

27. Heterocyclische und carbocyclische 12- π - und 14- π -Molekelsysteme, 47. Mitteilung¹). Herstellung von 7,9-Dimethyl-4,5-dihydro-3*H*-benz [*cd*]-azulen-3-on und 7,9-Dimethyl-3*H*-benz [*cd*]azulen-3-on. Eine einfache Synthese eines Azulenopseudophenalenons²)

von Richard Neidlein und Walter Kramer³)

Pharmazeutisch-Chemisches Institut der Universitäten Karlsruhe (TH) und Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 364, D-6900 Heidelberg

(26.X.81)

Heterocyclic and Carbocyclic 12- π - and 14- π -Systems, 47th Communication¹). Synthesis of 7,9-Dimethyl-4,5-dihydro-3*H*-benz [*cd*]azulene-3-one and 7,9-Dimethyl-3*H*-benz [*cd*]azulene-3-one. A Simple Synthesis of Azulenopseudophenalenons

Summary

4,6,8-Trimethylazulene (**3**) reacts after metalation with lithiumdiisopropylamide in ether with bromoacetic acid to the 6,8-dimethylazulene-4-propionic acid (**4**), which undergoes cyclization to the 7,9-dimethyl-4,5-dihydro-3*H*-benz [*cd*]azulene-3-one (**5**) in the presence of *p*-toluenesulfonic acid; oxidation of **5** with 2,3-dichloro-5,6-dicyanobenzoquinone yields 7,9-dimethyl-3*H*-benz [*cd*]azulene-3-one (**1b**). Alkylation of **1b** with triethyloxonium tetrafluoroborate in CH₂Cl₂ gives the 3-ethoxy [*cd*]benzazulenium tetrafluoroborate (**6**).

In Fortführung unserer Untersuchungen über die chemischen, physikalisch-chemischen und pharmakologischen Eigenschaften bisher unbekannter Molekelsysteme interessierten wir uns für solche Carbocyclen, welche das Azulensystem als Teilstruktur in einem Tricyclus enthalten.

3*H*-Benz [*cd*]azulen-3-on (**1a**) ist iso- π -elektronisch zum Phenalenon (**2**), von dem es sich formal durch Austausch des Naphthalin- durch das Azulengerüst unterscheidet. Zum Studium seiner Eigenschaften sowie derjenigen der entsprechenden Fulvene und Fulvalene, die ein potentielles Benz [*cd*]azuleniumsystem enthalten und aufgrund quantenchemischer Berechnungen [2] eine gewisse Ähnlichkeit mit

¹) 46. Mitt. s. [1].

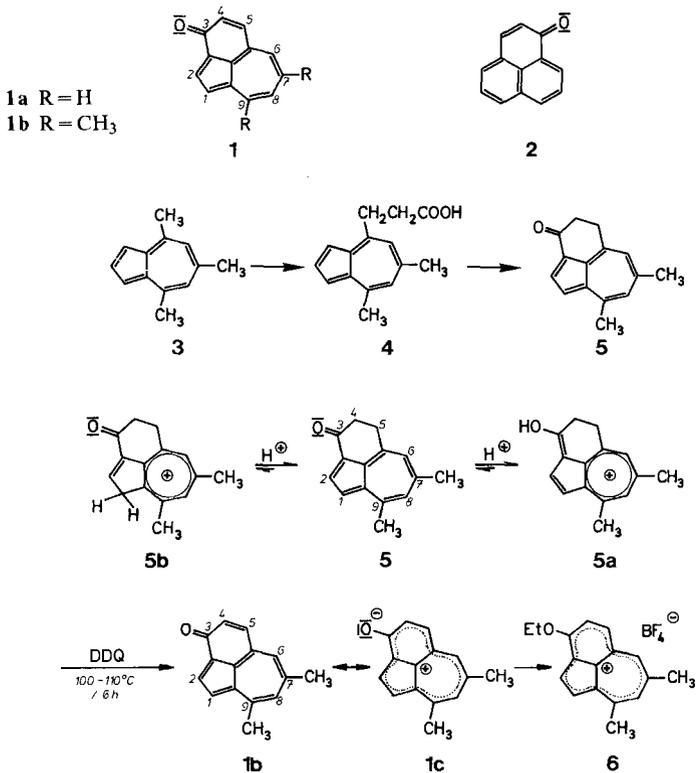
²) Teilweise vorgetragen von R. Neidlein 1980 an den Departments of Chemistry der Universitäten Berkeley/Calif., Cambridge/Mass. (Harvard-Universität), Cambridge (England), East-Anglia/Norwich, Erlangen (Institut für Angewandte Chemie), Haifa (1978), Houston/Texas, Jerusalem (1978), Imperial Chemical Industries Ltd., Manchester, London (University College, Chelsea College), Manchester (Institute of Science and Technology), Oxford (England), Salford, Tübingen.

