillation über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen 85–95 g (40–45%) **3a** bzw. **3b** (80–90proz. nach GC) erhalten wurden. Durch erneute Destillation über eine 1-m-Drehband-Kolonnen wurden **3a,b** als farblose Öle GC-einheitlich gewonnen. Sie besitzen intensive und langhaftende, süß-krautige Geruchsnoten vom *cis*-Jasmon-Typ.

2-[(Z)-3-Hexenyl]-3-methyl-2-cyclohexen-1-on (3a): Sdp. 110°C/1.5 Torr. – ¹H-NMR: δ = 0.93, t, J = 7 Hz (CH₃-6'), 1.92, s (3-CH₃), 5.1–5.3, „t“ (CH-3', -4'). – IR: 1665, 1630 cm⁻¹ (α,β-ungesätt. Keton). – UV (Ethanol): λ_{max} = 244 nm (ε = 11 200). – MS: *m/z* (%) = 192 (58, M⁺), 177 (33), 163 (26), 150 (36), 149 (51), 136 (69), 135 (54), 124 (57), 123 (63), 96 (100), 95 (61).

C₁₃H₂₀O (192.3) Ber. C 81.20 H 10.48 **3a:** Gef. C 81.28 H 10.37

3b: Gef. C 81.31 H 10.38

2-[(E)-3-Hexenyl]-3-methyl-2-cyclohexen-1-on (3b): Sdp. 102°C/1 Torr. – ¹H-NMR: δ = 0.95, t, J = 7 Hz (CH₃-6'), 1.92, s (3-CH₃), 5.28–5.47, m (CH-3', -4'). – IR 1665, 1625 (α,β-ungesätt. Keton), 965 cm⁻¹ (*trans*-Doppelbindung). – UV (Ethanol): λ_{max} = 244 (ε = 11 000). – MS: *m/z* = 192 (45, M⁺), 177 (31), 163 (18), 150 (29), 149 (49), 136 (57), 135 (59), 124 (54), 123 (65), 96 (100), 95 (61), 91 (40).

2-Alkenyl-1,3-dimethylcyclohexenole 4a,b: Zu jeweils 280 ml einer 5proz. Lösung von Methyl-lithium (0.46 mol) in absol. Ether wurde innerhalb von 20 min unter Rühren eine Lösung von

38.4 g (0.20 mol) **3a** bzw. **3b** in 150 ml absol. Ether getropft. Nach 1 h Rühren bei Siedetemp. ließ man abkühlen und hydrolysierte vorsichtig unter Eiskühlung. Die mit NaCl gesättigten wäßrigen Phasen wurden mehrfach mit Ether extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit Na₂SO₄ getrocknet und eingeengt. Es wurden 37–38 g (89–91%) des Carbinols **4a** bzw. **4b** als farbloses Öl erhalten.

2-[(Z)-3-Hexenyl]-1,3-dimethyl-2-cyclohexen-1-ol (4a): ¹H-NMR: δ = 0.97, t, *J* = 7 Hz (CH₃-6'), 1.22, s (1-CH₃), 1.62, s (3-CH₃), 5.25–5.42, m („t“) (CH-3', -4'). – IR: 3500 cm⁻¹ (OH).

2-[(E)-3-Hexenyl]-1,3-dimethyl-2-cyclohexen-1-ol (4b): ¹H-NMR: δ = 0.96, t, *J* = 7 Hz (CH₃-6'), 1.22, s (1-CH₃), 1.61, s (3-CH₃), 5.33–5.50, m (CH₃-3', -4'). – IR: 3400 (OH), 965 cm⁻¹ (*trans*-Doppelbindung).

