

149. Struktur und Eigenschaften von 5-*epi*-Flavoxanthin und 5-*epi*-Chrysanthemaxanthin

von Herbert Cadosch¹⁾, Ulrich Vögeli, Peter Rüedi und Conrad Hans Eugster

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich,
Rämistrasse 76, CH-8001 Zürich

Prof. P. G. Waser zum 60. Geburtstag gewidmet

(28.III.78)

Structure and properties of 5-*epi*-flavoxanthin and 5-*epi*-chrysanthemaxanthin

Summary

The absolute configurations of 5-*epi*-flavoxanthin (**6**) and 5-*epi*-chrysanthemaxanthin (**7**) prepared by acid catalysed rearrangement of semi-synthetic lutein epoxide **5** are shown to be (3*S*, 5*S*, 8*R*, 3'*R*, 6'*R*) and (3*S*, 5*S*, 8*S*, 3'*R*, 6'*R*), respectively. Contrary to published data [5] the relationship of the polyene chain and H₃C(18) on the dihydrofurane ring is *cis* for the pair of stereoisomers having a $\Delta\delta = \delta(\text{H}-\text{C}(7)) - \delta(\text{H}-\text{C}(8)) = 0,22$ ppm and $^3J = 2,0$ Hz, *i.e.* for **4** and **6**. The *trans* isomers show $\Delta\delta = 0,07$ and $^3J \approx 0$. These conclusions are in full accord with the chiroptical data.

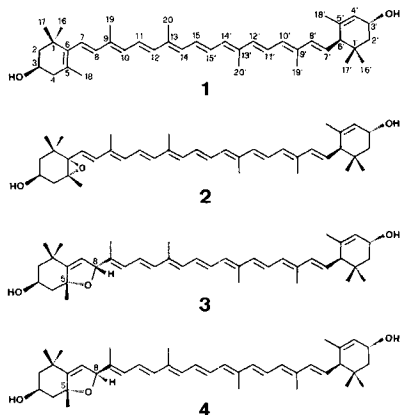
Bei ihrer Partialsynthese von «Xanthophyll-epoxid» aus Xanthophyll (= Lutein, **1**) nahmen Karrer & Jucker noch an [1], dass das von ihnen erhaltene Produkt und die daraus durch säurekatalysierte Umlagerung gewonnenen furanoiden Epoxide mit den natürlich vorkommenden Verbindungen Xanthophyll-epoxid (**2**), Flavoxanthin (**3**) und Chrysanthemaxanthin (**4**) identisch seien. Untersuchungen in neuerer Zeit haben aber gezeigt, dass die Epoxidierung von **1** fast ausschliesslich zum zu **2** epimeren Epoxid **5** führt [2] [3]. Dementsprechend besitzen auch die davon abgeleiteten 5, 8-Epoxide an C(5) enantiomere Konfiguration.

Eingehende spektroskopische Messungen und Vergleiche mit den von uns vor kurzem aufgeklärten absoluten Konfigurationen von **3** und **4** [4] haben es nun erlaubt, absolute Konfigurationen für die partialsynthetisch gewonnenen 5-*epi*-Flavoxanthin und 5-*epi*-Chrysanthemaxanthin im Sinne von **6** und **7** vorzuschlagen.

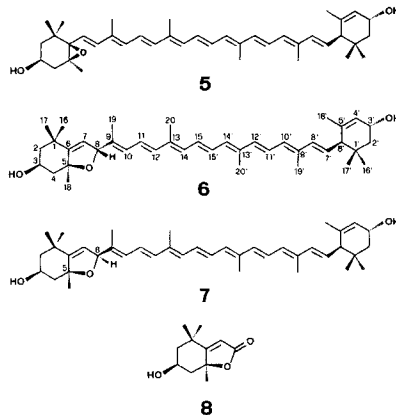
Wie wir schon bei der Hochdruck-Flüssigchromatographie an MgO-Säulen festgestellt haben [3], haften **6** und **7** viel stärker als die entsprechenden C(5)-Epimeren **3** und **4**. Dafür muss der durch die Konfigurationsumkehr an C(5) ermöglichte flachere Bau und die äquatoriale Hydroxylgruppe an C(3)

¹⁾ Aus der geplanten Dissertation.