³) Teil der Dissertation von W. K.

dem Phenaleniumsystem aufweisen sollten, wird im folgenden eine einfache Synthese des 7,9-Dimethylderivats von **1a** auf der Grundlage des leicht zugänglichen 4,6,8-Trimethylazulens (**3**) entwickelt.

Ein in der Chemie der Aromaten häufig angewendetes Syntheseprinzip zur Gewinnung polycyclischer Ringsysteme ist der Ringschluss arylaliphatischer Carbonsäuren durch intramolekulare Acylierung, wobei dem Ausgangsmaterial entsprechende Ketone erhalten werden. Nach diesem Schema stellten *Takase et al.* aus 4-Phenylazulen-1,3-dicarbonsäureestern 7*H*-Naphth[3,2,1-*cd*]azulen-7-one [**3**] und aus 4-Styrylazulen-1,3-dicarbonsäurediethylester 4-Phenyl-3*H*-benz[*cd*]azulen-3-on-1-carbonsäureethylester [**4**] her, wobei im ersten Fall tetracyclische Systeme erhalten werden, während im zweiten Beispiel bei der Cyclisierung mit Polyphosphorsäure bevorzugt ein pentacyclisches Cyclohepta[*cd*]pentalenderivat entsteht.

Die intramolekulare Acylierung des Fünfrings eines geeigneten Azulenderivates zum Aufbau des Ringsystems **1** wurde dagegen bislang noch nicht realisiert (s. auch [5]), obwohl das Azulengerüst günstige Voraussetzungen hierfür bietet. Die elektrophile Substitution findet im Allgemeinen leicht an der Stellung 1 bzw. 3 des Fünfrings statt und liefert bei Verwendung von Azulen-4-propionsäuren ein Keton mit der Carbonylfunktion (s. auch [6]) an der gewünschten Stelle.



Lässt man 4-, 6-, 8-Alkylazulene mit Alkaliäminen reagieren, so führt dies bekanntlich zur Bildung von Alkaliäzuleniaten, die mit Elektrophilen umgesetzt werden können [7]. Mit Hilfe dieser Reaktion konnten wir 4,6,8-Trimethylazulen (**3**) nach Metallierung (Butyllithium, Diisopropylamin, Äther, -35°) mit Bromessigsäure in 75proz. Ausbeute zu 6,8-Dimethyl-4-azulenpropionsäure (**4**) umsetzen. Wird nun **4** in Polyphosphorsäure auf 145° (30 Min.) erhitzt, so tritt Cyclisierung zum 4,5-Dihydro-7,9-dimethyl-3*H*-benz[*cd*]azulen-3-on (**5**) ein, jedoch sind die Ausbeuten bei dieser häufig mit sehr gutem Erfolg anzuwendenden Reaktion [8] gering⁴). Als Ursache für dieses unbefriedigende Ergebnis ist eine Protonierung des Fünfrings von **4** in 1- bzw. 3-Stellung anzunehmen, wodurch die elektrophile Substitution durch den Acylrest verhindert wird.

Wesentlich bessere Ergebnisse werden beim Arbeiten in siedendem Chloroform in Gegenwart von *p*-Toluolsulfonsäure erzielt, wobei das Reaktionswasser im Wasserabscheider ständig entfernt wird.

