

## 290. Photocyclisierung von 1-[3-(Chloroacetylamino)propyl]-3-methyl-indol

12. Mitteilung über synthetische Indol-Verbindungen<sup>1)</sup>

von **Othmar Schindler** †, **Peter Niklaus**\*, **Urs Stauss** und **Hans Peter Härter**

Forschungsinstitut *Wander* A.G., 3001 Bern; \* *Sandoz AG.*, Pharma-Departement,  
Chemische Forschung, 4002 Basel

(1. X. 76)

### **Photochemical cyclization of 1-[3-(chloroacetylamino)propyl]-3-methyl-indole.** –

*Summary.* Photochemical cyclization of 1-[3-(chloroacetylamino)propyl]-3-methyl-indole involving loss of HCl leads to the three isomers **2**, **3** and **4**, the structures of which have been determined by physical and chemical methods.

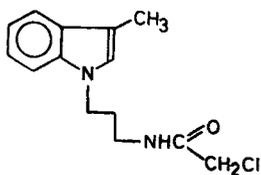
*Yonemitsu et al.* haben in einer Reihe von Arbeiten über photochemisch ausgelöste Ringschlüsse an N-Chloroacetyl-Derivaten von Aminen berichtet [1]. Als Ausgangsmaterialien dienten im Phenylkern substituierte  $\beta$ -Phenäthylamine (Tyramin, Dopamin, Normescalin, Mescaline) sowie Tryptophan und Tryptamin. Die analoge Reaktion an Isotryptamin haben *Bhandari et al.* [2] sowie *Naruto & Yonemitsu* beschrieben, welche alle 7 isomeren Aminoäthyl-indole einsetzten [3]. *Ong & May* [4] untersuchten die gleiche Reaktionsfolge an einem substituierten 3-Phenyl-propylamin. Als Hauptprodukte der Photolyse lieferten alle in den oben erwähnten Arbeiten genannten Chloracetamide unter Eliminierung von HCl kondensierte Azepinone bzw. Azocinone.

Im folgenden wird über den Verlauf der photochemischen Reaktion von **1** berichtet. Durch Bestrahlung mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner im Quarzgefäß unter Wasserkühlung war nach *ca.* 40 Std. das Ausgangsmaterial im Dünnschichtchromatogramm nur noch in Spuren nachweisbar. An dessen Stelle waren zwei chromatographisch unterscheidbare Komponenten entstanden. Bei der präparativen Trennung jedoch erwies sich die kürzer laufende Komponente als ein Gemisch zweier Substanzen, deren Differenzierung im Dünnschichtchromatogramm nicht möglich war. Die präparative Trennung der neutralen Bestrahlungsprodukte erfolgte durch Chromatographie an Kieselgel. Mit Chloroform/Methanol 96:4 wurden die Produkte in der Reihenfolge **2**, **3**, **4** eluiert, wobei die Trennung von **3** und **4** sehr unvollständig verlief. Die drei kristallisierten Verbindungen waren isomer; die Summenformel entsprach der Eliminierung von 1 mol HCl aus **1**.

**Konstitution und Konformation von 2.** – Die Struktur der bei der präparativen Chromatographie als erste eluierten Komponente liess sich aus den spektroskopischen Daten ableiten. Aus der Lage der Carbonylabsorptionsbande im IR.-Spektrum bei  $1690\text{ cm}^{-1}$  und dem Fehlen jeglicher Absorption zwischen  $3000\text{--}3400\text{ cm}^{-1}$  wurde das Vorliegen eines tertiären Carbonsäureamids abgeleitet. Das UV.-Spektrum

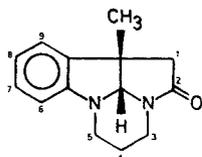
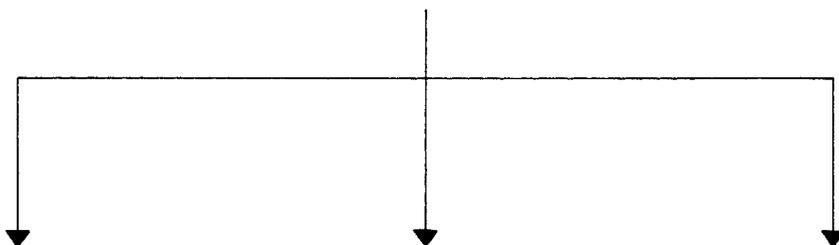
<sup>1)</sup> 11. Mitt.: *F. Troxler*, *Helv.* **56**, 374 (1973).