Schema 1



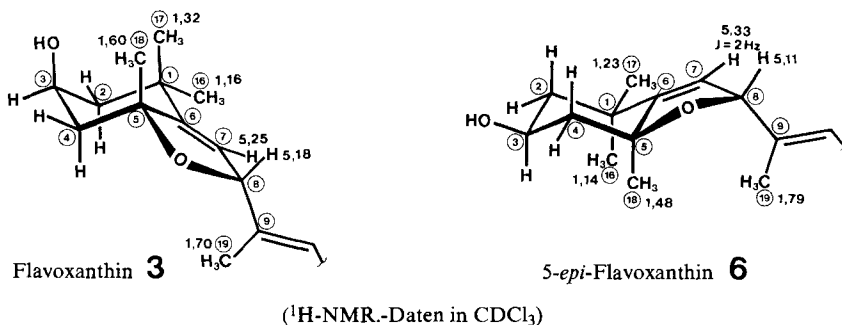
Schema 2

Tabelle 1. $^1\text{H-NMR}$ -Spektren von 6 und 7

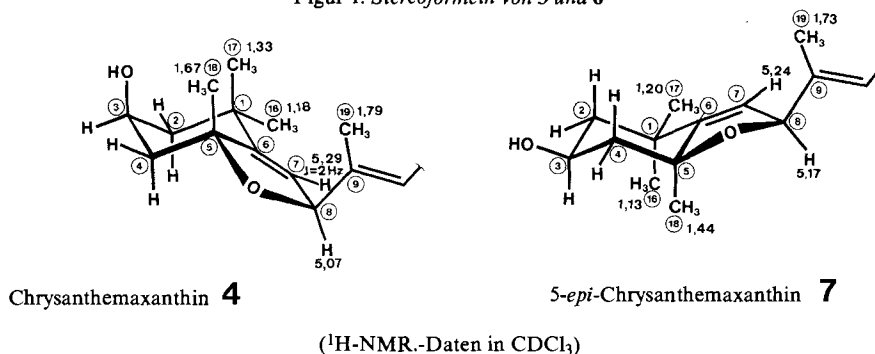
Isomer	5- <i>epi</i> -Flavoxanthin (6) Lösungsmittel		5- <i>epi</i> -Chrysanthemaxanthin (7) Lösungsmittel	
	CDCl_3	Pyridin- d_5	CDCl_3	Pyridin- d_5
H-C(3)	4,24, br. <i>m</i> , $w_{1/2} = 16^a$	4,56, br. <i>m</i> , $w_{1/2} = 14$	4,24, br. <i>m</i> , $w_{1/2} = 16$	4,35, br. <i>m</i> , $w_{1/2} = 18$
H-C(3')		4,32, br. <i>m</i> , $w_{1/2} = 18$		4,56, br. <i>m</i> , $w_{1/2} = 16$
H-C(4')	5,54, <i>m</i> , $w_{1/2} = 6$	5,88, <i>m</i> , $w_{1/2} = 7$	5,53, <i>m</i> , $w_{1/2} = 7$	5,88, <i>m</i> , $w_{1/2} = 7$
H-C(7)	5,33, <i>d</i> , 2	5,40, <i>d</i> , 2	5,24, br. <i>s</i> , $w_{1/2} = 3$	5,29, br. <i>s</i> , $w_{1/2} = 3$
H-C(7')	5,42, <i>d</i> × <i>d</i> , 16 und 10 ^b)	5,58, <i>d</i> × <i>d</i> , 16 und 10 ^b)	5,38, <i>d</i> × <i>d</i> , 16 und 10 ^b)	5,58, <i>d</i> × <i>d</i> , 16 und 10 ^b)
H-C(8)	5,11, br. <i>s</i> , $w_{1/2} = 4$	5,24, br. <i>s</i> , $w_{1/2} = 4$	5,17 $w_{1/2} = 3$	5,29, br. <i>s</i> , $w_{1/2} = 3$
H ₃ C(16)	1,14, <i>s</i>	1,14, <i>s</i>	1,13, <i>s</i>	1,12, <i>s</i>
H ₃ C(17)	1,23, <i>s</i>	1,22, <i>s</i>	1,20, <i>s</i>	1,17, <i>s</i>
H ₃ C(18)	1,48, <i>s</i>	1,58, <i>s</i>	1,44, <i>s</i>	1,52, <i>s</i>
H ₃ C(19)	1,79, <i>s</i>	1,88, <i>s</i>	1,73, <i>s</i>	1,82, <i>s</i>
H ₃ C(20)	1,95, <i>s</i>	1,97, <i>s</i>	1,96, <i>s</i>	1,96, <i>s</i>
H ₃ C(16') äquatorial	0,85, <i>s</i>	0,93, <i>s</i>	0,85, <i>s</i>	0,92, <i>s</i>
H ₃ C(17') axial	0,99, <i>s</i>	1,10, <i>s</i>	0,99, <i>s</i>	1,09, <i>s</i>
H ₃ C(18')	1,63, <i>s</i>	1,68, <i>s</i>	1,62, <i>s</i>	1,67, <i>s</i>
H ₃ C(19')	1,90, <i>s</i>	1,97, <i>s</i>	1,90, <i>s</i>	1,98, <i>s</i>
H ₃ C(20')	1,95, <i>s</i>	1,97, <i>s</i>	1,96, <i>s</i>	1,96, <i>s</i>