Verbindung **5** besitzt als 3-Acyl-azulenderivat basische Eigenschaften. Bei Acylierungsversuchen in CCl_4 unter Anwendung von SnCl_4 bzw. beim Einleiten eines trockenen HCl-Stromes bildet sich ein leuchtend-gelber, kristalliner Niederschlag, aus dem durch Hydrolyse das Keton zurückgewonnen werden kann. Erwartungsgemäss weist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **5** eine starke Abhängigkeit von der Protonenaktivität des Lösungsmittels auf. Diese dürfte nahezu ausschliesslich auf die Protonierung am O-Atom zurückzuführen sein (**5a**), doch muss aufgrund des in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ eintretenden H/D-Austauschs an C(1) angenommen werden, dass im sauren Medium neben **5a** auch die tautomere, C-protonierte Form **5b** vorliegt (vgl. [10]). Die beim Übergang von CDCl_3 zu $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ zu beobachtende Tieffeldverschiebung der beiden Siebenringprotonen H-C(6) und H-C(8) (ca. 0,8 ppm) im Gegensatz zu H-C(1) und H-C(2) (0,35 und 0,14 ppm) deutet auf eine bevorzugte Delokalisierung der positiven Ladung in den Siebenring im Sinne einer mesomeren Tropyliumstruktur hin.

Die Einführung der Doppelbindung in den Sechsring zwischen C(3) und C(4) gelingt durch Oxydation mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyanobenzochinon (DDQ), Chloranil, SeO_2 sowie durch katalytische Dehydrierung mittels Pd/C (5%). Die besten Ergebnisse werden erzielt bei Verwendung von DDQ in Essigsäurebutylester bei $100-110^{\circ}$, obgleich die Abtrennung des DDHQ mit wässriger KOH-Lösung Schwierigkeiten bereitet (Emulsionsbildung).

7,9-Dimethyl-3*H*-benz[*cd*]azulen-3-on (**1b**) bildet grünblaue Kristalle vom Smp. $155-156^{\circ}$ (Aceton), die sich in aprotischen Lösungsmitteln wie Benzol, Methylenchlorid oder Aceton mit blauer Farbe lösen. Konkrete Hinweise auf die strukturelle Beziehung zum Phenalenon, die über eine formale Verwandtschaft hinausgeht, liefern die spektroskopischen Daten von **1b**.

Sowohl die niedrige CO-Valenzschwingung im IR.-Spektrum bei 1620 cm^{-1} als auch die hypochrome Verschiebung des längstwelligsten Absorptionsmaximums⁵) im Elektronenspektrum mit zunehmender Polarität des Lösungsmittels (negative

⁴) W. Richarz, Dissertation TH Darmstadt 1977, unveröffentlicht; persönl. Mitteilung von Prof. K. Hajner anlässlich einer Kurzmitteilung der im Rahmen dieser Arbeit unabhängig und ohne Kenntnis der Ergebnisse von W. Richarz hergestellten Verbindungen **4** und **5**. Vgl. auch [9].

⁵) λ_{max} (VIS.): 590 nm (Hexan/ CH_2Cl_2 24:1); 580 nm (CH_2Cl_2).