Cyclisierung der Carbinole 4a, b: Eine Lösung von 3.3 g **4a** bzw. **4b** in jeweils 100 ml dest. Cyclohexan wurde mit 100 ml wasserfreier Ameisensäure 30 min bei 15 °C kräftig gerührt. Nach Abtrennen der organischen Phasen wurde mit Cyclohexan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit NaHCO₃-Lösung neutralgewaschen und eingeengt. Das so erhaltene Gemisch von Formiaten wurde jeweils in einer Lösung von 1.5 g NaOH in 1.5 ml Wasser und 20 ml Methanol aufgenommen und 1 h bei ca. 50 °C gerührt. Nach weitgehendem Abziehen des Methanols wurde in Ether aufgenommen und aufgearbeitet. Die Rohprodukte (jeweils ca. 2.9 g) wurden durch Säulenchromatographie (Ø = 2 cm, *h* = 1 m; Kieselgel) aufgetrennt.

Aus der Cyclisierung von **4a** erhielt man durch Eluieren mit *n*-Pentan/Diethylether (8:1) 0.14 g Kohlenwasserstoffe + **3a**, 0.10 g **5a**, 0.09 g **5a** + **6a**, 1.25 g **6a**, 0.23 g **6a** + **7a** und 1.06 g **7a**.

Tab. 1. ¹H-NMR-Werte (CCl₄), δ [ppm], von **5a, b**–**7a, b** und **14a, b**

| | 6-CH ₃ (s) | 2-CH ₃ (s) | CH ₂ CH ₃ (t) | 1'-H (m) | 8-H (m) |
|------------|--------------------------|--------------------------|--|-------------|---|
| 5a | 1.05 | 1.54 | 0.98 | 3.55–3.85 | – |
| 6a | 1.01 | 1.55 | 0.97 | 3.4–3.8 | – |
| 5b | 0.91 | 1.52 | 0.90 | 3.2–3.7 | – |
| 6b | 0.86 | 1.50 | 0.90 | 3.3–3.7 | – |
| 7a | 1.12 | 1.61 | 0.97 | – | 4.12 (<i>w</i> _{1/2} = 14 Hz) |
| 14a | 1.23 | 1.60 | 0.97 | – | 3.75 (<i>w</i> _{1/2} = 8 Hz) |
| 7b | 0.91 | 1.60 | 1.00 | – | 3.55 (<i>w</i> _{1/2} = 15 Hz) |
| 14b | 1.10 | 1.61 | 0.90 | – | 4.03 (<i>w</i> _{1/2} = 7 Hz) |

rac. 7α-(1β-Hydroxypropyl)-2,6-dimethylbicyclo[4.3.0]non-1-en (5a): Schmp. 59–60 °C. GC: *t*_r = 32.59 min. – IR: 3360 cm⁻¹ (OH). – MS: *m/z* (%) = 208 (20, M⁺), 193 (9), 190 (5), 175 (12), 149 (31), 135 (100), 85 (9), 59 (11).

C₁₄H₂₄O (208.4) Ber. C 80.71 H 11.61 **5a**: Gef. C 80.70 H 11.57
6a: Gef. C 80.68 H 11.58
7a: Gef. C 80.67 H 11.63

rac. 7α-(1α-Hydroxypropyl)-2,6-dimethylbicyclo[4.3.0]non-1-en (6a): Farbloses Öl. GC: *t*_r = 27.95 min. – IR: 3450 cm⁻¹ (OH). – MS: *m/z* (%) = 208 (23, M⁺), 193 (8), 190 (1), 175 (8), 161 (7), 149 (39), 135 (100), 85 (10).

rac. 7α-Ethyl-8α-hydroxy-2,6-dimethylbicyclo[4.4.0]dec-1-en (7a): Schmp. 104 °C. GC: *t*_r = 36.31 min. – IR: 3260, 1040 cm⁻¹ (OH, eq.). – MS: *m/z* (%) = 208 (40, M⁺), 193 (32), 190 (25), 175 (55), 134 (45), 122 (62), 121 (100), 71 (13).

