

Chirale Induktion bei photochemischen Reaktionen, VIII¹⁾Diastereoselektive Photo-Aldol-Reaktion von chiralen α -Ketoestern mit 2,3-Dihydrooxazolen

Manfred Weuthen, Hans-Dieter Scharf*, Jan Runsink und Reiner Vaßen

Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Aachen,
Prof.-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Eingegangen am 5. Oktober 1987

Die photochemischen Reaktionen von 3-Acetyl-2,3-dihydro-2,2-dimethyloxazol (**2**) und 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-3-oxazolcarbonsäure-methylester (**35**) mit chiralen Phenylglyoxylsäure- und Brenztraubensäureestern im Sinne einer Paterno-Büchi-Reaktion werden beschrieben. Dabei bilden sich nach der Oxetanringöffnung *erythro*-Zucker- bzw. *erythro*- α -Aminozucker-Synthone. Die Diastereoselektivität liegt beim Phenylglyoxylsäure-[(–)-8-phenylmenthyl]ester über 95%. Die Konfiguration der Produkte zeigt einen *re*-Angriff von **2** bzw. **35** auf die prochirale $^3(\pi\pi^*)$ -angeregte Carbonylgruppe.

Chiral Induction in Photochemical Reactions, VIII¹⁾. – Diastereoselective Photo-Aldol Reaction on Chiral α -Keto Esters with 2,3-Dihydrooxazoles

Photochemical reactions of **2** as well as **35** with chiral phenylglyoxylic esters or chiral pyruvic esters, respectively, according to Paterno-Büchi are described. Solvolysis of the oxetanes yields *erythro* sugar or *erythro* α -amino sugar synthons, respectively. The diastereoselectivity is above 95% with phenylglyoxylic acid (–)-8-phenylmenthyl ester. The configurations of the products indicate the *re*-attack of **2** resp. **35** to the prochiral $^3(\pi\pi^*)$ -excited carbonyl group.

Wie bereits früher²⁾ gezeigt, läßt sich die photochemische Oxetanbildung von chiralen Phenylglyoxylsäureestern mit Dioxolen in hoher Diastereoselektivität und sehr guten chemischen Ausbeuten durchführen und kann somit als Darstellungsweg für Synthese zur enantioselektiven Naturstoffsynthese²⁾ genutzt werden.

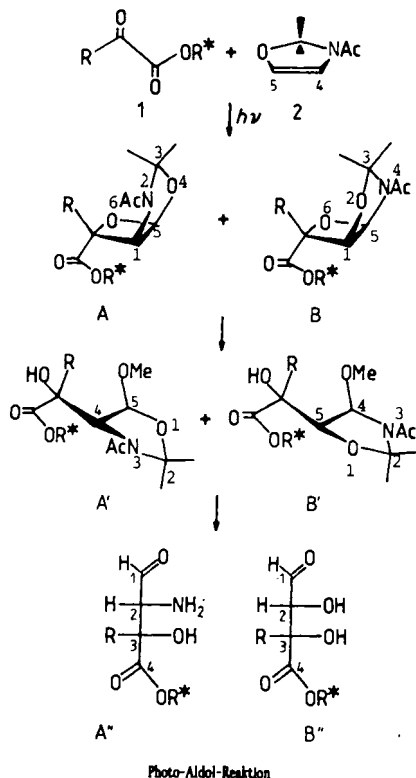
In der vorliegenden Arbeit haben wir das von uns synthetisierte 3-Acetyl-2,3-dihydro-2,2-dimethyloxazol³⁾ (**2**) und 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-3-oxazolcarbonsäure-methylester (**35**) mit chiralen Phenylglyoxylsäure- und Brenztraubensäureestern photochemisch im Sinne einer Paterno-Büchi-Reaktion umgesetzt.

Die Oxetanbildung verläuft stets *endo*-Phenyl-selektiv zu den Molekülen **A** und **B**. Daraus entstehen nach Umacetalisierung mehrfach geschützte Zucker- bzw. α -Aminozuckerbausteine (**A'** und **B'**), die ausschließlich die *erythro*-Konfiguration **A''** und **B''** als Grundstruktur enthalten. Die Produkte korrespondieren zu denen einer Aldolreaktion⁴⁾, bei der das 2,3-Dihydrooxazol (**2**) formal die Methylenkomponente darstellt. Analog verhalten sich in der thermischen Reaktion die Enolate des Oxazolidons gegenüber Carbonylverbindungen, wobei sich – wie Seebach zeigen konnte – die entsprechenden Carbonsäuren bilden⁵⁾. Dort, wie bei der „thermischen“ Aldol-Addition kommt es bevorzugt zu einer *anti*-(*threo*)-Addition, die selektiv gesteuert werden kann. Eine *syn*-(*erythro*)-Addition ist selektiv nur schwer oder in Einzelfällen gar nicht zu realisieren. Daher ist das Photo-Aldol-Prinzip, wie hier gezeigt, eine Alternative zur Synthese von enantiomerenreinen *erythro*-Synthesebausteinen (Schema 1).

Bei der Reaktion werden drei chirale Zentren in einem Schritt etabliert. Überprüfung der *de*-Werte durch ¹³C-NMR-Spektroskopie zeigt, daß durch Ringöffnung am C-1 und C-7 des Oxetans keine Racemisierung erfolgt, so daß die chirale Information dort für den Zuckerbaustein **A''** und **B''** (dort C-2 und C-3) erhalten bleibt.

In den Tabellen 1–3 sind die Ergebnisse aller Bestrahlungsversuche zusammengefaßt. Das Regioisomerenverhältnis A/B (Schema 1) der mit **2** gebildeten Oxetane liegt bei

Schema 1



Tab. 1. Regioisomerenverhältnis, Substanznummer ([]); chemische Ausbeute (%); Diastereoselektivität (% de), der Produktoxetane bzw. deren Methanolysate bei der Paterno-Büchi-Reaktion von 2 mit chiralen Phenylglyoxylsäureestern [(-)-Men = (-)-Menthyl, (-)-PhMen = (-)-8-Phenylmenthyl]

	A	A'	B	B'
R=Me	14% [3]	14% [4]	6% [5]	38% [6]
R=(-)-Men	23% [7] de=68%	20% [8]	11% [9] de=46%	38% [10]
R=(-)-PhMen	30% [11] de=95%	29% [12]	38% [13] de=95%	38% [14]