a) Kopplungskonstanten J und Halbwertsbreiten $w_{1/2}$ in Hz, δ_{H} (ppm, TMS = 0).

b) Teilweise verdeckt.



Figur 1. Stereoformeln von 3 und 6



Figur 2. Stereoformeln von 4 und 7

verantwortlich gemacht werden (s. Fig. 1 und 2). In 3 und 4 ist letztere axial und durch die Methylgruppen an C(5) und C(1) stark abgeschirmt.

Zu den ¹H-NMR.-Spektren von 6 und 7, s. Tabelle 1. Die Signale der Protonen an C(7) und C(8) wurden durch NOE-Experimente identifiziert: Wie bei 3 und 4 ist das bei tieferem Feld absorbierende Proton H-C(7) zuzuordnen!

Im Falle von 3 und 4 konnte durch NOE-Experimente auch die relative Konfiguration an C(8) bewiesen werden [4]; jedoch ergaben analoge Experimente sowohl an 6 als auch an 7 nur negative Ergebnisse (s. Tab. 2). Somit blieben für die Konfigurationszuordnung nur folgende Kriterien:

1) Der Nickelperoxid-Abbau von 6 und 7 lieferte Isololiolid (8) in ausgezeichneter Ausbeute²⁾. Damit ist die Konfiguration an C(3) und C(5) festgelegt.

 Tabelle 2. NOE-Experimente (Lösungsmittel CDCl₃)

Isomer	Bestrahltes Singulett (δ in ppm)	Beobachtetes Signal (δ in ppm)	NOE in %
5- <i>epi</i> -Flavoxanthin (6)	1,23; H ₃ C(17) 1,48; H ₃ C(18)	5,33, <i>d</i> , $J = 2$ Hz; H-C(7) 5,11, <i>s</i> ; H-C(8)	20 kein NOE feststellbar
5- <i>epi</i> -Chrysanthemaxanthin (7)	1,20; H ₃ C(17) 1,44; H ₃ C(18)	5,24, <i>s</i> ; H-C(7) 5,17, <i>s</i> ; H-C(8)	11 nicht signifikant

²⁾ CD.-Kurve von 8, s. [3].