Schema 1



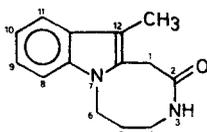
1

Smp. 61–63°



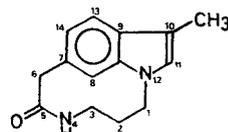
2

Smp. 147–151°



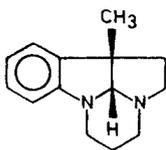
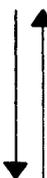
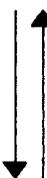
3

Smp. 220–222°



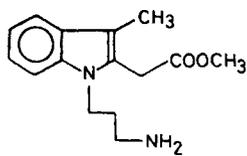
4

Smp. 192–195°  
(178–180°)



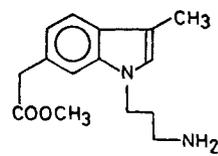
5

Hydrochlorid,  
Smp. 213–216°



6

Hydrochlorid,  
Smp. 165–170°



7

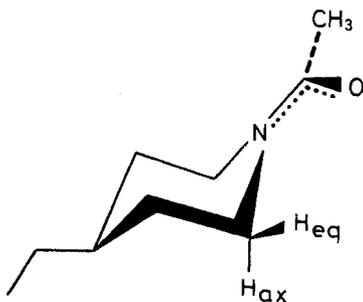
Hydrochlorid,  
Smp. 198–200°

zeigte Absorptionsmaxima bei 246 nm ( $\epsilon = 9100$ ) und 296 nm ( $\epsilon = 2580$ ), womit eine Indolstruktur ausgeschlossen wurde. (**1** zeigt das charakteristische Indolspektrum mit Absorptionen bei 227 nm mit  $\epsilon = 31500$  und 291 nm mit  $\epsilon = 5300$ ). Anstelle des Methylsignals der Skatolderivate zwischen 2,0 und 2,3 ppm erschien im Protonenresonanz-Spektrum das Singulett einer Methylgruppe bei 1,3 ppm<sup>2)</sup>. Ein einzelnes Proton absorbierte als Singulett bei 4,8 ppm. Signale von vier aromatischen Protonen im Bereiche von 6,5 bis 7,5 ppm belegten, dass der Phenylkern unverändert war, was das IR.-Spektrum durch die für 1,2-disubstituierte Phenyllderivate charakteristische Absorptionsbande bei  $770\text{ cm}^{-1}$  bestätigte. Doppelresonanzexperimente zeigten, dass eine N-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-N Teilstruktur vorlag. Das Signal der Methylenprotonen aus dem Essigsäureteil von **1** erschien als Singulett bei 2,6 ppm; das C-Atom, an welchem die «Substitution» durch den Chloracetylrest stattgefunden hatte, ist demnach quaternär. Damit ist die Konstitution von **2** festgelegt.

Die *trans*-Verknüpfung zwischen Fünfringen ist sterisch sehr ungünstig. Die bei *trans*-Verknüpfung zwischen Methyl- und Methinprotonen zu erwartende Weitbereichkopplung liess sich nicht nachweisen. Die Spinaufspaltungen der Protonen in 3- und 5-Stellung waren gleich wie jene der  $\alpha$ -Aminoprotonen von 1-Acetyl-4-äthylpiperidin. Dessen Sechsring hat Sesselkonformation. Aus der Gleichheit der Kopplungen darf man schliessen, dass auch der 1,3-Diazinring als Sessel vorliegt.

Wegen der partiellen Doppelbindungsnatur der Amidbindung sind die Protonen von 1-Acetyl-4-äthylpiperidin vor und hinter der Abbildungsebene (*Schema 2*) magnetisch verschieden.