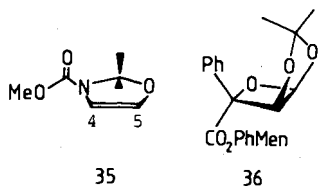
Tab. 2. Produkte aus der Paterno-Büchi-Reaktion von 2 mit chiralen Brenztraubensäureestern

	A	A'	B	B'
R=Me	11% [15]	9% [16]	4% [17]	35% [18]
R=(-)-Men	— de=40%	18% [19]	— de=57%	27% [20]
R=(-)-PhMen	13% [21] de=67%	—	— de=77%	24% [22]

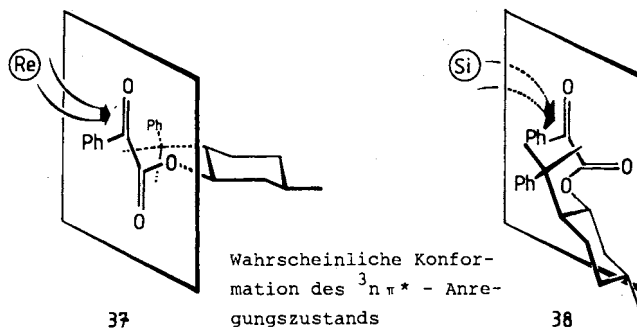
Tab. 3. Produkte aus der Paterno-Büchi-Reaktion von 35 mit chiralen Phenylglyoxylsäureestern (MC = Methylcarboxylat, IPi = (+)-Isopinocampheol)

	A	A'	B	B'
R=Me	45% [23]	43% [24]	—	15% [25]
R=(-)-Men	53% [26] de=63%	52% [27]	— de=66%	19% [28]
R=(-)-PhMen	53% [29] de=95%	47% [30]	— de=95%	17% [31]
R=IPi	55% [32] de=11%	41% [33]	— de=9%	19% [34]

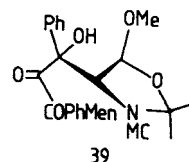
ca. 0.5 und wird nur unwesentlich von der Esterkomponente beeinflusst. Für 35 steigt dieses Verhältnis auf 2.9 an. Dies ist einmal eine Folge der unterschiedlichen Elektronendichte der beiden Olefine in 4- und 5-Position und zum anderen der unterschiedlichen Reaktivitäten der als Zwischenstufen bei der Reaktion auftretenden 1,4-Diradikale⁷⁾.



Die absolute Konfiguration des Oxetans 36 (1*S*,5*S*,6*R*) wurde durch die Synthese des Methyl-2,3-*O*-isopropyliden- β -*L*-apio-furanosids²⁾ bewiesen. Daraus ergibt sich, daß ein *re*-Angriff des Dioxols auf die ³n π^* -angeregte CO-Gruppe der Phenylglyoxylsäureester 37 erfolgte. Der bevorzugte *re*-Angriff wurde bis jetzt bei allen synthetisierten Oxetanen der Glyoxylsäure-[(–)-8-phenylmenthyl]ester⁶⁾ nachgewiesen. Die beiden Carbonylgruppen der α -Keto-Ester stehen im Grundzustand senkrecht aufeinander^{6,9)}. Thermische Reaktionen an chiralen α -Keto-Estern erfolgen aus der *cis*-oiden Ester-Konformation⁸⁾ 38, die durch Metall-Ionen fixiert wird. Dabei wird der *re*-Halbraum abgeschirmt. Anders verhält es sich in der photochemischen Reaktion bei der keine Komplexierungsmittel verwendet wurden. Hier ist in einem transoiden Anregungszustand der *si*-Halbraum abgeschirmt (37); es erfolgt also *re*-Angriff. Das Ausmaß der beobachteten Diastereoselektivitäten läßt sich auf der Basis der Mechanismen zur photochemischen Oxetanbildung⁷⁾ über die Stabilität der 1,4-Diradikale als Zwischenstufen und der Größe der Glyoxylat-Substituenten verstehen.



Unter Berücksichtigung der Seitendifferenzierung des gleichen „konkaven“ chiralen Alkohols (–)-8-Phenylmenthol, sollte es, bei der erwarteten gleichsinnigen Abschirmung, auch mit den hier verwendeten 2,3-Dihydrooxazolen zur Bildung von Oxetanen mit der gleichen Konfiguration wie im Oxetan 36 kommen. Dies konnte durch die Methode von Runsink⁶⁾ zur Bestimmung der absoluten Konfiguration mit Hilfe NMR-spektroskopischer Methoden bestätigt werden. Der (–)-8-Phenylmenthylester bewirkt auch hier Überschußdiastereomeren mit der Konfiguration 1*S*,5*S*,6*R* mit einem Diastereomeren-Überschuß von mindestens 95%.



Beim Brenztraubensäure-[(–)-8-phenylmenthyl]ester ist der erzielte Diastereomerenüberschuß wegen der geringeren Stabilität des intermediären 1,4-Diradikales und der geringeren Größe der Methylgruppe erwartungsgemäß niedriger. Für die Gewinnung von *erythro*- α -Aminozuckerbausteinen ist 2 wegen des ungünstigen Regioisomerenverhältnisses allerdings weniger geeignet als 35.

Mit dem Ringöffnungsprodukt **39**, das durch Kristallisation isoliert werden kann, haben wir erstmals ein C₄- α -Aminozucker-Synthon in hoher optischer Reinheit und guter Ausbeute auf dem Wege einer Photoaldolreaktion synthetisiert.

Wir danken der Firma *Peroxid-Chemie* für die freundliche Überlassung von Interox TBPB. Der *Fa. Bayer AG*, Leverkusen, gebührt Dank für eine großzügige Chemikalienspende und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für eine Sachmittelspende.

Experimenteller Teil

Allgemeine Versuchsbedingungen: Alle Bestrahlungen wurden in einer Pyrex-Tauchschichtapparatur durchgeführt. Als Lichtquelle diente eine Hochdruck-Quecksilberdampfampe (HPK-125 W, Phillips). Die Konzentration von Olefin und Carbonylkomponente lag bei 0.01 mol in 200 ml Benzol. Die Bestrahlung wurde abgebrochen, sobald sich dünnschichtchromatographisch kein Olefin **2** bzw. **35** mehr nachweisen ließ (DC-Alufolien, Kieselgel 60 F 254, Merck Art 5549) (Laufmittel: *n*-Hexan/Aceton, 4/1). — Die Reaktionslösung wurde anschließend im Rotavapor eingengt, der Rückstand über Kieselgel filtriert (Laufmittel: Methylenchlorid mit 1% Triethylamin), erneut eingengt und über HPLC (Laufmittel: Essigester/Cyclohexan) getrennt.