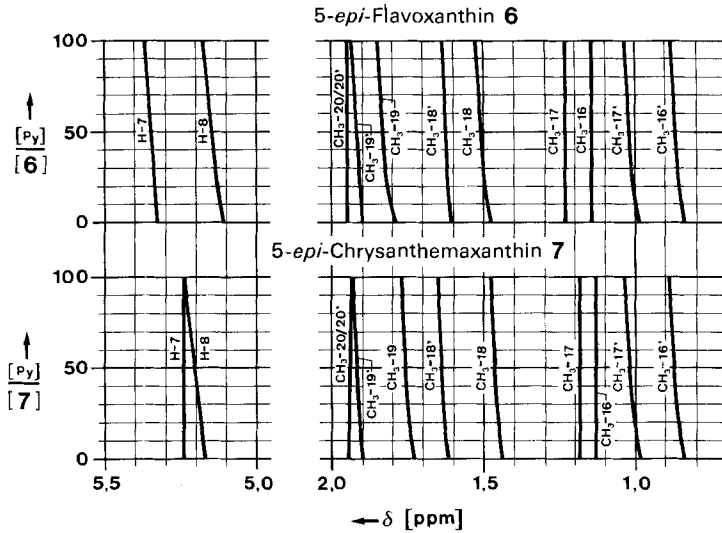


Fig. 3. ASIS-Experimente

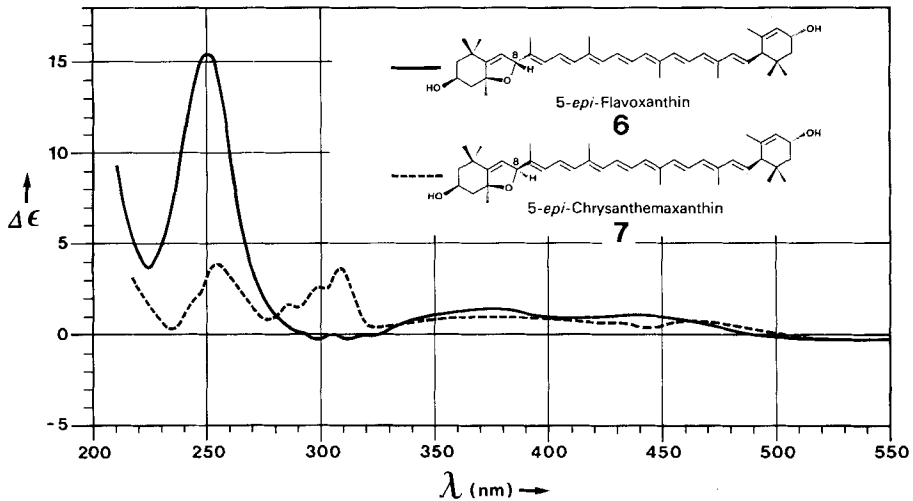


Fig. 4. CD.-Kurven von 6 und 7

2) Vom Epimerenpaar 6/7 zeigt die Verbindung mit $\Delta\delta=0,22$ ppm für die chemischen Verschiebungen von H-C(7) und H-C(8) eine Kopplung von ${}^3J=2,0$ Hz, diejenige mit $\Delta\delta=0,07$ ppm jedoch ${}^3J\approx 0$. Diese Verhältnisse stimmen mit den entsprechenden Werten für 4/3 überein. Folglich müssen im erstgenannten Isomeren 6 ($\Delta\delta=0,22$) die Polyen-Kette und H₃C(18) am Dihydrofuranring *cis* angeordnet sein. Es handelt sich bei 6 folglich um 5-*epi*-Flavoxanthin und bei 7 ($\Delta\delta=0,07$) um 5-*epi*-Chrysanthemaxanthin.

3) Die chemischen Verschiebungen der Protonen in **4** und **6** bzw. **3** und **7** sind einander ausserordentlich ähnlich; dasselbe trifft für das Kopplungsmuster zu. Es handelt sich demnach um die *cis*- bzw. *trans*-Verbindungen (Bezugsgruppen: H₃C(18) und Polyen-Kette).

4) ASIS (aromatic solvent induced shifts)-Experimente mit Pyridin (s. Fig. 3 in dieser Arbeit und Figur 1 in [4]) zeigen bei den *trans*-Isomeren **3** und **7** für H-C(7) und H-C(8) genau gleichartige Verschiebungen; dasselbe gilt für das *cis*-Isomerenpaar **4** und **6**.

5) Flavoxanthin (**3**) und 5-*epi*-Flavoxanthin (**6**) einerseits und Chrysanthemaxanthin (**4**) und 5-*epi*-Chrysanthemaxanthin (**7**) andererseits zeigen im UV- und VIS. fast identische CD.-Kurven; insbesondere muss auf den positiven Verlauf um 300 nm bei **7** hingewiesen werden (s. Fig. 4 in dieser Arbeit und Fig. 3 in [4]). Wir hatten dieses Verhalten mit der Konfiguration an C(8) in Verbindung gebracht.

Das unter 5. genannte Kriterium stützt die Argumente von 2-4. Damit sind die Strukturen **6** für (+)-5-*epi*-Flavoxanthin (= 3*S*, 5*S*, 8*R*, 3'*R*, 6'*R*)-5, 8-Epoxy-5, 8-dihydro- β , ϵ -carotin-3, 3'-diol) und **7** für (+)-5-*epi*-Chrysanthemaxanthin (= 3*S*, 5*S*, 8*S*, 3'*R*, 6'*R*)-5, 8-Epoxy-5, 8-dihydro- β , ϵ -carotin-3, 3'-diol) bewiesen³.