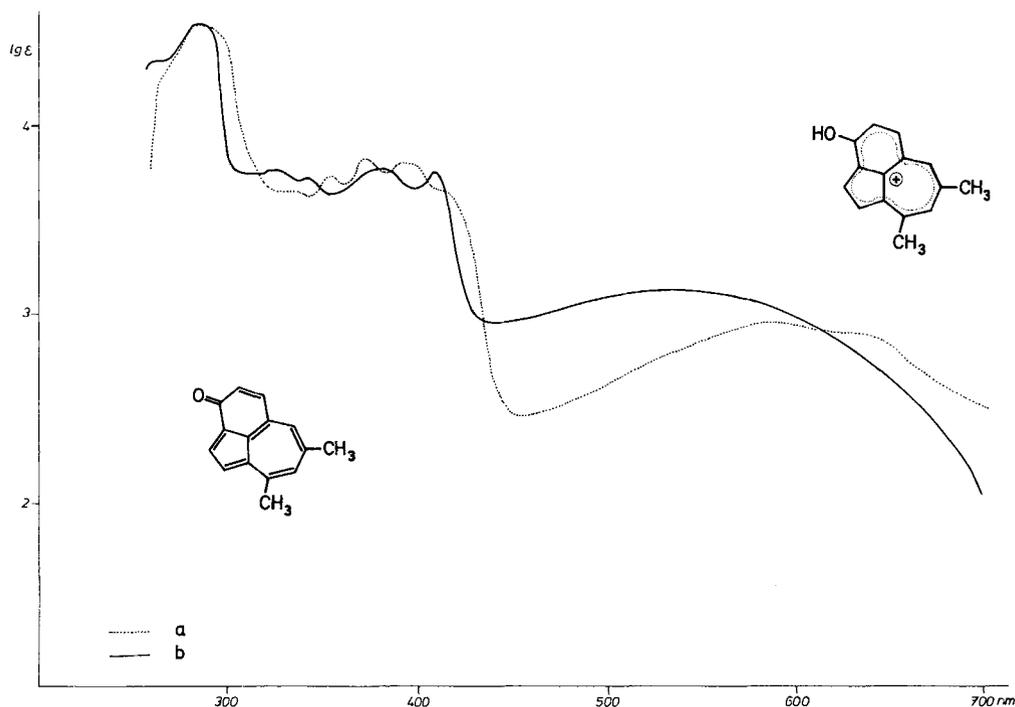


Fig. UV.-Spektrum von **1b** in a) Hexan/ CH_2Cl_2 24:1 und b) $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$

Solvatochromie)⁶⁾ lassen auf eine gegenüber α, β -ungesättigten Ketonen merklich erhöhte Polarisierbarkeit des Elektronensystems von **1b** im Sinne eines Vorherrschens der dipolaren Grenzstruktur **1c** schliessen. Erheblich grösser ist die hypsochrome Verschiebung von λ_{max} in Trifluoressigsäure (536 nm), worin die polare Grenzstruktur **1c** durch H-Brückenbindung bzw. Protonierung am O-Atom besonders gut stabilisiert werden kann (Fig.).

Verbindung **1b** lässt sich ebenso wie das Phenalenon zu einem Alkoxoniumsalz **6** alkylieren, welches bei Zugabe von Triäthylalkoxoniumtetrafluoroborat zu einer Lösung des Ketons in CH_2Cl_2 sofort als brauner Niederschlag ausfällt und als ziegelrotbraunes Pulver isoliert werden kann. Das UV.-Spektrum von **6** in $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ ist nahezu identisch mit dem des nichtalkylierten Ketons **1b** im gleichen Lösungsmittel. Ein brauchbares Spektrum in nichtaciden Medien war nicht zu erhalten.

Der BASF AG, dem Verband der Chemischen Industrie - Fonds der Chemie - sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für besondere Unterstützung unserer Untersuchungen, Herrn G. Beutel und Frau G. Jost für die $^1\text{H-NMR}$ -, $^{13}\text{C-NMR}$ - sowie UV.-Spektren, Herrn D. Holzmann und Frau B. Weingärtner für die IR.-Spektren sowie für die C, H, N, S, Cl-Elementaranalysen, Herrn Dr. A. Hotzel und Herrn F. Beran für die Aufnahme der Massenspektren, der BAYER AG und der HOECHST AG für die Lieferung von Chemikalien.

⁶⁾ Zur Theorie der Solvatochromie vgl. [11].

Experimenteller Teil

Allgemeines. - Schmelzpunkte: nicht korrigiert; Schmelzpunktmikroskop der *Fa. Reichert*. Die Lösungsmittel sind nach den üblichen Methoden getrocknet und gereinigt worden. Für säulenchromatographische Trennungen wurde Kieselgel 60 der *Fa. Merck* (Korngrösse 0,063-0,200 mm) für die Dickschichtchromatographie wurden Platten (20×20 cm) mit *Kieselgel 60 PF₂₅₄* der *Fa. Merck* (Beschichtung 1,17 mm) verwendet. - UV.-Spektren: Gerät *DMR 10* der *Fa. Carl Zeiss* (λ_{\max} in nm, $\log \epsilon$ in Klammern). - IR.-Spektren: Geräte *Perkin-Elmer 325* und *177*. - $^1\text{H-NMR}$ - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren: Gerät *Bruker HX 90E* (δ in ppm, TMS als interner Standard; s =Singulett, d =Dublett, t =Triplett, m =Multiplett, J in Hz). - Massenspektren: Gerät *Varian MAT 311A*; die Elektronenenergie betrug einheitlich 100 eV, Angabe der m/z und der relativen Intensität (in Klammern). Die Elementaranalysen wurden mit dem CHN-Analysator der *Fa. Heraeus* ausgeführt.