Zur Oxetanringöffnung wurde das eingengte Rohgemisch in 100 ml absol. Methanol gelöst und mit 0.1 g wasserfreier *p*-Toluolsulfonsäure 15 h bei Raumtemp. gerührt. Nach Neutralisation mit Triethylamin arbeitet man wie oben auf. Die angegebenen Ausbeuten beziehen sich auf die Menge an eingesetztem Olefin.

Die Bezeichnungen (–)-Menthol und (–)-8-Phenylmenthol wurden im experimentellen Teil durch die IUPAC-Nomenklatur und die darauf basierende Numerierung ersetzt.

[¹H]-Entkoppelte- und APT-¹³C-NMR-Spektren wurden mit Varian CFT-20 (20 MHz) und Varian VXR-300 (75 MHz) in CDCl₃ mit TMS als internen Standard (HFIP = Hexafluorisopropanol) aufgenommen.

Schmelzpunkte (unkorrigiert) wurden an einem Gerät nach Dr. Tottoli der *Fa. Büchi* gemessen. Lösungsmittel und Chemikalien wurden nach gebräuchlichen Methoden gereinigt und getrocknet. HPLC-Trennungen erfolgten auf einer Dynamax-Macro-HPLC-Säule (LiChrosorb-Si 60–7 μ).

3-Acetyl-2,3-dihydro-2,2-dimethyloxazol (**2**) und 2,3-Dihydro-2,2-dimethyl-3-oxazolcarbonsäure-methylester (**35**) wurden nach Lit.³⁾ synthetisiert.

Bestrahlungen von Phenylglyoxylsäure-methylester mit **2**

2-Acetyl-3,3-dimethyl-endo-7-phenyl-4,6-dioxa-2-azabicyclo[3.2.0]heptan-7-carbonsäure-methylester (**3**). Ausb. 0.43 g (14%), Öl. — ¹³C-NMR ([D₆]Benzol, 20 MHz): δ = 24.13 (C-9); 26.00 (C-10/11); 27.65 (C-11/10); 52.62 (C–OMe); 66.75 (C-1); 87.76 (C-7); 102.00 (C-3); 102.38 (C-5); 126.66, 128.53, 129.16, 135.03 (C–Ph); 167.28 (C-8); 172.11 (C-12).

4-Acetyl-3,3-dimethyl-endo-7-phenyl-2,6-dioxa-4-azabicyclo[3.2.0]heptan-7-carbonsäure-methylester (**5**): Ausb. 0.19 g (6%), Öl. — ¹³C-NMR ([D₆]Benzol, 20 MHz): δ = 23.63 (C-9); 25.71 (C-10/11); 27.94 (C-11/10); 52.51 (C–OMe); 81.37 (C-1); 87.48 (C-7); 88.44 (C-5); 101.35 (C-3); 126.70, 128.18, 128.41, 125.99 (C–Ph); 167.56 (C-8); 171.63 (C-12).

Durch die Ringöffnung erhält man: 2-(3-Acetyl-5-methoxy-2,2-dimethyl-4-oxazolidinyl)-2-hydroxy-2-phenylelessigsäure-methylester (**4**): Ausb. 0.48 g (14%), Schmp. 161 °C. — ¹³C-NMR: δ = 22.76 (C-

9); 26.18 (C-6/7); 27.54 (C-7/6); 53.32 (C–OMe); 54.32 (C–OMe); 70.60 (C-4); 80.12 (C–OH); 99.15 (C-2); 103.62 (C-5); 126.26, 128.44, 128.97, 138.73 (C–Ph); 170.46 (C-8); 173.21 (CO₂).

2-(3-Acetyl-4-methoxy-2,2-dimethyl-5-oxazolidinyl)-2-hydroxy-2-phenylelessigsäure-methylester (**6**): Ausb. 1.3 g (38%), Schmp. 124 °C. — ¹³C-NMR (20 MHz): δ = 23.12 (C-9); 26.33 (C-6, C-7); 53.02 (C–OMe); 54.41 (C–OMe); 79.59 (C–OH); 85.53 (C-5); 90.24 (C-4); 97.84 (C-2); 126.28, 128.25, 138.25 (C–Ph); 169.00 (C-8); 172.70 (CO₂).

Bestrahlung von Phenylglyoxylsäure-methylester mit **35**

3,3-Dimethyl-endo-7-phenyl-4,6-dioxa-2-azabicyclo[3.2.0]heptan-2,7-dicarbonsäure-dimethylester (**23**): Ausb. 2.3 g (45%), Schmp. 80 °C. — ¹³C-NMR (20 MHz): δ = 26.23, 27.49 (C-10/11); 52.09, 53.05 (OMe); 65.99 (C-1); 86.14 (C-7); 100.67 (C-3); 101.91 (C-5); 126.34, 127.76, 128.58, 134 (C–Ph); 151 (C-8); 171.7 (C-12).

Durch Ringöffnung erhält man: 2-Hydroxy-2-[5-methoxy-3-(methoxycarbonyl)-2,2-dimethyl-4-oxazolidinyl]-2-phenylelessigsäure-methylester (**24**): Ausb. 2.2 g (43%), Isolierung durch Kristallisation aus MeOH möglich, Schmp. 138 °C. — ¹³C-NMR (75 MHz): δ = 26.48, 27.24 (C-6,7); 51.71, 53.22, 54.39 (C–OMe); 69.34 (C-4); 79.91 (C–OH); 97.87 (C-2); 103.70 (C-5); 125.91, 128.01, 128.21, 138.95 (C–Ph); 153.73 (C-8); 173.13 (CO₂).

2-Hydroxy-2-[4-methoxy-3-(methoxycarbonyl)-2,2-dimethyl-5-oxazolidinyl]-2-phenylelessigsäure-methylester (**25**): Ausb. 0.75 g (15%), Schmp. 69 °C. — ¹³C-NMR (20 MHz): δ = 26.77, 26.92 (C-6,7); 52.27, 53.17, 56.85 (C–OMe); 79.50 (C–OH); 86.29 (C-5); 90.04 (C-4); 96.61 (C-2); 126.25, 128.35, 138.40 (C–Ph); 153.08 (C-8); 172.78 (CO₂).