*Schema 2*



Der Unterschied der chemischen Verschiebung zwischen H<sub>eq</sub> und H<sub>ax</sub> ist aussergewöhnlich gross. H<sub>eq</sub> liegt in der Ebene des C=O nahe beim Sauerstoffatom und wird dadurch entschirmt ( $\delta = 4,6$  ppm). H<sub>ax</sub> absorbiert bei 2,5 ppm. Die entsprechenden hinter der Abbildungsebene liegenden Protonen haben «normale» chemische Verschiebungen: H<sub>ax</sub> 3,0 ppm, H<sub>eq</sub> 3,75 ppm<sup>3)</sup>.

2) In Physostigmin (Spektrum No. 319 im NMR Spectra Catalog, Bd. I und II, Varian Assoc. 1962 und 1963) liegt das entsprechende Signal bei 1,42 ppm.

3) Die Rotation um die Amidbindung ist bei Raumtemperatur keineswegs blockiert. Sie erfolgt aber als rasches Umklappen, so dass die Übergangszustände im NMR.-Spektrum nicht in

Im Spektrum von **2** fanden sich nun die entsprechenden chemischen Verschiebungen der  $\alpha$ -Amino-Protonen. Zum Signal eines äquatorialen Protons bei 4,1 ppm gehörte das Signal des (axialen) geminalen Partners bei 2,9 ppm. Zwischen diesen Signalen lagen die Absorptionen der zweiten N-CH<sub>2</sub>-Gruppe: H<sub>eq</sub> bei 3,8 und H<sub>ax</sub> bei 3,4 ppm. Betrachtung des Molekelmodells zeigt, dass damit die Konformation bestimmt ist. Die Fünfringe sind *cis*-verknüpft, der Diazinring hat Sessel-Konformation und das Methinproton steht in diesem Ring axial. Das äquatoriale Proton an C(3) liegt in der C=O Ebene und ist dadurch entschirmt. Der Unterschied der chemischen Verschiebung der Protonen an C(5) ist weniger gross als bei den meisten N-Methylpiperidinen, weil das benachbarte freie Elektronenpaar nicht antiperiplanar, sondern synclinal zum axialen Proton an C(5) steht. Dadurch wird dieses Proton entschirmt. **2** liess sich mit LiAlH<sub>4</sub> zu **5** reduzieren.

**Konstitution von 3.** – **3** hat das Indol-Gerüst; es zeigte im UV.-Spektrum die dafür typischen Absorptionen bei 229 nm ( $\epsilon = 30900$ ) und 288 nm ( $\epsilon = 6450$ ). Die Säureamidgruppe war aus dem IR.-Spektrum zu erkennen: Carbonyl-Absorption bei 1665 cm<sup>-1</sup>, NH-Absorptionen bei 3030 und 3180 cm<sup>-1</sup>. Das NMR.-Spektrum lieferte folgende Informationen: NH-Absorption bei 6,3 ppm (*s*, *br.*), Methylgruppe an C(12) bei 2,3 ppm (*s*), vier aromatische Protonen zwischen 7,0 bis 7,5 ppm (komplex). Hingegen fehlte das in **1** und **4** leicht erkennbare Signal bei 6,8 ppm für das Proton an C(2) im Indolkern. Die Methylengruppen C(4) bis C(6) waren als wenig strukturierte Signale bei 2,9, 1,7 und 4,3 ppm zu erkennen. Das Singulett der Methylengruppe C(1) fand sich bei 3,9 ppm. Mit diesen spektroskopisch nachgewiesenen Strukturelementen ist die Konstitution von **3** festgelegt.

Die Lactamfunktion des 8-gliedrigen Ringes liess sich mit methanolischer Salzsäure zum Amino-Carbonsäuremethylester **6** öffnen, dessen Hydrochlorid kristallisiert werden konnte. **6** zeigte im IR.-Spektrum eine Ester-Carbonylbande bei 1726 cm<sup>-1</sup>. In kochendem Xylol liess sich die Base von **6** wieder zum Lactam **3** dehydrieren; die saure Methanolyse war somit ohne Umlagerung erfolgt.