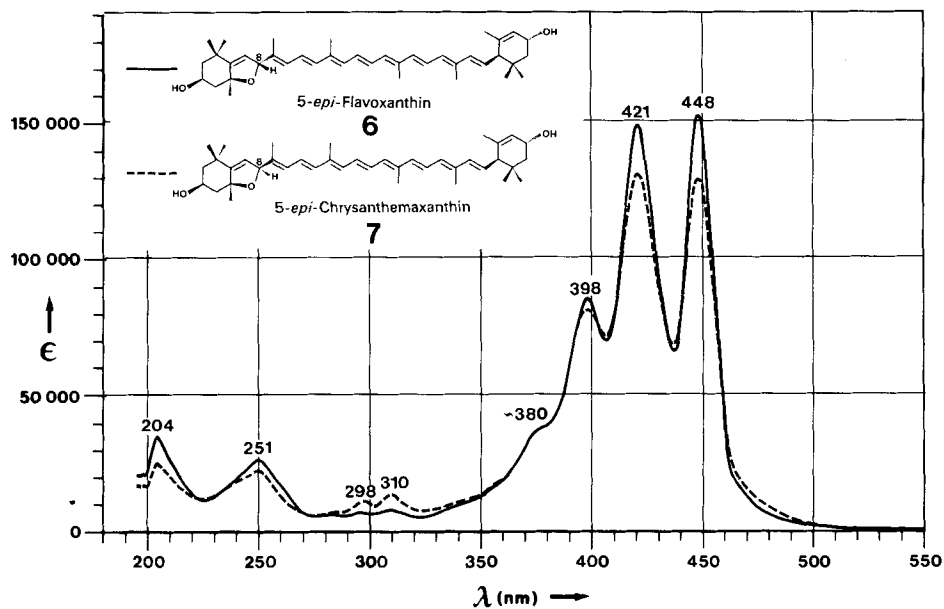


Fig. 5. UV/VIS.-Spektren von **6** und **7**

³) ¹H-NMR.-Daten für die an C(5) epimeren Flavoxanthine und Chrysanthemaxanthine sind teilweise bereits von Goodfellow *et al.* [5] publiziert worden. Unsere Ergebnisse stimmen mit den Zuordnungen dieser Autoren vor allem in bezug auf H-C(7) und H-C(8) nicht überein. Ferner ist die Verbindung mit $\Delta\delta = 0,08$ ppm (H-C(7)/H-C(8)) nicht das *cis*-, sondern das *trans*-Isomere bzw. die Verbindung mit $\Delta\delta = 0,25$ ppm das *cis*-Isomere (aus [5] entnommene Werte).

Die UV./VIS.-Spektren von **6** und **7** sind in *Figur 5* abgebildet. Sie stimmen erwartungsgemäss mit den Daten, die wir für **3** und **4** angegeben haben (s. *Figur 2* in [4]), weitgehend überein.

Tabelle 3. Massenspektren von 5-epi-Flavoxanthin (**6**), 5-epi-Chrysanthemaxanthin (**7**) und halbsynthetischem (3S,5S,6R,3'R,6'R)-5,6-Epoxy-5,6-dihydro- β , ϵ -carotin-3,3'-diol (**5**)^{a)}^{b)}

<i>m/e</i>	Relative Intensität			
	6	7	5	6:7:5
584	22	38	25	2:3:2
582 ($M^+ - 2$)	2	3	2	2:3:2
566 ($M^+ - 18$)	11	23	3	4:8:1
564 ($M^+ - 18 - 2$)	1	2	-	1:2
551 ($M^+ - 18 - 15$)	2	4	-	1:2
548 ($M^+ - 2 H_2O$)	1	1	-	1:1
528 ($M^+ - 56$)	0,4	0,4	-	1:1
506 ($M^+ - 78$)	3	4	-	3:4
505 ($M^+ - 79$)	13	19	-	2:3
504 ($M^+ - 80$)	31	41	6	5:7:1
492 ($M^+ - 92$)	23	24	2	12:12:1
486 ($M^+ - 80 - 18$)	5	11	-	1:2
478 ($M^+ - 106$)	4	4	-	1:1
474 ($M^+ 92 - 18$)	4	6	-	2:3
446 ($M^+ - 138$)	3	3	-	1:1
438 ($M^+ - 146$)	5	5	-	1:1
426 ($M^+ - 158$)	1	1	-	1:1
412 ($M^+ - 172$)	10	9	-	1:1
365	8	8	2	4:4:1
352	23	27	4	6:7:1
325	6	7	1	6:7:1
312	4	4	1	4:4:1
299	10	9	2	5:5:1
287	23	14	3	8:5:1
274	22	15	-	4:3
247	11	12	4	3:3:1
234	14	11	4	7:5:2
221	71	54	13	ca. 5:4:1
208	23	15	7	3:2:1
181	36	31	13	6:5:2
133	23	24	23	1:1:1
109	14	17	20	3:3:4
91	100	100	48	2:2:1
83	9	12	17	3:4:6
80	5	5	9	1:1:2
73	0,4	4	4	1:10:10
69	13	21	28	2:3:4
59	2	5	6	1:3:3
43	25	30	100	4:5:17

a) Interpretation siehe [4].