Bestrahlungen von Phenylglyoxylsäure-(–)-menthylester mit **2**

2-Acetyl-3,3-dimethyl-endo-7-phenyl-4,6-dioxa-2-azabicyclo[3.2.0]heptan-7-carbonsäure-[(1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl]ester (**7**): Ausb. 1.0 g (23%), Öl. — ¹³C-NMR (20 MHz): δ = 15.86 (15.93) (C-8'); 20.37 (20.62) (C-9'); 21.41 (C-10'); 23.23 (C-3'); 24.15 (C-9); 25.61, 27.54 (C-10,11); 25.83 (C-7'); 31.42 (C-5'); 34.02 (C-4'); 40.50 (C-6'); 46.89 (C-2'); 66.14 (66.73) (C-1); 76.63 (77.29) (C-1'); 87.62 (C-7); 101.80 (101.71) (C-5); 101.99 (101.91) (C-3); 126.09 (126.26), 128.20, 128.91, 134.16 (C–Ph); 167.53 (167.47) (C-8); 170.92 (171.0) (C-12). — de = 67%.

4-Acetyl-3,3-dimethyl-endo-7-phenyl-2,6-dioxa-4-azabicyclo[3.2.0]heptan-7-carbonsäure-[(1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl]ester (**9**): Ausb. 0.48 g (11%), Öl. — ¹³C-NMR (20 MHz): δ = 15.90 (15.98) (C-8'); 20.57 (C-9'); 21.90 (C-10'); 23.21 (C-3'); 23.93 (C-9); 25.35, 27.83 (C-10,11); 25.96 (C-7'); 31.35 (C-5'); 34.05 (C-4'); 40.32 (40.50) (C-6'); 46.94 (C-2'); 76.22 (C-1'); 80.62 (81.07) (C-1); 87.72 (87.46) (C-7); 88.21 (C-5); 101.35 (C-3); 126.06 (126.33), 127.25, 128.04, 135.23 (C–Ph); 167.89 (167.82) (C-8); 170.43 (170.48) (C-12). — de = 45%.

Durch Ringöffnung erhält man: 2-(3-Acetyl-5-methoxy-2,2-dimethyl-4-oxazolidinyl)-2-hydroxy-2-phenylelessigsäure-[(1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl]ester (**8**): Ausb. 0.94 g (20%), Öl. — ¹³C-NMR (75 MHz): δ = 15.66 (C-8'); 20.62 (C-9'); 21.95 (C-10'); 22.45 (C-9); 23.35 (C-3'); 25.34 (C-7'); 25.79, 27.65 (C-6,7); 31.56 (C-5'); 34.01 (C-4'); 40.64 (C-6'); 46.64 (C-2'); 53.91 (C–OMe); 70.18 (70.51) (C-4); 77.93 (C-1'); 79.86 (C–OH); 99.28 (C-2); 103.52 (C-5); 126.20, 126.34, 128.11, 128.56, 128.76, 128.97, 138.73 (C–Ph); 170.03 (C-8); 172.49 (172.69) (CO₂).

2-(3-Acetyl-4-methoxy-2,2-dimethyl-5-oxazolidinyl)-2-hydroxy-2-phenylelessigsäure-[(1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl]ester (**10**): Ausb. 1.74 g (38%), Öl. — ¹³C-NMR (20 MHz): δ = 15.24 (C-8'); 20.68 (C-9'); 21.92 (C-10'); 22.94 (C-3'); 23.24 (C-9);

25.49 (C-7); 26.33 (C-6,7); 32.41 (C-5'); 34.35 (C-4'); 40.45 (C-6'); 46.95 (C-2'); 54.08 (C-OMe); 77.04 (C-1'); 79.20 (C-OH); 85.64 (84.58) (C-5); 90.06 (C-4); 97.79 (C-2); 126.21, 126.28, 128.03, 128.14, 128.24, 138.11 (138.5) (C-Ph); 168.73 (168.63) (C-8); 171.83 (CO₂).

Bestrahlungen von Phenylglyoxylsäure-(−)-mentylester mit 35
3,3-Dimethyl-endo-7-phenyl-4,6-dioxa-2-azabicyclo[3.2.0]heptan-2,7-dicarbonensäure-{7-[(1R,2S,5R)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl]-2-methyl}diester (26): Ausb. 2.4 g (53%), Öl. — ¹³C-NMR (75 MHz): δ = 15.89 (15.68) (C-8'); 20.58 (20.69) (C-9'); 21.93 (C-10'); 23.18 (C-3'); 25.82 (C-7); 26.17, 27.48 (C-10,11); 31.36 (C-5'); 34.07 (C-4'); 40.37 (C-6'); 46.95 (C-2'); 52.05 (C-OMe); 65.66 (66.4) (C-1); 76.35 (76.27) (C-1'); 86.27 (86.10) (C-7); 100.56 (99.46) (C-3); 101.74 (101.68) (C-5); 126.12, 126.15, 127.61, 128.0, 128.36, 134.53 (135.03) (C-Ph); 151.88 (C-8); 171.93 (172.30) (C-12). — de = 60%.

Durch Ringöffnung erhält man: 2-Hydroxy-2-[5-methoxy-3-(methoxycarbonyl)-2,2-dimethyl-4-oxazolidinyl]-2-phenylessigsäure-{(1R,2S,5R)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl}ester (27). Hier konnten die beiden entstehenden Diastereomeren durch HPLC-Trennung isoliert werden.

Das Überschufisomer (Konfiguration: 5S,6R): Ausb. 2.1 g (43%), Öl. — ¹³C-NMR (75 MHz): δ = 15.28 (C-8'); 20.55 (C-9'); 21.61 (C-10'); 22.36 (C-3'); 24.91 (C-7); 25.82, 26.89 (C-6,7); 31.20 (C-5'); 33.73 (C-4'); 40.11 (C-6'); 46.40 (C-2'); 50.98, 53.58 (C-OMe); 68.50 (C-4); 77.24 (C-1'); 79.01 (C-OH); 97.43 (C-2); 103.13 (C-5); 125.71, 127.33, 127.59, 138.94 (C-Ph); 152.90 (C-8), 172.42 (CO₂).

Das Unterschufisomer (Konfiguration: 5R,6S): Ausb. 0.4 g (9%), Öl. — ¹³C-NMR (75 MHz): δ = 15.62 (C-8'); 20.90 (C-9'); 21.97 (C-10'); 22.80 (C-3'); 25.93 (C-7); 26.39, 27.24 (C-6,7); 31.39 (C-5'); 33.96 (C-4'); 40.32 (C-6'); 46.80 (C-2'); 51.47, 54.21 (C-OMe); 69.24 (C-4); 77.15 (C-1'); 79.69 (C-OH); 97.93 (C-2); 103.88 (C-5); 126.0, 126.24, 127.76, 128.02, 139.02 (C-Ph); 153.46 (C-8), 172.43 (CO₂). — de (aus dem Rohgemisch) = 66%.