**Konstitution von 4.** – Zwei Absorptionsbanden im UV.-Spektrum bei 230 nm ( $\epsilon = 26100$ ) und 292–294 nm ( $\epsilon = 6000$ ) belegten das unveränderte Vorliegen des Indolgerüsts. Das IR.-Spektrum zeigte die Absorptionen eines Säureamides als intensive CO-Bande bei 1655 cm<sup>-1</sup> und zwei NH-Banden bei 3040 cm<sup>-1</sup> und 3180 cm<sup>-1</sup>. Das Amid liess sich im NMR.-Spektrum durch ein Signal bei 6,65 ppm (NH) bestätigen. Des weiteren zeigte das NMR.-Spektrum an aliphatischen Protonen die CH<sub>3</sub>-Gruppe des Skatolrestes als Singulett bei 2,3 ppm sowie die CH<sub>2</sub>-Gruppe an C(2) bei 1,8 ppm. Die drei restlichen CH<sub>2</sub>-Gruppen an C(1), C(3) und C(6) absorbierten als wenig strukturierte Signale bei 3,1 (2 Protonen) und 4,4 ppm (4 Protonen).

Für die Abklärung der Konstitution blieb festzulegen, an welcher Stelle der Ringschluss erfolgt war. Ein Singulett bei 6,73 ppm, Signal des Protons an C(11), bewies, dass diese Stellung unsubstituiert war. Zwischen *ca.* 7,0–7,5 ppm absorbierten erwartungsgemäss nur noch drei aromatische Protonen als *ABX*-System. Dieses vereinfachte sich nach Zusatz von Europium-Verschiebungsreagens zum für 1,2,4-trisubstituierte Phenyle typischen Signalmuster. Da aus sterischen Gründen Substitution an C(14) nicht in Frage kommt, war damit die Konstitution **4** festgelegt.

Mit methanolischer Salzsäure liess sich in der Siedehitze die Lactam-Gruppierung zum Amino-Carbonsäuremethylester **7** öffnen. **7** wurde als HCl-Salz kristallisiert erhalten, als solches analysiert und spektroskopisch untersucht. Im IR.-Spektrum war an Stelle der Säureamid-Carbonylfunktion des Ausgangsmaterials **4** die Carbonylfunktion eines Esters bei  $1725\text{ cm}^{-1}$  getreten. Das NMR.-Spektrum (in DMSO, 100 MHz) erlaubte folgende Zuordnung der Protonen: 3,6 ppm,  $\text{OCH}_3$  (*s*); 4,0 ppm,  $\text{CH}_2$  aus Essigsäuremethylester-Funktion (*s*); 2,2 ppm, Methylgruppe an C(3) des Indolkernes (*s*). Die Signale der  $\gamma$ -Aminopropyl-Seitenkette waren: 4,3 ppm,  $\alpha$ -Methylen-Gruppe (*t*); 2,0 ppm,  $\beta$ -Methylen-Gruppe (*m*); 2,7 ppm,  $\gamma$ -Methylen-Gruppe (*t*). Im Bereich der Aromate fand sich: 7,1 ppm, Indol-2-Proton (*s*); 6,9 bis 7,5 ppm, *ABX*-System dreier Phenylprotonen.

In siedendem Xylol wurde aus dem Aminocarbonsäureester **7** das Lactam **4** zurückerhalten; dieses erleidet somit bei der sauren Methanolyse keine Veränderung des Kohlenstoffgerüsts.

### Experimenteller Teil

*Allgemeines.* – *Schmelzpunkte:* Mit einer Apparatur nach *Kofler* bestimmt, Werte nicht korrigiert. *Chromatographie:* DC.-Fertigplatten «Antec», Kieselgel F 254 (0,5 mm); Fließmittel Chloroform/Cyclohexan/Diäthylamin 5:4:1. Die präparative Trennung wurde an einer 4stufigen Säule von 185 cm Länge und 6 cm, 5 cm, 4 cm und 2,5 cm Stufendurchmesser vorgenommen. *Mikroanalysen:* Alle Verbindungen wurden auf die angegebenen Elemente analysiert. Fehlergrenze  $\pm 0,2\%$  für C, H, Cl, N und  $\pm 0,5\%$  für O. *NMR.-Spektren:* Wenn nicht besonders vermerkt, wurde  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel verwendet. *s* = Singulett, *t* = Triplett, *m* = Multiplett.