Aus der Cyclisierung von **4b** erhielt man durch Eluieren mit *n*-Pentan/Diethylether (8:1) 200 mg Kohlenwasserstoffe + **3b**, 35 mg **5b**, 150 mg **5b** + **6b**, 670 mg **6b**, 350 mg **6b** + **7b** und 1.45 g **7b**.

rac. 7β-(1β-Hydroxypropyl)-2,6-dimethylbicyclo[4.3.0]non-1-en (**5b**): Farbloses Öl. $t_r = 31.28$ min. – IR (CCl₄): 3600 cm⁻¹ (OH). – MS: m/z (%) = 208 (25, M⁺), 193 (7), 190 (1), 161 (5), 149 (35), 135 (100), 85 (9).

C₁₄H₂₄O (208.4) Ber. C 80.71 H 11.61 **5b**: Gef. C 80.73 H 11.57

6b: Gef. C 80.65 H 11.65

7b: Gef. C 80.69 H 11.64

rac. 7β-(1α-Hydroxypropyl)-2,6-dimethylbicyclo[4.3.0]non-1-en (**6b**): Farbloses Öl. GC: $t_r = 34.23$ min. – IR: 3400 cm⁻¹ (OH). – MS: m/z (%) = 208 (20, M⁺), 193 (6), 190 (7), 175 (13), 161 (14), 149 (46), 135 (100), 85 (7), 59 (6).

rac. 7β-Ethyl-8α-hydroxy-2,6-dimethylbicyclo[4.4.0]dec-1-en (**7b**): Schmp. 53–54°C. GC: $t_r = 36.67$ min. – IR: 3400, 1040 cm⁻¹ (OH, eq.). – MS: m/e (%) = 208 (41, M⁺), 193 (30), 190 (31), 175 (57), 134 (48), 122 (65), 121 (100), 71 (10).

Kohlenwasserstoffe **8**, **9**: 2.0 g (10 mmol) des Alkoholgemisches **5a/6a/7a** wurden in 50 ml absol. Pyridin gelöst und unter Rühren mit 3.8 g (20 mmol) *p*-Toluolsulfonylchlorid versetzt. Nach 10 h Stehenlassen bei 20°C wurde mit 100 ml Wasser versetzt, 1 h bei 50°C gerührt und mit Ether extrahiert. Dem nach Trocknen über Na₂SO₄ und Einengen verbleibenden rohen Tosylatgemisch (3.8 g gelbes Öl) wurden, nach Auflösen in 100 ml absol. Ether, portionsweise 0.76 g (20 mmol) LiAlH₄ zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde 1 h bei Siedetemp. gerührt, nach Abkühlen mit 5 g gepulvertem Na₂SO₄ · 10 H₂O versetzt und über 50 g Al₂O₃(I) abgesaugt. Der nach Einengen verbleibende Rückstand (ca. 2 g hellgelbes Öl, nach GC/MS 70% **8**, **9**) wurde schichtchromatographisch (SiO₂/AgNO₃; Cyclohexan-Benzol, 5:1, 2×) gereinigt.

2,6-Dimethyl-7α-propylbicyclo[4.3.0]non-1-en (**8**) und 7α-Ethyl-2,6-dimethylbicyclo[4.4.0]dec-1-en (**9**): MS (**8**): m/z (%) = 192 (53, M⁺), 177 (100), 163 (18), 149 (41), 136 (8), 135 (19), 123 (89), 123 (32), 122 (33), 107 (46), 95 (39), 81 (79). – MS (**9**): m/z (%) = 192 (20, M⁺), 177 (100), 163 (5), 161 (14), 149 (34), 135 (11), 133 (15), 123 (12), 122 (16), 121 (18), 107 (41), 93 (36), 81 (23).

Diketone **10**, **11**: Durch eine Lösung von 0.80 g (50 mmol) **8** + **9** in 50 ml Methylenchlorid wurde bei –75°C ein ozonisierter Sauerstoffstrom geleitet, bis eine leichte Blaufärbung überschüssiges Ozon anzeigte. Man gab 0.6 g Zinkstaub und 15 ml konz. Essigsäure hinzu, ließ 2 h bei Raumtemp. rühren, filtrierte und engte ein. Der Rückstand wurde in 30 ml Aceton aufgenommen und die Lösung mit 3 ml Jones-Reagenz versetzt. Nach 10 min Rühren bei Raumtemp. gab man 2 ml 2-Propanol hinzu und arbeitete auf. Aus dem Rohprodukt, das nach GC zwei Hauptprodukte enthielt, wurden durch präp. SC (Cyclohexan/Ethylacetat 4:1, 2×) 200 mg **10** und 250 mg **11** als farblose Öle isoliert.