2-Hydroxy-2-[4-methoxy-3-(methoxycarbonyl)-2,2-dimethyl-5-oxazolidinyl]-2-phenylessigsäure-{(1R,2S,5R)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl}ester (28): Ausb. 0.9 g (19%), Öl. — ¹³C-NMR (75 MHz): δ = 15.75 (15.66) (C-8'); 20.83 (C-9'); 21.89 (C-10'); 22.83 (C-3'); 25.45 (C-7); 26.4 (breit), 27.2 (breit, C-6,7); 31.38 (31.43) (C-5'); 34.00 (34.10) (C-4'); 40.21 (C-6'); 46.83 (46.98) (C-2'); 52.2, 56.2 (breit, C-OMe); 77.33 (C-1'); 79.17 (79.09) (C-OH); 86.13 (86.04) (C-5); 89.6 (breit, C-4); 96.7 (breit, C-2); 125.18, 126.08 (126.31), 128.03, 138.56 (138.72) (C-Ph); 152 (breit, C-8); 172.14 (172.05) (CO₂). — de = 68%.

Bestrahlungen von Phenylglyoxylsäure-{(−)-8-phenylmenthyl}-ester mit 2

2-Acetyl-3,3-dimethyl-endo-7-phenyl-4,6-dioxa-2-azabicyclo[3.2.0]heptan-7-carbonsäure-{(1R,2S,5R)-5-methyl-2-(1-methyl-1-phenylethyl)cyclohexyl}ester (11): Ausb. 1.5 g (30%), Öl. — ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃ + *HFIP): δ = 21.63 (C-10'); 24.25 (C-9); 25.40 (C-10/11); 26.12 (*25.70) (C-8'); 26.84 (C-3'); 27.27 (*27.75) (C-9'); 27.54 (C-11/10); 31.24 (C-5'); 34.24 (C-4'); 39.78 (C-7); 41.62 (C-6'); 49.87 (C-2'); 65.54 (C-1); 77.37 (C-1'); 87.21 (C-7); 101.79 (C-3); 101.90 (C-5); 125.16, 125.47, 126.18, 128.18, 128.88, 133.84, 151.05 (C-Ph); 167.39 (C-8); 170.19 (C-12). — de > 95%.

4-Acetyl-3,3-dimethyl-endo-7-phenyl-2,6-dioxa-4-azabicyclo[3.2.0]heptan-7-carbonsäure-{(1R,2S,5R)-5-methyl-2-(1-methyl-1-phenylethyl)cyclohexyl}ester (13): Ausb. 1.9 g (38%), Öl. — ¹³C-NMR (20 MHz, CDCl₃ + *HFIP): δ = 21.61 (C-10'); 24.00 (C-9); 25.15 (C-10/11); 26.24 (*25.88) (C-8'); 26.82 (C-3'); 27.44 (*27.86) (C-9'); 27.87 (C-11/10); 31.81 (C-5'); 34.31 (C-4'); 39.87 (C-7); 41.20 (C-6'); 49.61 (C-2'); 76.95 (C-1'); 79.79 (C-1); 87.49 (C-7); 88.25 (C-

5); 101.13 (C-3); 125.33, 125.48, 126.20, 127.69, 128.12, 128.46, 134.78, 151.08 (C-Ph); 167.94 (C-8); 170.03 (C-12). — de > 95%.

Durch Ringöffnung erhält man: 2-(3-Acetyl-5-methoxy-2,2-dimethyl-4-oxazolidinyl)-2-hydroxy-2-phenylessigsäure-{(1R,2S,5R)-5-methyl-2-(1-methyl-1-phenylethyl)cyclohexyl}ester (12): Ausb. 0.76 g (29%), Schmp. 66°C. — ¹³C-NMR (75 MHz): δ = 21.72 (C-10'); 21.99, 22.20 (C-8',9'); 25.72 (C-6/7); 26.25 (C-3'); 27.49 (C-7/6); 30.11 (C-9'/8'); 31.24 (C-5'); 34.49 (C-4'); 38.92 (C-7); 40.89 (C-6'); 49.76 (C-2'); 54.11 (C-OMe); 71.04 (C-4); 77.92 (C-1'); 80.23 (C-OH); 99.19 (C-2); 103.72 (C-5); 124.61, 126.95, 128.06, 128.57, 129.01, 137.31, 151.72 (C-Ph); 170.08, 170.30 (C-8, CO₂). — de > 95%.

2-(3-Acetyl-4-methoxy-2,2-dimethyl-5-oxazolidinyl)-2-hydroxy-2-phenylessigsäure-{(1R,2S,5R)-5-methyl-2-(1-methyl-1-phenylethyl)cyclohexyl}ester (14): Ausb. 0.93 g (38%), Schmp. 79°C. — ¹³C-NMR (75 MHz): δ = 21.67 (C-10'); 22.85, 23.28 (C-8',9'); 25.61 (C-6/7); 26.36 (C-3'); 26.46 (C-7/6); 29.63 (C-9'/8'); 31.26 (C-5'); 34.44 (C-4'); 39.10 (C-7); 41.15 (C-6'); 49.67 (C-2'); 54.28 (C-OMe); 77.72 (C-1'); 79.76 (C-OH); 87.53 (C-5); 90.06 (C-4); 97.49 (C-2); 124.74, 124.89, 126.76, 128.09, 128.21, 128.76, 137.40, 151.58 (C-Ph); 168.74 (C-8); 169.58 (CO₂). — de > 95%.

Bestrahlung von Phenylglyoxylsäure-{(−)-8-phenylmenthyl}-ester mit 35

3,3-Dimethyl-endo-7-phenyl-4,6-dioxa-2-azabicyclo[3.2.0]heptan-2,7-dicarbonensäure-{2-methyl-7-[(1R,2S,5R)-5-methyl-2-(1-methyl-1-phenylethyl)cyclohexyl]}diester (29): Ausb. 2.7 g (53%), Öl. — ¹³C-NMR (75 MHz): δ = 21.69 (C-10'); 25.20 (C-8'/9'); 26.14 (10/11); 26.91 (C-3'); 27.15 (C-9'/8'); 27.51 (C-11/10); 31.32 (C-5'); 34.35 (C-4'); 40.05 (C-7); 41.48 (C-6'); 50.13 (C-2'); 65.47 (C-1); 76.94 (C-1'); 86.08 (C-7); 100.66 (C-3); 101.76 (C-5); 125.27, 125.57, 126.28, 127.66, 127.72, 128.05, 128.48, 134.05, 150.35 (C-Ph); 151.90 (C-8); 170.40 (C-12). — de > 95%.