*1-(3-Aminopropyl)-3-methylindol.* 34,2 g 1-(2-Cyanoäthyl)-3-methylindol [5] wurden in 800 ml Äthanol gelöst, mit 400 ml 15proz.  $\text{NH}_3$ -Lösung in Methanol versetzt und mit ca. 10 g R-Nickel (puriss. *Fluka*) bei  $50^\circ/90$  atü  $\text{H}_2$  während 14 Std. hydriert. Der Katalysator wurde abgenutzt und das Filtrat i. V. eingedampft. Der Rückstand (33,6 g; Sdp.  $117\text{--}118^\circ/0,3$  Torr) wurde in das Hydrochlorid übergeführt (32,9 g; Smp.  $185\text{--}191^\circ$ ). Aus Äthanol/Äther erhielt man Kristalle vom Smp.  $191\text{--}194^\circ$ .  $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{ClN}_2$ : C, H, Cl, N.

*1-[3-(Chloracetylamino)propyl]-3-methylindol (1).* In eine 700-ml-Rührapparatur wurden zu einer siedenden Mischung von 20 g gegläutem Kaliumcarbonat, 13,6 g 1-(3-Amino-propyl)-3-methylindol und 250 ml Benzol unter Rühren 16,1 g Chloracetylchlorid in 50 ml Benzol innerhalb von 30 Min. getropft. Anschliessend kochte man während 2 Std. unter Rühren weiter. Nach dem Abkühlen wurde abgessogen, mit Äther verdünnt und 4mal mit Wasser, 2mal mit 2N HCl, 2mal mit Wasser und 2mal mit Sole gewaschen. Die wässrigen Lösungen wurden mit Äther nachextrahiert, die organischen Phasen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und das Lösungsmittel i. V. abgedampft. Der Rückstand, 23 g, kristallisierte aus Aceton/Hexan in verfilzten Nadeln; Smp.  $61\text{--}63^\circ$ .  $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}$ : C, H, Cl, N, O.

*Pikrat:* Aus Aceton/Äther rotviolette Prismen, Smp.  $91\text{--}92^\circ$ .  $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{ClN}_5\text{O}_8$ : C, H, Cl, N, O.

*Bestrahlung von 1-[3-(Chloracetylamino)propyl]-3-methylindol (1) und Auftrennung der Produkte.* 24,7 g **1** wurden in 1,5 l Methanol gelöst, mit 500 ml Wasser verdünnt und in  $\text{N}_2$ -Atmosphäre während 62 Std. mit einem Quecksilber-Hochdruckbrenner *Q 87* unter Wasserkühlung bestrahlt. Die braun gefärbte Lösung wurde i. V. von Methanol befreit und die von braunen Flocken durchsetzte Lösung 2mal mit je 2 l Chloroform/Äther ausgeschüttelt. Die je 3mal mit Wasser, 10proz.  $\text{KHCO}_3$ -Lösung, Wasser und Sole gewaschenen Auszüge wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und eingedampft; Rückstand 19,6 g braunes Harz. Dieses wurde in ca. 100 ml Chloroform/Methanol 94:6 auf die mit 1,2 kg Kieselgel 60 *Merck* beschickte Stufensäule gebracht. Zur Eluierung diente Chloroform/Methanol 94:6; Tropfgeschwindigkeit 20 ml/12 Min. Nach Abtrennung von ca. 2 l Vorlauf (ohne Rückstand) wurden mit dem Fraktionensammler Fraktionen zu 20 ml aufgefangen (siehe Tabelle).

Die Mutterlaugen der Fraktionen 24–28, die Fraktionen 29–59 sowie 2,1 g analoges Material aus einer hier nicht beschriebenen Chromatographie (total 5,67 g) wurden in derselben Säule an 1,2 kg Kieselgel 60 *Merck* mit Chloroform/Methanol 98:2 chromatographiert; Tropfgeschwindigkeit 20 ml/7 Min. (siehe Tabelle 2).