2-Methyl-2-(4-oxopentyl)-3α-propylcyclopentanon (**10**): ¹H-NMR: δ = 1.12, s (2-CH₃), 2.09, s (CH₃-5'). – IR: 1736 (Fünfring-Keton), 1705 cm⁻¹ (aliph. Keton). – MS: m/z (%) = 224 (7, M⁺), 153 (18), 140 (60), 110 (21), 97 (100), 81 (26), 55 (27), 43 (73).

C₁₄H₂₄O₂ (224.4) Ber. C 74.95 H 10.78 **10**: Gef. C 74.90 H 10.81

11: Gef. C 74.92 H 10.74

3α-Ethyl-2-methyl-2-(4-oxopentyl)cyclohexanon (**11**): ¹H-NMR: δ = 1.10, s (2-CH₃), 2.12, s (CH₃-5'). – IR: 1708 cm⁻¹ (Sechsring- und aliph. Keton). – MS: m/z (%) = 224 (4, M⁺), 140 (73), 111 (100), 95 (19), 81 (15), 69 (19), 55 (30), 43 (69).

Oxidation der Carbinole 6a, b, 7a, b: Unter Rühren und Eiskühlung wurde jeweils eine Lösung von 500 mg Carbinol in 15 ml dest. Aceton mit 2 ml Jones-Reagenz versetzt. Nach 10 min Rühren bei Raumtemp. wurde jeweils 1 ml 2-Propanol zugegeben. Die Lösungsmittel wurden i. Vak. abdestilliert. Man nahm den Rückstand in Ether auf und arbeitete auf. Die Rohprodukte (jeweils 400–450 mg) wurden schichtchromatographisch gereinigt (Cyclohexan/Ethylacetat 4:1).

rac. 1-(2,6-Dimethylbicyclo[4.3.0]non-1-en-7 α -yl)-1-propanon (12a) [aus **6a**]: Farbloses Öl. GC (SP 2100): $t_r = 21.45$ min. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.83$, t, $J = 7$ Hz (CH_3 -3), 1.07, s ($6'$ - CH_3), 1.57, s ($2'$ - CH_3), 2.0–2.5, m (CH_2 -2), 2.70 t, $J = 4.5$ Hz ($7'$ -H). – IR: 1705 cm^{-1} (aliph. Keton). – MS: m/z (%) = 206 (47, M^+), 191 (15), 149 (49), 135 (18), 134 (18), 133 (43), 122 (35), 121 (15), 119 (23), 107 (58), 105 (26), 93 (43), 91 (46), 85 (27), 79 (24), 77 (18), 57 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}$ (206.3) Ber. C 81.50 H 10.75 **12a**: Gef. C 81.55 H 10.72

12b: Gef. C 81.46 H 10.69

13a: Gef. C 81.53 H 10.71

13b: Gef. C 81.48 H 10.79

rac. 1-(2,6-Dimethylbicyclo[4.3.0]non-1-en-7 β -yl)-1-propanon (12b) [aus **6b**]: Farbloses Öl. GC (SP 2100): $t_r = 23.35$ min. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.78$, s ($6'$ - CH_3), 1.00, t, $J = 7$ Hz (CH_3 -3), 1.52, s ($2'$ - CH_3), 2.1–2.5, m ($7'$ -H, CH_2 -2). – IR: 1705 cm^{-1} (aliph. Keton). – MS: m/z (%) = 206 (47, M^+), 191 (17), 150 (10), 149 (71), 135 (18), 134 (16), 133 (42), 122 (29), 121 (17), 119 (18), 107 (61), 106 (11), 105 (23), 93 (46), 91 (43), 85 (21), 81 (17), 79 (22), 77 (20), 57 (100).