Durch die Ringöffnung erhält man: 2-Hydroxy-2-[5-methoxy-3-(methoxycarbonyl)-2,2-dimethyl-4-oxazolidinyl]-2-phenylessigsäure-{(1R,2S,5R)-5-methyl-2-(1-methyl-1-phenylethyl)cyclohexyl}ester (30): Ausb. 2.6 g (47%), Isolierung durch Kristallisation aus MeOH möglich, Schmp. 66°C. — ¹³C-NMR (75 MHz): δ = 21.71 (C-10'); 23.20 (C-8'/9'); 26.23 (C-6/7); 26.51 (C-3'); 27.09 (C-7/6); 29.05 (C-8'/9'); 31.28 (C-5'); 34.50 (C-4'); 39.13 (C-7); 41.10 (C-6'); 49.95 (C-2'); 51.50, 54.22 (C-OMe); 69.80 (C-4); 77.84 (C-1'); 79.77 (C-OH); 97.70 (C-2); 103.36 (C-5); 126.77, 126.82, 126.28, 127.67, 128.10, 138.10, 151.43 (C-Ph); 153.3 (breit, C-8), 170.54 (CO₂). — de > 95%.

2-Hydroxy-2-[4-methoxy-3-(methoxycarbonyl)-2,2-dimethyl-5-oxazolidinyl]-2-phenylessigsäure-{(1R,2S,5R)-5-methyl-2-(1-methyl-1-phenylethyl)cyclohexyl}ester (31): Ausb. 0.94 g (17%), Öl. — ¹³C-NMR (75 MHz): δ = 21.67 (C-10'); 23.08 (C-9'/8'); 26.24, 26.50 (C-6,7); 26.89 (C-3'); 29.41 (C-9'/8'); 31.28 (C-5'); 34.47 (C-4'); 39.18 (C-7); 41.08 (C-6'); 49.79 (C-2'); 52.13, 56.76 (C-OMe); 77.67 (C-1'); 79.75 (C-OH); 84.70 (C-5); 89.86 (C-4); 96.21 (C-2); 124.90, 124.93, 126.76, 128.05, 128.12, 128.51, 137.58 (C-Ph); 149.58 (C-8); (CO₂ nicht angezeigt). — de > 95%.

Bestrahlung von Phenylglyoxylsäure-{(+)-1S,2S,3S,5R}-isopinocampyl}ester mit 35

3,3-Dimethyl-endo-7-phenyl-4,6-dioxa-2-azabicyclo[3.2.0]heptan-4,7-dicarbonensäure-{7-[(1S,2S,3S,5R)-isopinocampyl]-4-methyl}diester (32): Ausb. 2.4 g (55%), Öl. (Aus dem Rohgemisch nach Kieselgelfiltration). — ¹³C-NMR (75 MHz): δ = 20.51 (20.44) (C-8'); 23.72 (C-10'/9'); 26.12 (C-10/11); 27.36 (C-9'/10'); 27.49 (C-11/10); 33.21 (C-7); 35.55 (35.34) (C-4'); 38.16 (C-6'); 41.02 (C-2'); 43.66 (43.88) (C-1'/5'); 47.36 (C-5'/1'); 52.00 (C-OMe); 65.94 (65.88)

(C-1); 75.93 (75.97) (C-3'); 86.21 (87.07) (C-7); 100.49 (C-3); 101.84 (101.86) (C-5); 126.31, 127.62, 128.37, 134.69 (134.73) (C-Ph); 151.82 (C-8); 170.94 (170.90) (C-12). — de > 10%.

Durch Ringöffnung erhält man: 2-Hydroxy-2-[5-methoxy-3-(methoxycarbonyl)-2,2-dimethyl-4-oxazolidinyl]-2-phenylethylsäure-[(1*S*,2*S*,3*S*,5*R*)-isopinocampyl]ester (**33**): Ausb. 1.94 g (41%), Isolierung durch Kristallisation aus MeOH möglich, Schmp. 129°C. — ¹³C-NMR (75 MHz): δ = 20.53 (20.45) (C-8'); 23.80 (C-9'/10'); 26.3 (breit), 27.23 (C-6,7); 27.34 (C-10'/9'); 33.37 (33.51) (C-7'); 35.41 (35.32) (C-4'); 38.27 (38.24) (C-6'); 41.11 (C-2'); 43.41 (43.68) (C-1'/5'); 47.42 (C-5'/1'); 51.4 (breit), 54.17 (54.09) (C-OMe); 69.3 (breit, C-4); 77.16 (C-3'); 79.05 (79.15) (C-OH); 97.98 (97.92) (C-2); 103.89 (103.78) (C-5); 125.82 (125.91), 127.82 (127.79), 127.95 (127.92), 139.42 (139.35) (C-Ph); 153.4 (breit, C-8); 172.89 (172.92) (CO₂). — de = 12%.

2-Hydroxy-2-[4-methoxy-3-(methoxycarbonyl)-2,2-dimethyl-5-oxazolidinyl]-2-phenylethylsäure-[(1*S*,2*S*,3*S*,5*R*)-isopinocampyl]ester (**34**): Ausb. 0.91 g (19%), Öl. — ¹³C-NMR (75 MHz): δ = 20.44 (20.41) (C-8'); 23.75 (C-9'/10'); 26.6, 27.1 (breit) (C-6,7); 27.30 (27.26) (C-10'/9'); 33.23 (33.16) (C-7'); 35.31 (C-4'); 38.18 (38.10) (C-6'); 41.06 (40.94) (C-2'); 43.48 (43.44) (C-1'/5'); 47.36 (47.30) (C-5'/1'); 52.15, 56.6 (breit, C-OMe); 77.32 (C-3'); 78.96 (78.92) (C-OH); 86.1 (breit, C-5); 89.8 (breit, C-4); 96.5 (breit, C-2); 125.39, 126.16 (126.22), 128.14 (128.18), 138.67 (138.57) (C-Ph); 153 (breit, C-8); 172.41 (172.34) (CO₂). — de = 9%.