Herstellung von 6,8-Dimethylazulen-4-propionsäure (4). Zu einer Lösung von 20 g (0,12 mol) 4,6,8-Trimethylazulen (3)¹⁵ und 19 g (0,19 mol) Diisopropylamin in 400 ml wasserfreiem Äther werden unter Rühren sowie Luft- und Feuchtigkeitsausschluss (Reinstickstoff) bei -35° 85 ml (0,14 mol) einer 15proz. Lösung von Butyllithium in Hexan getropft. Daraufhin lässt man die Temp. auf -15° ansteigen, hält dort 30 Min. und tropft nach Kühlung auf -40° langsam eine Lösung von 10,3 g (0,074 mol) Bromessigsäure in 60 ml wasserfreiem Äther zu. Über Nacht wird das Gemisch auf RT. erwärmen gelassen, unter kräftigem Rühren mit 200 ml Eiswasser versetzt und das im Überschuss eingesetzte 4,6,8-Trimethylazulen durch mehrmaliges Ausäthern abgetrennt. Zur Freisetzung der Carbonsäure wird die wässrige Phase mit 400 ml Äther überschichtet, vorsichtig mit 3N HCl angesäuert, die organische Phase mit Wasser säurefrei gewaschen, über Na_2SO_4 *sicc.* getrocknet und i.V. eingedampft. Aus dem zähflüssigen, dunkelvioletten Rückstand werden nach säulenchromatographischer Reinigung (Kieselgel, $\text{CCl}_4/\text{Aceton}$ 8:2) violettblaue Kristalle erhalten, Ausbeute 10,1 g (75%), Smp. $90-92^\circ$. - IR. (KBr): 2930 (OH), 1705 (C=O). - UV. (CH_2Cl_2): 544 (2,68); 349 (3,73); 335 (3,61); 292 (4,71); 286 (4,72); 248 (4,50). - $^1\text{H-NMR}$. (D_6 -Benzol): 7,74 (t , $J=4,0$, 1 H, H-C(2)); 7,40 (d , $J=4,0$, 2 H, H-C(1)); 6,78 (s , 1 H, H-C(5 oder 7)); 6,74 (s , 1 H, H-C(7 oder 5)); 3,38 (t , $AA'BB'$ -System, $J=8,2$, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$); 2,26 (t , 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, $J=8,2$); 2,59 (s , 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(8)$); 2,25 (s , 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(6)$). - MS. (100°): 228 (100, M^+), 183 (59, $M-\text{COOH}$), 168 (38), 153 (53), 141 (40), 128 (31), 115 (31).

$\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (228,3) Ber. C 78,92 H 7,06% Gef. C 79,20 H 7,06% Molmasse (MS.): 228

Herstellung von 4,5-Dihydro-7,9-dimethyl-3H-benz[cd]azulen-3-on (5). Eine Lösung von 43,7 g (0,19 mol) 4 sowie 1 g *p*-Toluolsulfonsäure in 1,4 l CHCl_3 wird 48 Std. unter Rückfluss im Wasserabscheider erhitzt. Die Lösung wird dann auf RT. abkühlen gelassen, die Katalysatorsäure sowie nicht umgesetztes Ausgangsprodukt mit 10proz. NaOH-Lösung ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen und über Na_2SO_4 *sicc.* getrocknet. Beim Entfernen des CHCl_3 i.V. bleibt ein rotes Öl zurück, welches mit dem gleichen Volumen des Eluierungsmittels ($\text{CCl}_4/\text{Aceton}$ 8:2) verdünnt und auf einer Kieselgelsäule chromatographiert wird. Dunkelrote Kristalle; Ausbeute 29,5 g (73%), Smp. $119-121^\circ$ (Essigester). - IR. (KBr): 1640 (C=O). - UV. (CH_3CN): 536 (3,31); 370 (4,03); 343 (3,92); 310 (4,61); 268 (3,94); 239 (4,39); 216 (sh). - UV. (CF_3COOH): 426 (3,73); 374 (4,02); 327 (4,35). - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3 , 0,16M): 8,09 (d , $J=4,3$, 1 H, H-C(2)); 7,34 (mc , 3 H, H-C(1,3 und 8)); 3,52 (mc , $AA'BB'$ -System, 2 H, 2 H-C(5)); 2,89 (mc , 5 H, 2 H-C(4) und $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$); 2,70 (s , 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$). - $^1\text{H-NMR}$. (CF_3COOD , 0,16M): 8,23 (d , $J=5,3$, 1 H, H-C(2)); 8,16 (s , 1 H, H-C(6 oder 8)); 8,11 (s , 1 H, H-C(8 oder 6)); 7,68 (d , $J=5,3$, 1 H, H-C(1)), tauscht langsam gegen D aus); 3,78 (mc , 2 H, $AA'BB'$ -System, 2 H-C(5)); 3,41 (mc , $AA'BB'$ -System, 2 H, 2 H-C(4)); 3,08 (3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(9)$); 2,94 (s , 3 H, $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(7)$). - MS. (90°): 211 (40), 210 (100, M^+), 195 (17), 181 (58), 167 (69), 165 (46), 152 (40), 149 (37).