rac. 7 α -Ethyl-2,6-dimethyl-8-oxobicyclo[4.4.0]dec-1-en (13a) [aus **7a**]: Farbloses Öl. GC (WG 11, 60–220°C): $t_r = 30.34$ min. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.77$, t, $J = 7$ Hz (CH_3 -2'), 1.07, s (6 - CH_3) 1.67, s (2 - CH_3). – IR: 1710 cm^{-1} (Sechsring-Keton). – MS: m/z (%) = 206 (65, M^+), 191 (35), 163 (27), 150 (72), 149 (27), 145 (25), 135 (54), 133 (13), 123 (11), 122 (32), 121 (56), 120 (100), 119 (21), 109 (14), 108 (13), 107 (64), 105 (75), 95 (13), 94 (11), 93 (83), 92 (15), 91 (45), 81 (17), 79 (56).

rac. 7 β -Ethyl-2,6-dimethyl-8-oxobicyclo[4.4.0]dec-1-en (13b) [aus **7b**]: Farbloses Öl. GC (WG 11, 60–220°C): $t_r = 29.50$ min. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.79$, t, $J = 7$ Hz (CH_3 -2'), 0.83, s (6 - CH_3) 1.67, s (2 - CH_3). – IR: 1710 cm^{-1} (Sechsring-Keton). – MS: m/z (%) = 206 (59, M^+), 191 (25), 188 (14), 163 (20), 150 (93), 149 (19), 145 (22), 135 (52), 122 (27), 121 (69), 120 (100), 109 (12), 108 (11), 107 (52), 106 (13), 105 (81), 95 (12), 94 (11), 93 (72), 92 (15), 91 (61), 81 (13), 79 (53), 77 (39).

Äquilibrierung der Ketone 12a und 13a: Eine Lösung von 100 mg **12a** bzw. **13a** und jeweils 0.1 g NaOH in 10 ml Ethanol wurde 2 h bei Siedetemp. gerührt. Nach Abdestillieren des Ethanol wurde in Wasser aufgenommen und mit Ether extrahiert. Die vereinigten org. Phasen wurden mit NaCl-Lösung und Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingengt. Die Zusammensetzung der Rohprodukte (90–100 mg) wurde durch GC und NMR bestimmt.

Äquilibrierung von 12a: GC (SP 2100, 80–220°C): 20% **12a** ($t_r = 21.31$ min) + 80% **12b** ($t_r = 23.33$ min). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.77$, s (6 - CH_3 von **12b**), 1.07, s (6 - CH_3 von **12a**).

Äquilibrierung von 13a: GC (WG 11, 60–220°C): 73% **13b** ($t_r = 29.55$ min) + 26% **13a** ($t_r = 30.34$ min). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.80$, t, $J = 7$ Hz (CH_3 -2'), 0.83, s (6 - CH_3), 1.07, s (6 - CH_3 von **13a**).

Reduktion der Ketone 12a, b und 13a, b: Einer Lösung von 100 mg **12a** (bzw. **12b**, **13a**, **b**) in 10 ml absol. Ether wurde bei Raumtemp. 0.1 g LiAlH_4 portionsweise zugegeben. Nach 2 h Rühren bei Raumtemp. wurde mit $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ versetzt, filtriert und eingengt. Es verblieben jeweils ca. 90 mg Produktgemisch als farbloses Öl.

Reduktion von 12a: GC: $t_r = 27.54$, 73.5% (**5a**), 32.27 min, 26.5% (**6a**). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 1.00$, s (6- CH_3 von **6a**), 1.05, s (6- CH_3 von **5a**).

Reduktion von 12b: GC: $t_r = 31.83$ min, 75% (**5b**), 34.55 min, 25% (**6b**). – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.87$, s (6- CH_3 von **6b**), 0.90, s (6- CH_3 von **5b**).