b) Aufnahmebedingungen: CEC Typ 21-110 B und Varian Mat 711, 70 eV, Probetemperatur 190°.

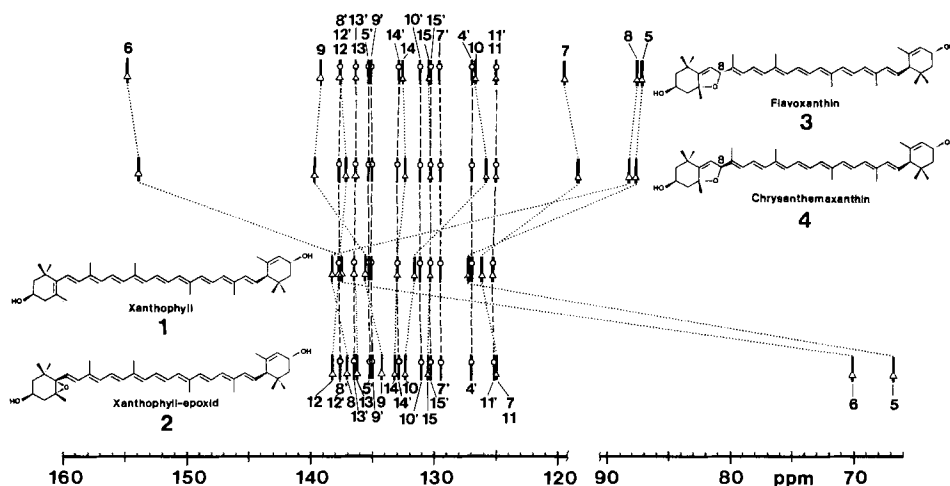


Fig. 6. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (sp^2 -Atome) von 1-4

Tabelle 4. $^{13}\text{C-NMR}$ der Carotinoide 1-4; δ der sp^2 -C-Atome ($\delta_{\text{TMS}} = 0$)^{a)}

C-Atom	Flavoxanthin (3)	Chrysanthemaxanthin (4)	Xanthophyll (1)	Nat. Xanthophyll-epoxid (2)
4 (4')	- (127,2)	- (127,2)	- (127,2)	- (127,2)
5 (5')	87,5 (135,5) ^{b)}	87,9 (135,5) ^{b)}	127,4 (135,5) ^{b)}	67,0 (135,4) ^{b)}
6 (6')	155,1	154,2	137,7	70,3
7 (7')	119,7 (129,8)	118,6 (129,7)	126,3 (129,7)	125,2 ^{c)} (129,6)
8 (8')	87,8 (137,8)	88,4 (137,9)	138,4 (137,9)	137,2 (137,8)
9 (9')	139,4 (135,3) ^{b)}	139,9 (135,2) ^{b)}	135,8 (135,3) ^{b)}	134,5 (135,2) ^{b)}
10 (10')	126,9 (131,3)	126,0 (131,3)	131,8 (131,3)	132,5 (131,2)
11 (11')	125,2 (125,2)	125,2 (125,2)	125,4 (125,4)	125,2 ^{c)} (125,3) ^{c)}
12 (12')	137,8 (137,8)	137,4 (137,9)	137,9 (137,9)	138,4 (137,8)
13 (13')	136,5 (136,5)	136,5 (136,5)	136,6 (136,6)	136,4 (136,6)
14 (14')	132,8 (133,0)	132,6 (133,1)	133,1 (133,1)	133,3 (133,0)
15 (15')	130,6 ^{d)} (130,5) ^{d)}	130,5 (130,5)	130,6 (130,6)	130,7 ^{d)} (130,5) ^{d)}

^{a)} Messungen in 0,1M d_5 -Pyridinlösung. Abweichungen der δ -Werte $\leq 0,2$ ppm (ϵ -Ring)

^{b)c)d)} Diese Zuordnungen sind vertauschbar.