$\text{C}_{15}\text{H}_{14}\text{O}$ (210,28) Ber. C 85,68 H 6,71% Gef. C 85,36 H 6,77% Molmasse (MS.): 210

Herstellung von 7,9-Dimethyl-3H-benz[cd]azulen-3-on (1b). Die Lösung von 4,41 g (20,97 mmol) 5 in 500 ml Essigsäurebutylester wird mit 4,78 g (21,06 mmol) DDQ und nochmals mit 500 ml Essigsäurebutylester versetzt und 6 Std. auf $100-110^\circ$ (Badtemp.) erhitzt. Hierauf wird die Lösung auf 85° abkühlen gelassen und kräftig mit 200 ml 5proz. wässriger KOH-Lösung durchgeschüttelt. Neben einer völlig klaren, tiefblau gefärbten organischen Phase bildet sich eine breiige, gallertartige Emulsion, die mehrfach mit Äther extrahiert wird. Die vereinigten Extraktlösungen werden mit Wasser gewaschen und

über Na_2SO_4 *sicc.* getrocknet. Säulenchromatographische Reinigung an Kieselgel (Benzol/Essigester 3:2) oder Umkristallisation aus Aceton ergibt blaugrüne Kristalle (zugeschmolzenes Rohr). Ausbeute 3,1 g (71%). Smp. 155–156°. - IR. (KBr): 1620 (C=O). - UV. (CH_2Cl_2): 580 (3,15); 398 (3,84); 378 (3,84); 262 (3,73); 298 (sh); 291 (4,36). - UV. (CF_3COOH): 536 (3,16); 413 (3,78); 381 (3,79); 344 (3,74); 326 (3,78); 297 (4,56). - UV. (Hexan/ CH_2Cl_2 24:1): 590 (3,03); 413 (sh); 396 (3,83); 375 (3,84); 3,57 (3,88); 289 (4,57). - $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3 , 0,16M): 8,08 (*d*, $J=4,7$, 1 H, H-C(2)); 7,62 (*s*, 1 H, H-C(6 oder 8)); 7,58 (*s*, 1 H, H-C(8 oder 6)); 7,40 (*d*, $J=9,5$, 1 H, H-C(5)); 7,18 (*d*, $J=4,7$, 1 H, H-C(1)); 6,81 (*d*, $J=9,5$, 1 H, H-C(4)); 2,94 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C-C}(9)$); 2,77 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C-C}(7)$). - $^1\text{H-NMR}$. (CF_3COOD , 0,16M): 8,87 (*s*, 1 H, H-C(6 oder 8)); 8,86 (*s*, 1 H, H-C(8 oder 6)); 8,17 (*d*, $J=9,2$, 1 H, H-C(5)); 8,12 (*d*, $J=5,4$, 1 H, H-C(2)); 7,63 (*d*, $J=9,2$, 1 H, H-C(4)); 7,51 (*d*, $J=5,4$, 1 H, H-C(1)); 3,27 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C-C}(9)$); 3,16 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C-C}(7)$). - MS. (110°): 208 (61, M^+), 180 (100, $M-\text{CO}$), 165 (31), 152 (23), 149 (15), 139 (12), 115 (7), 59 (42), 43 (63).