Reduktion von 13a: GC: $t_r = 36.35$, 15.5% (**7a**), 36.57 min, 84.5% (**14a**).

rac. 7 α -Ethyl-8 β -hydroxy-2,6-dimethylbicyclo[4.4.0]dec-1-en (**14a**): IR: 3380 cm^{-1} (OH). – MS: m/z (%) = 208 (31, M^+), 193 (21), 190 (12), 176 (7), 175 (43), 161 (16), 149 (13), 148 (8), 147 (38), 135 (21), 134 (34), 133 (18), 125 (16), 123 (26), 122 (48), 121 (100), 120 (10), 119 (25), 109 (34), 108 (12), 107 (42), 105 (50), 95 (39), 94 (15), 93 (66), 91 (55), 81 (38), 79 (47), 76 (21), 71 (24).

Reduktion von 13b: GC: $t_r = 35.50$, 84% (**14b**), 36.58 min, 16% (**7b**).

rac. 7 β -Ethyl-8 β -hydroxy-2,6-dimethylbicyclo[4.4.0]dec-1-en (**14b**): IR: 3350 cm^{-1} (OH). – MS: m/z (%) = 208 (34, M^+), 193 (28), 190 (19), 175 (44), 161 (17), 149 (9), 148 (13), 147 (50), 135 (16), 134 (41), 125 (20), 123 (28), 122 (67), 121 (100), 119 (24), 109 (25), 107 (75), 105 (38), 95 (36), 93 (72), 91 (58), 81 (52), 79 (42), 77 (34), 71 (10).

Dehydratisierung von 4a: Eine Lösung von 1.0 g **4a** in 10 ml dest. Pyridin wurde unter Rühren und Eiskühlung mit 0.8 g Phosphoroxychlorid versetzt. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wurden 30 ml Wasser zugegeben. Extraktion mit Ether, übliches Aufarbeiten und Einengen ergaben 0.70 g Rohprodukt als braunes Öl. Durch präp. SC (SiO_2 , 5% AgNO_3 ; Cyclohexan-Benzol 2:1) wurden **15**, **16** als farblose Öle erhalten.

2-[(Z)-3-Hexenyl]-1,3-dimethyl-1,3-cyclohexadien (**15**): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.97$, t, $J = 7$ Hz (CH_3 -6'), 1.63 und 1.76, 2 „s“ (1- und 3- CH_3), 4.60, „s“ (4-H), 5.1–5.4, m (3'-, 4'-H). – IR: 3000, 1660, 1600, 730 cm^{-1} . – MS: m/z (%) = 190 (4, M^+), 175 (2), 161 (4), 147 (21), 134 (40), 121 (20), 119 (46), 105 (63), 93 (100), 91 (88), 79 (95).

2-[(Z)-3-Hexenyl]-1-methyl-3-methylen-1-cyclohexen (**16**): $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.97$, t, $J = 7$ Hz (CH_3 -6'), 1.78, s (1- CH_3), 4.60 und 4.77, 2 m (= CH_2), 5.1–5.4, m (3'-, 4'-H). – IR: 3080, 3000, 1655, 1630, 1600, 870 cm^{-1} . – MS: m/z (%) = 190 (24, M^+), 175 (10), 161 (25), 147 (22), 134 (13), 121 (90), 119 (66), 105 (90), 93 (100), 91 (57), 79 (52).

Cyclisierungsversuche mit Trifluoressigsäure: Eine Lösung von jeweils 1.0 g **4a** in 20 ml dest. Methylenchlorid wurde unter Rühren mit einer entsprechend temperierten Lösung von 1 ml Trifluoressigsäure in 10 ml dest. Methylenchlorid versetzt, und zwar bei 0, –30 und –70 °C. Die Reaktionslösungen wurden nach 1 h Rühren bei Reaktionstemp. jeweils mit 100 ml gesätt. NaHCO_3 -Lösung versetzt. Die organische Phase wurde jeweils eingengt, in 20 ml 5proz. ethanol. KOH aufgenommen und 1 h bei 60 °C gerührt. Einengen, Zugabe von 30 ml Wasser, Aufnehmen in Ether und Aufarbeiten ergaben jeweils ca. 0.7 g Rohprodukt als gelbes Öl.