Bestrahlung von Brenztraubensäure-methylester und 2

4-Acetyl-3,3-dimethyl-endo-7-methyl-2,6-dioxa-4-azabicyclo[3.2.0]heptan-7-carbonsäure-methylester (**17**): Ausb. 0.1 g (4%), Öl. — ¹³C-NMR (20 MHz): δ = 17.71 (CH₃); 23.79 (C-9); 26.49, 27.33 (C-10,11); 52.74 (C-OMe); 79.63 (C-1); 83.81 (C-7); 87.88 (C-5); 101.19 (C-3); 168.06 (C-8); 172.68 (C-12).

2-Acetyl-3,3-dimethyl-endo-7-methyl-4,6-dioxa-2-azabicyclo[3.2.0]heptan-7-carbonsäure-methylester (**15**): Ausb. 0.27 g (11%), Öl. — ¹³C-NMR (20 MHz) (*syn/anti*-Isomerie am Stickstoff): δ = 18.25 (CH₃); 23.95 (C-9); 26.24, 27.38 (C-10,11); 53.04 (C-OMe); 66.04 (C-1); 81.99 (C-7); 101.57 (C-3); 101.68 (C-5); 168.00 (C-8); 173.00 (C-12).

Durch Ringöffnung erhält man: 2-(3-Acetyl-5-methoxy-2,2-dimethyl-4-oxazolidinyl)-2-hydroxypropionsäure-methylester (**16**): Ausb. 0.25 g (9%), Öl. — ¹³C-NMR (20 MHz): δ = 22.81, 23.76, 24.82, 27.13, 28.25, 29.69 (C-Me); 53.34 (*52.90) (C-OMe); 54.32 (*54.55) (C-OMe); 72.01 (*71.00) (C-4); 75.34 (*75.88) (C-O); 98.32 (*96.11) (C-2); 102.27 (C-5); 170.89 (*170.44) (C-8); 174.98 (CO₂); **syn/anti* = 1/2.

2-(3-Acetyl-4-methoxy-2,2-dimethyl-5-oxazolidinyl)-2-hydroxypropionsäure-methylester (**18**): Ausb. 0.95 g (35%), Öl. — ¹³C-NMR (20 MHz): δ = 21.85 (C-CH₃); 23.28 (C-9); 26.31, 26.88 (C-6,7); 52.91 (C-OMe); 54.22 (C-OMe); 75.51 (C-OH); 84.84 (C-5); 89.92 (C-4); 97.79 (C-2); 169.08 (C-8); 174.89 (CO₂).

Bestrahlung von Brenztraubensäure(-)-menthylester und 2

Die Trennung der beiden Regioisomere war nicht möglich. — 4-Acetyl-3,3-dimethyl-7-endo-methyl-2,6-dioxa-4-azabicyclo[3.2.0]heptan-7-carbonsäure-[(1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl]ester und 2-Acetyl-3,3-dimethyl-7-endo-methyl-4,6-dioxa-2-azabicyclo[3.2.0]heptan-7-carbonsäure-[(1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl]ester: Ausb. 1.8 g (51%), Öl. — ¹³C-NMR (20 MHz): δ = 16.16, 16.21, 16.29, 17.71, 18.34, 20.79, 22.00, 23.33, 23.45, 23.92, 26.33, 26.50, 27.49, 31.46, 34.19, 40.76, 47.07 (C-8', C-9', C-10', C-3', C-7', C-5', C-4', C-6', C-2', C-9, C-10, C-11, C-CH₃); 66.34 (C-1(A)); 75.95, 76.26 (C-1'); 79.84 (C-1(B)); 82.10 (C-7(A));

84.01 (C-7(B)); 87.76 (87.88) (C-5(B)); 101.37, 101.68 (C-3(A)) (C-3(B)) (C-5(A)); 167.78, 168.01 (C-8); 171.89, 172.24 (C-12).

Durch Ringöffnung erhält man: 2-(3-Acetyl-5-methoxy-2,2-dimethyl-4-oxazolidinyl)-2-hydroxypropionsäure-[(1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl]ester (**19**): Ausb. 0.73 g (18%), Öl. — ¹³C-NMR (20 MHz): δ = 15.72 (15.89) (C-8'); 20.93 (C-9'), 21.99 (C-10'); 22.78 (22.92) (C-3'); 23.09 (C-9), 24.20, 24.31, 25.65, 26.17, 26.17, 26.82, 26.87, 27.37 (C-6, C-7, C-CH₃, C-7'); 31.46 (C-5'); 34.11 (C-4'); 40.51 (40.37) (C-6'); 46.86 (46.71) (C-2'); 54.17 (C-OMe); 70.46 (68.47), 71.38 (*68.18) (C-4); 75.76 (75.31) (C-OH); 77.31 (76.59) (C-1'); 98.72 (*96.26) (C-2); 102.33 (C-5); 169.90 (*170.33) (C-8); 174.49 (*174.71) (CO₂); **syn/anti* = 1.00/0.85. — de = 40%.

2-(3-Acetyl-4-methoxy-2,2-dimethyl-5-oxazolidinyl)-2-hydroxypropionsäure-[(1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl]ester (**20**): Ausb. 1.08 g (27%), Öl. — ¹³C-NMR (20 MHz): δ = 15.77 (15.96) (C-8'); 20.88 (21.17) (C-9'); 21.98 (C-10'); 22.93 (C-3'); 23.34 (C-9); 25.59 (26.13) (C-7); 26.72, 26.92 (C-6,7); 31.43 (C-5'); 34.12 (C-4'); 40.60 (40.72) (C-6'); 46.92 (46.72) (C-2'); 53.72 (C-OMe); 75.10 (75.29) (C-OH); 76.77 (C-1'); 84.61 (C-5); 89.56, (89.67) (C-4); 97.64 (C-2); 168.99 (168.83) (C-8); 174.67 (174.30) (CO₂). — de = 57%.

Bestrahlung von Brenztraubensäure-(-)-8-phenylmenthyl]ester und 2

Die gebildeten Oxetane ließen sich ungeöffnet weder durch HPLC-Trennung isolieren, noch auf spektroskopischem Wege ausreichend charakterisieren. Bei der Ringöffnung unter Standardbedingungen wurde lediglich das Oxetan 2-Acetyl-3,3,7-trimethyl-2,6-dioxa-4-azabicyclo[3.2.0]heptan-7-carbonsäure-[(1*R*,2*S*,5*R*)-5-methyl-2-(1-methyl-1-phenylethyl)cyclohexyl]ester geöffnet zu **22**, auch bei längeren Reaktionszeiten blieb **21** ungeöffnet.