$\text{C}_{15}\text{H}_{12}\text{O}$ (208,27) Ber. C 86,51 H 5,81% Gef. C 86,29 H 5,90% Molmasse (MS): 208

Herstellung von 3-Äthoxy-7,9-dimethylbenz[cd]azuleniumtetrafluorborat (6). Nach Zugabe von 177,4 mg (0,93 mmol) Triäthylxoniumtetrafluorborat - gelöst in 1 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 - zu einer Lösung von 174,1 mg (0,83 mmol) **1b** in 50 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 unter N_2 -Atmosphäre bei gleichzeitigem Rühren bildet sich ein Niederschlag, der nach 1 Std. unter N_2 -Atmosphäre abgesaugt und mit wasserfreiem Äther nachgewaschen wird. Ziegelrotbraunes Pulver; löslich in CH_3CN , CH_3NO_2 , CF_3COOH , AsCl_3 mit violett-weinroter Farbe; Ausbeute 196 mg (72%), Smp. $>420^\circ$. - IR. (KBr): 1550, 1475, 1060 (BF_4^-), 895. - UV. ($\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$): 537 (3,39); 413 (3,48); 385 (3,41); 343 (3,28); 328 (3,28); 282 (4,36). - $^1\text{H-NMR}$. (AsCl_3): 8,43 (*s*, 1 H, H-C(6 oder 8)); 8,49 (*s*, 1 H, H-C(8 oder 6)); 8,08 (*d*, $J=5,3$, 1 H, H-C(2)); 7,95 (*d*, $J=9,4$, 1 H, H-C(5)); 7,69 (*d*, $J=9,4$, 1 H, H-C(4)); 7,28 (*d*, $J=5,3$, 1 H, H-C(1)); 4,10 (*qa*, $J=6,9$, 2 H, OCH_2CH_3); 3,09 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C-C}(9)$); 3,00 (*s*, 3 H, $\text{H}_3\text{C-C}(7)$); 1,29 (*t*, $J=6,9$, 3 H, OCH_2CH_3).

$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{BF}_4\text{O}$ (324,13) Ber. C 62,99 H 5,29% Gef. C 59,54 H 5,29%

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 46. Mitteilung: R. Neidlein & R. Gartner, *Monatsh. Chem.* 112, 385 (1981).
- [2] a) R. Zahradnik, J. Michl & J. Kouteckí, *Coll. Czech. Commun.* 29, 1932 (1964); b) G. Rasch, *Wiss. Z. Friedr.-Schiller-Univ. Jena, Math.-Naturwiss. Reihe* 13, 275 (1964); (vgl. *Chem. Abstr.* 66, 32090h); c) R. Zahradnik & C. Parkanyi, *Coll. Czech. Commun.* 30, 3529 (1965); d) R. Zahradnik & C. Parkanyi, *Coll. Czech. Commun.* 30, 3536 (1965); R. Zahradnik, *Angew. Chem.* 77, 1097 (1965); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 4, 1039 (1965); V. Boekelheide & C. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 88, 3950 (1966).
- [3] a) N. Abe, T. Morita & K. Takase, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4755; b) N. Abe, T. Morita & K. Takase, *Tetrahedron Lett.* 1974, 3621; W. K. Gibson, D. Leaver, J. E. Roff & C. W. Cumming, *Chem. Comm.* 1967, 215.
- [4] T. Nakadate, T. Morita & K. Takase, *Chem. Lett.* 1977, 591.
- [5] a) W. K. Gibson, D. Leaver, J. E. Roff & C. W. Cumming, *Chem. Commun.* 1967, 215; b) S. Kuroda, N. Funamizu & Y. Kitahara, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4755.
- [6] K. Hafner, K. P. Meinhard & W. Richarz, *Angew. Chem.* 86, 235 (1974).
- [7] a) K. Hafner, H. Pelster & H. Patzelt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 650, 80 (1961); b) M. Müller, S. Braun & K. Hafner, *Angew. Chem.* 92, 635 (1980).
- [8] D. Meuche & E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 45, 1965 (1961).
- [9] R. Neidlein & W. Kramer, *Chemiker Ztg.* 102, 454 (1978).
- [10] a) D. Meuche, D. Dreyer, K. Hafner & E. Heilbronner, *Helv. Chim. Acta* 50, 1178 (1967); b) A. J. Frey, D. W. Bowen & P. A. Leermakers, *J. Org. Chem.* 32, 1970 (1967).
- [11] W. Liptay in W. Foerst (Hrsg.), *Optische Anregung organischer Systeme*, 2. int. Farbensymposium 1964, S. 263. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1966.