Cyclisierung bei 0 °C: 38% **17**, 42% **18**, 2% **6a**, 2.5% **7a**. Durch präp. SC (*n*-Hexan, 2 \times) wurden **17**, **18** als farblose Öle isoliert.

Cyclisierung bei –30 °C: 48% **17**, 1% **15**, 1.5% **16**, 38% **18**.

Cyclisierung bei –70 °C: 12% **17**, 16% **15**, 14% **16**, 9% **18**, 0.5% **6a**, 0.6% **7a** (Rest nichtidentifizierte Produkte höherer Retentionszeit).

2-[(Z)-3-Hexenyl]-1,3-dimethyl-1-cyclohexen (**17**): GC: $t_r = 14.17$ min. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.97$, t, $J = 7$ Hz (CH_3 -6'), 1.03, d, $J = 6.5$ Hz (3- CH_3), 1.60, „s“ (1- CH_3), 5.2–5.5, m (3'-, 4'-H). – MS: m/z (%) = 192 (8, M^+), 177 (38), 163 (3), 149 (14), 135 (2), 123 (100), 107 (8), 95 (22), 81 (78), 67 (38).

2-[(Z)-3-Hexenyl]-1,3-dimethylbenzol (**18**): GC: $t_r = 22.33$ min. – $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 0.97$, t, $J = 7$ Hz ($\text{CH}_3\text{-6}'$), 2.29, s (1-, 3- CH_3), 5.2–5.5, m (3'-, 4'-H), 6.9, m (4-, 5-, 6-H). – MS: m/z (%) = 188 (10, M^+), 119 (100), 91 (8).

- 1) W. S. Johnson, *Angew. Chem.* **88**, 33 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 9 (1976).
- 2) J. A. Marshall, N. Cohen und A. R. Hochstetler, *J. Am. Chem. Soc.* **88**, 3408 (1966).
- 3) E.-J. Brunke, F.-J. Hammerschmidt und H. Struwe, *Tetrahedron* **37**, 1033 (1981).
- 4) E.-J. Brunke, H. Bielstein, R. Kutschan, G. Rehme, H.-J. Schuetz und H. Wolf, *Tetrahedron* **35**, 1607 (1979).
- 5) K. A. Parker und W. S. Johnson, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 2556 (1974).
- 6) E.-J. Brunke, F.-J. Hammerschmidt und H. Struwe, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 5259.
- 7) A. J. B. Edgar, S. H. Harper und M. A. Kazi, *J. Chem. Soc.* **1957**, 1083.
- 8) ^{8a)} Alle Cyclisierungsprodukte sind racemisch; die Formelbilder sollen die relative Konfiguration charakterisieren. – ^{8b)} Da **5a, b** und **6a, b** als potentielle Steroid-C/D-Ringsysteme aufgefaßt werden können, wurde die Stereochemie nach *Pure Appl. Chem.* **31**, 283 (1972) bezeichnet.
- 9) E.-J. Brunke, *Tetrahedron* **35**, 781 (1979).
- 10) M. B. Rubin, *Steroids* **1963**, 561.
- 11) R. F. Zürcher, *Helv. Chim. Acta* **46**, 2054 (1963).
- 12) W. Klyne und E. Miller, *J. Chem. Soc.* **1950**, 1972.
- 13) D. M. Piatak und J. Wicha, *Chem. Rev.* **78**, 199 (1978).
- 14) W. A. Ayer und M. G. Paice, *Can. J. Chem.* **54**, 910 (1976).
- 15) Y. Kawazoe, Y. Sato, M. Natsume, H. Hasegawa, T. Okamoto und K. Tsuda, *Chem. Pharm. Bull. Jpn.* **10**, 338 (1962).
- 16) A. Hassner und C. Heathcock, *J. Org. Chem.* **29**, 1350 (1964).
- 17) A. Eschenmoser, L. Ruzicka, O. Jeger und D. Arigoni, *Helv. Chim. Acta* **38**, 1890 (1955).
- 18) F.-H. Köster und H. Wolf, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 3937.

[27/82]