*Beschreibung der isolierten Bestrahlungsprodukte 2, 3 und 4.* – *9b-Methyl-4,5,9b,9c-tetrahydro-1H,3H-2a,5a-diaza-cyclopenta[jk]fluoren-2-on (2)*. Die Kristalle der Fraktionen 15–20 (Tabelle 1) wurden aus Aceton/Hexan umkristallisiert; farblose Drusen von 3kantigen Klötzen, Smp. 147 bis 151°. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O: C, H, N.

*12-Methyl-3,4,5,6-tetrahydro-[1,5]diazocino[1,2-a]indol-2(1H)-on (3)*. Aus Chloroform/Äther farblose verfilzte Nadeln, Smp. 220–222° (Umwandlung zu flachen Spiessen ab 195°). C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O: C, H, N, O.

*7,9-Ätheno-1,2,3,4-tetrahydro-pyrrolo[1,2-e][1,5]diazecin-5(6H)-on (4)*. Die aus den Fraktionen 84–85 (Tabelle 2) erhaltenen Kristalle wurden aus Chloroform/Äther umkristallisiert, Smp. 192–195<sup>4)</sup>. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O: C, H, N, O.

Tabelle 1. *Chromatographie des Rohproduktes*

Frakt.-Nr.	mg Rückstand	Kristalle		Zuordnung
		mg	Smp.	
1– 13	6543	5990	63– 64°	<b>1</b>
14	434		amorph	Gemisch
15– 20	2922	1110	145–150°	<b>2</b>
21	577		amorph	
22– 23	1151	207	218–220°	<b>3</b>
24– 28	2117	992	192–196°	Gemisch
29– 59	2410		amorph	
60–130	1210		amorph	

Tabelle 2. *Chromatographie von 5,67 g Misch-Fractionen, enthaltend 3 und 4*

Frakt.-Nr.	mg Rückstand	Kristalle		Zuordnung
		mg	Smp.	
1– 32	leer			
33– 34	123		amorph	
35– 46	1466	1012	222–224°	<b>3</b>
47– 81	2905	2245	190–193°	Gemisch <b>3+4</b>
82– 83	215	184	188–192°	<b>4</b>
84– 85	111	74	194–196°	<b>4</b>
86– 95	301	219	187–190°	<b>4</b>
96–210	160		amorph	

*Reduktion von 2 mit LiAlH<sub>4</sub> zu 9b-Methyl-4,5,9b,9c-tetrahydro-1H,3H-2a,5a-diaza-cyclopenta[jk]fluoren (5)*. 40 mg **2** wurden in 5 ml abs. THF gelöst, mit 30 mg LiAlH<sub>4</sub> versetzt und unter Rückfluss und Feuchtigkeitsausschluss während 18 Std. gekocht. Nach dem Abkühlen versetzte man die Lösung mit Eis und verdünnte mit ca. 5 ml 2N HCl. Die wässrige Lösung wurde 2mal mit Chloroform/Äther ausgeschüttelt und die organischen Phasen 3mal mit 2N HCl, dann 1mal

4) Gelegentlich wurde auch der Smp. 178–180° beobachtet.

mit Wasser und noch einmal mit 2N HCl ausgeschüttelt. Die sauren Auszüge stellte man mit konz. Ammoniaklösung alkalisch und schüttelte mit Methylenchlorid aus; man erhielt 1 mg neutrale Anteile und 33 mg Basen, die im Molekularkolben bei 110°/0,05 Torr 30 mg farbloses Öl gaben. Hydrochlorid: aus Aceton/Äther grosse Klötze, Smp. 213–216° (Umwandlung zu grossen Prismen bei 190°). C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>ClN<sub>2</sub>: C, H, Cl, N.

*Methanolyse von 3 zu [1-(3-Amino-propyl)-3-methyl-indolyl-2]essigsäuremethylester (6)*. 150 mg **3** in 15 ml 10proz. methanolischer Salzsäure wurden während 20 Std. unter Rückfluss gekocht. Der Rückstand der i. V. eingedampften Lösung wurde in basische (168 mg) und neutrale Anteile (1 mg) zerlegt. Die Basen gaben im Molekularkolben bis 120°/0,03 Torr 119 mg Destillat und von 120–145° Badtemperatur 15 mg kristallines Destillat. 31 mg des ersten Destillates wurden ins Hydrochlorid übergeführt: aus Methanol/Äther lange, dünne Blättchen, Smp. 185–188°. C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, H, Cl, N.