Auch die Massenspektren der Verbindungen 5-7 sind einander sehr ähnlich; s. Tabelle 3. Beim Vergleich mit den Daten von 2-4 (s. Tab. 4 in [4]) treten Unterschiede vor allem beim Vergleich der Intensitäten zutage.

Die genaue Charakterisierung von 6 und 7 scheint uns deshalb wichtig, weil sie zu den in Säulenchromatogrammen sehr stark haftenden Carotinoid-diolen gehören (Xanthophylle im weiteren Sinn), die teilweise noch nicht vollständig charakterisiert sind. Es ist nicht auszuschliessen, dass 6 und 7 als Naturprodukte vorkommen.

In [4] haben wir die $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten für die sp^3 -C-Atome von 1-4 veröffentlicht. In Tabelle 4 und Figur 6 sind jetzt auch die Zuordnungen für die

sp^2 -C-Atome von **1-4** gegeben. Sie stützen sich auch folgende Argumente: a) Bestimmung der Signale der tertiären bzw. quartären ^{13}C -Atome mit Hilfe von «off-resonance»-Spektren; b) Die Resonanzfrequenzen von C(4') bis C(15') variieren in **1-4** nur wenig und sind durch Vergleich der vier ^1H -rauschentkoppelten Spektren leicht zu identifizieren. Die Zuordnung der einzelnen Linien wird mit Hilfe der bereits analysierten ^{13}C -Spektren von β -Carotin [6] [7], Zeaxanthin [6] [8] und Xanthophyll (= Lutein, **1**) getroffen; c) Die Signale von C(4) bis C(15) in **2** lassen sich ebenfalls durch Vergleich mit den entsprechenden Daten von Violaxanthin [6] und einiger Modellverbindungen [7] zuordnen; d) Für die Strukturelemente der Endgruppen in **3** und **4** existieren gute Modellverbindungen, deren ^{13}C -Spektren unter Zuhilfenahme von Verschiebungsreagenzien vollständig analysiert worden sind [7].

Da für einige Resonanzlinien nur sehr kleine Unterschiede in den ^{13}C -chemischen Verschiebungen beobachtet werden (z. B. C(15) und C(15') in **2**), bleiben einige getroffene Zuordnungen unsicher.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch Nr. 2.129-0.74) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

1. Arbeitstechniken und Geräte s. [9].

2. (3S,5S,6R,3'R,6'R)-5,6-Epoxy-5,6-dihydro- β , ϵ -carotin-3,3'-diol (**5**) wurde unter Verwendung von 90proz. *m*-Chlorperbenzoesäure in Anlehnung an die Vorschrift in [1] dargestellt. Reinigung durch Kristallisation aus Methanol und Auftrennung des 1/5-Gemisches durch Chromatographie an $\text{ZnCO}_3/\text{Celite}$ 3:1 mit Hexan/Benzol/Aceton 10:8:1. Ausbeute 30%, Smp. 181–183°. - UV./VIS. (Äthanol)⁴: 268 (31500), 315 (4200), 329 (6300), 397 Sch. (46200), 418 (92100), 441 (140000), 472 (140000). - CD. (Äthanol, $c=0,07$ mg/ml, $d=10$ mm, 21°): 228 (-0,5), 255 (+10,5), 264 (+2,4), 270 (+5,8), 284 (0), 290 (-0,3), 310 (-0,8), 326 (-1,3), 338 (0), 352 (+0,6), 380 (+1,1), ca. 450 (+1,1). - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3): 0,85 ($\text{H}_3\text{C}(16')$); 1,00 ($\text{H}_3\text{C}(17')$); 1,62 ($\text{H}_3\text{C}(18')$); 1,91 ($\text{H}_3\text{C}(19')$); 1,96 ($\text{H}_3\text{C}(20')$); 1,00, 1,15 ($\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(17)$); 1,18 ($\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,96 ($\text{H}_3\text{C}(19)$); 1,96 ($\text{H}_3\text{C}(20)$). - $^1\text{H-NMR}$. (Pyridin- d_5): 0,91 ($\text{H}_3\text{C}(16')$); 1,07 ($\text{H}_3\text{C}(17')$); 1,66 ($\text{H}_3\text{C}(18')$); 1,96 ($\text{H}_3\text{C}(19')$); 1,96 ($\text{H}_3\text{C}(20')$); 1,07, 1,20 ($\text{H}_3\text{C}(16)$, $\text{H}_3\text{C}(17)$); 1,22 ($\text{H}_3\text{C}(18)$); 1,96 ($\text{H}_3\text{C}(19)$); 1,96 ($\text{H}_3\text{C}(20)$).