2-Acetyl-3,3-dimethyl-endo-7-methyl-4,6-dioxa-2-azabicyclo[3.2.0]heptan-7-carbonsäure-[(1*R*,2*S*,5*R*)-5-methyl-2-(1-methyl-1-phenylethyl)cyclohexyl]ester (**21**): Ausb. 0.58 g (13%), Öl. — ¹³C-NMR (75 MHz): δ = 18.28 (C-13); 21.73 (C-10'); 23.97 (C-9); 25.7 (breit, C-8'/9'); 26.17 (C-10/11); 26.76 (C-3'); 27.47 (C-9'/8'); 28.3 (breit, C-8'/9'); 31.31 (31.35) (C-5'); 34.33 (C-4'); 39.92 (39.98) (C-7'); 41.84 (41.76) (C-6'); 49.82 (49.63) (C-2'); 65.09 (65.69) (C-1); 76.63 (C-1'); 81.54 (81.95) (C-7); 101.49 (C-3); 101.64 (101.68) (C-5); 125.33, 125.47, 128.32, 151.55 (150.98) (C-Ph); 167.84 (C-8); 171.92 (C-12). — de = 67%.

2-(3-Acetyl-4-methoxy-2,2-dimethyl-5-oxazolidinyl)-2-hydroxypropionsäure-[(1*R*,2*S*,5*R*)-5-methyl-2-(1-methyl-1-phenylethyl)cyclohexyl]ester (**22**): Ausb. 1.1 g (24%), Öl. — ¹³C-NMR (75 MHz): δ = 21.31 (C-CH₃); 21.71 (C-10'); 23.35 (C-9); 24.11 (C-8'/9'); 25.2, 25.9 (breit, C-6,7); 26.67 (C-3'); 28.4 (breit, C-8',9'); 31.28 (C-5'); 34.41 (C-4'); 39.69 (39.88) (C-7'); 41.42 (41.48) (C-6'); 49.68 (49.88) (C-2'); 53.87 (53.82) (C-OMe); 75.29 (C-OH); 77.30 (C-1'); 84.39 (84.43) (C-5); 89.5 (89.3) (breit, C-4); 97.5 (breit, C-2); 125.33, 125.48, 128.30, 151.55 (150.9) (C-Ph); 168.94 (C-8); 172.79 (171.89) (CO₂). — de = 77%.

CAS-Registry-Nummern

1 (R = R* = Me): 600-22-6 / 1 (R = Me, R* = (-)-Men): 951-98-4 / 1 (R = Me, R* = (-)-PhMen): 88292-41-5 / 1 (R = Ph, R* = IPi): 113649-01-7 / 1 (R = Ph, R* = Me): 15206-55-0 / 1 (R = Ph, R* = (-)-Men): 20229-41-8 / 1 (R = Ph, R* = (-)-PhMen): 88002-15-7 / 2: 107557-35-7 / 3: 113648-81-0 / 4: 113648-83-2 / 5: 113648-82-1 / 6: 113648-84-3 / 7: 113648-88-7 / 7 (Isomer): 113724-21-3 / 8: 113648-89-8 / 8 (Isomer): 113724-22-4 / 9: 113668-35-2 / 9 (Isomer): 113724-74-6 / 10: 113648-90-1 / 10 (Isomer): 113724-23-5 / 11: 113648-94-5 / 12: 113648-96-7 / 13: 113648-95-6 / 14: 113648-97-8 / 15: 113649-06-2 / 16: 113649-07-3 / 17: 113649-05-1 / 18: 113668-21-6 / 19: 113649-10-8 / 19 (Vorläufer): 113649-08-4 / 19 (Isomer): 113724-31-5 / 19 (Isomer-Vorläufer): 113724-

29-1 / 20: 113724-73-5 / 20 (Vorläufer): 113649-09-5 / 20 (Isomer): 113649-13-1 / 20 (Isomer-Vorläufer): 113724-30-4 / 21: 113649-11-9 / 21 (Isomer): 113724-32-6 / 22: 113649-12-0 / 22 (Vorläufer): 113649-14-2 / 22 (Isomer): 113724-34-8 / 22 (Isomer-Vorläufer): 113724-33-7 / 23: 113648-85-4 / 24: 113648-86-5 / 25: 113648-87-6 / 26: 113648-91-2 / 26 (Isomer): 113724-24-6 / 27: 113648-92-3 / 27 (Isomer): 113724-20-2 / 28: 113648-93-4 / 28 (Isomer): 113724-25-7 / 29: 113648-98-9 / 30: 113648-99-0 / 31: 113649-00-6 / 32: 113649-02-8 / 32 (Isomer): 113724-26-8 / 33: 113649-03-9 / 33 (Isomer): 113724-27-9 / 34: 113649-04-0 / 34 (Isomer): 113724-28-0 / 35: 113648-80-9

¹⁾ VII. Mitteilung: H. Herzog, H. Koch, H.-D. Scharf, J. Runsink, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1737.

²⁾ A. Nehrings, H.-D. Scharf, J. Runsink, *Angew. Chem.* **97** (1985) 882; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 877.

³⁾ M. Weuthen, H.-D. Scharf, J. Runsink, *Chem. Ber.* **120** (1987) 1023.

⁴⁾ S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 660; S. H. Schroeter, *J. Org. Chem.* **34** (1969) 1188.

⁵⁾ D. Seebach, E. Juaristi, D. D. Miller, C. Schickli, T. Weber, *Helv. Chim. Acta* **70** (1987) 237.

⁶⁾ J. Runsink, H. Koch, A. Nehrings, H.-D. Scharf, E. Nowack, T. Hahn, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1988**, 49.

⁷⁾ St. Freilich, K.-S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1985) 3819; J. Mattay, J. Gersdorf, K. Buchkremer, *Chem. Ber.* **120** (1987) 307; H. Koch, *Dissertation*, Techn. Hochschule, Aachen 1984. H. Koch, H.-D. Scharf, J. Runsink, H. Leismann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 1485.

⁸⁾ J. K. Whitesell, A. Bhattacharya, C. M. Buchanan, H. H. Chen, D. Deyo, D. James, C.-L. Liu, M. A. Minton, *Tetrahedron* **42** (1986) 2993, und dort zitierte Literatur.

⁹⁾ J. M. Ohrt, R. Parthasarathy, *J. Cryst. Mol. Structure* **5** (1975) 359.

[280/87]