*Lactamisierung von 6 zu 3*. 34 mg Base **6** wurde in 2 ml abs. Xylol während 18 Std. unter Rückfluss gekocht. Die mit Äther verdünnte Lösung wurde in Basen (16 mg) und Neutrales (24 mg) getrennt. Der Neutralteil lieferte aus Aceton/Äther 9 mg farblose Nadeln, Smp. 217–219°; identisch mit **3** aus dem Bestrahlungsversuch. C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O: C, H, N.

*Methanolyse von 4 zu [1-(3-Amino-propyl)-3-methyl-indolyl-6]essigsäuremethylester (7)*. 108 mg **4** wurden in 15 ml 7,5proz. methanolischer Salzsäure unter Rückfluss während 20 Std. gekocht. Der Rückstand der i. V. eingedampften Lösung lieferte aus Methanol/Äther 83 mg Hydrochlorid, Smp. 198–200°. C<sub>15</sub>H<sub>21</sub>ClN<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: C, H, Cl, N, O.

*Lactamisierung von 7 zu 4*. Die Base aus 61 mg **7**-Chlorhydrat wurde in 5 ml Xylol während 20 Std. unter Rückfluss gekocht. Nach dem Abkühlen wurde mit Äther verdünnt und in Basen und Neutrales (39 mg) zerlegt. Der Neutralteil lieferte nach Destillation im Molekularkolben bei 140°/0,1 Torr aus Aceton/Äther/Hexan 6 mg farblose Klötze, Smp. 193–195°; identisch mit **4** aus dem Bestrahlungsversuch.

#### LITERATURVERZEICHNIS

- [1] O. Yonemitsu, Y. Okuno, Y. Kanaoka, I. L. Karle & B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. 90, 6522 (1968); M. Ohno, T. F. Spande & B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. 90, 6521 (1968); O. Yonemitsu, H. Nakai, Y. Kanaoka, I. L. Karle & B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. 91, 4591 (1969); O. Yonemitsu, P. Cerutti & B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. 88, 3941 (1966); T. Kobayashi, T. F. Spande, H. Aoyagi & B. Witkop, J. medicin. Chemistry 12, 636 (1969); O. Yonemitsu, Y. Okuno, Y. Kanaoka & B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. 92, 5686 (1970); O. Yonemitsu, B. Witkop & I. L. Karle, J. Amer. chem. Soc. 89, 1039 (1967); O. Yonemitsu, T. Tokuyama, M. Chaykovsky & B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. 90, 776 (1968); O. Yonemitsu, H. Nakai, Y. Kanaoka, I. L. Karle & B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. 92, 5691 (1970); T. Iwakuma, H. Nakai, O. Yonemitsu, D. S. Jones, I. L. Karle & B. Witkop, J. Amer. chem. Soc. 94, 5136 (1972); T. Iwakuma, O. Yonemitsu, N. Kanamaru, K. Kimura & B. Witkop, Angew. Chem. 85, 85 (1973); S. Naruto & O. Yonemitsu, Chem. pharm. Bull. 21, 629 (1973); Y. Okuno, M. Kawamori & O. Yonemitsu, Tetrahedron Letters 1973, 3009; H. Nakai, K. Hemmi, T. Iwakuma & O. Yonemitsu, Chem. pharm. Bull. 20, 998 (1972); O. Yonemitsu, H. Nakai, Y. Okuno, S. Naruto, K. Hemmi & B. Witkop, Photochemistry and Photobiol. 15, 509 (1972).
- [2] K. S. Bhandari, J. A. Enkhoorn, A. Wu & V. Snieckus, Synth. Commun. 5, 79 (1975).
- [3] S. Naruto & O. Yonemitsu, Tetrahedron Letters 1975, 3399.
- [4] H. H. Ong & E. L. May, J. org. Chemistry 38, 924 (1973).
- [5] M. Julia & J. Lenzi, Bull. Soc. chim. France 1962, 2263.