3. Furanoides Epoxide **6** und **7**. Herstellung aus 45 mg **5** nach [1]; Trennung an MgCO_3 (Merck 5826) mit Hexan/Benzol/Aceton 5:4:0,5 durch Säulenchromatographie. Einwandfreie, saubere Trennung in eine obere Zone von **7** und eine untere von **6**. Kristallisation von **6** aus Äther und von **7** aus Methylchlorid/Hexan: 13 mg **6** und 18,5 mg **7**.

5-epi-Flavoxanthin (**6**). Smp. 175,5–177,5⁵) (i. V., unkorrt.). DC. an MgCO_3 (Merck 5826)/Kieselgur 2:1 mit Hexan/Aceton 9:1, Rf 0,51; DC. an Alu-Kieselgelfolie 60 F 254 (Merck) mit Aceton/Hexan 2:1, Rf 0,57. - UV./VIS. (Äthanol): 204 (35000), 250 (27000), 298 (6600), 310 (8600), 380 Sch. (39000), 398 (84800), 421 (148900), 448 (151500). - CD. (Äthanol, $c=0,05$ mg/ml, $d=10$ mm,

⁴) Gegenüber den Angaben in [3] verbesserte Werte.

⁵) In [1] ist Smp. 179° angegeben.

21°): 224 (+3,7), 250 (+15,4), 293 (0), 300 (-0,2), 306 (0), 312 (-0,2), 325 (0), 375 (+1,4), ca. 440 (+1,0).

5-*epi-Chrysanthemaxanthin* (7): Smp. 171-174⁶⁾ (i.V., unkorrt.). DC. an MgCO₃ (s. bei 6): Rf 0,44; an SiO₂: Rf 0,65. - UV./VIS. (Äthanol): 204 (25300), 250 (22600), 298 (10600), 310 (13200); 380 Sch. (39900), 398 (81100), 421 (130400), 448 (128400). - CD. (Äthanol, c=0,065 mg/ml, d=10 mm, 21°): 235 (+0,3), 254 (+3,9), 277 (+0,8), 286 (+1,6), 290 (+1,5), 298 (+2,5), 303 (+2,4), 309 (+3,7), 322 (+0,3), ca. 380 (+0,9).

4. *Abbau mit NiO₂*. Proben von 6 und 7 wurden nach Acetylierung mit NiO₂ nach dem in [4] angegebenen Verfahren abgebaut. Identifikation durch GC. (150°, 0,5 atü. H₂, an einer 20-m-*Glaskapillare* SE 52, Innendurchmesser 0,25 mm): Retentionszeit von Loliolid-acetat 9,05 Min, von 8 7,46 Min. Es wurde nur Isololiolid-acetat gefunden. - CD.: s. [3].

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] P. Karrer & E. Jucker, *Helv.* 28, 300 (1945); P. Karrer, E. Jucker & J. Rutschmann, *ibid.* 28, 1156 (1945).
- [2] L. Bartlett, W. Klyne, W.P. Mose, P.M. Scopes, G. Galasko, A.K. Mallams, B.C.L. Weedon, J. Szabolcs & G. Tóth, *J. chem. Soc. C* 1969, 2527.
- [3] H. Cadosch & C.H. Eugster, *Helv.* 57, 1466 (1974).
- [4] H. Cadosch, U. Vögeli, P. Rüedi & C.H. Eugster, *Helv.* 61, 783 (1978).
- [5] D. Goodfellow, G.P. Moss, J. Szabolcs, G. Tóth & B.C.L. Weedon, *Tetrahedron Letters* 1973, 3925; K. Bernhard, G.P. Moss, G. Tóth & B.C.L. Weedon, *ibid.* 1976, 115.
- [6] G.P. Moss, *Pure appl. Chemistry* 47, 97 (1976).
- [7] G. Englert, *Helv.* 58, 2367 (1975).
- [8] J. Szabolcs, *Pure appl. Chemistry* 47, 147 (1976).
- [9] R. Buchecker, P. Hamm & C.H. Eugster, *Helv.* 57, 631 (1974); U. Vögeli, W. Eschenmoser & C.H. Eugster, *Helv.* 58, 2044 (1975).

⁶⁾ In [1] ist Smp. 184-185° angegeben.