

215. Addition von Dimethylketen an 6-heterosubstituierte Fulvene. Synthese von (\pm)-Filifolon

von Heinz Stadler¹⁾, Max Rey und André S. Dreiding*

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

Herrn Prof. Dr. Karl Schlögl zu seinem 60. Geburtstag gewidmet

(13.VIII.84)

Addition of Dimethylketene to 6-Heterosubstituted Fulvenes. Synthesis of (\pm)-Filifolone

Summary

[2 + 2]Cycloaddition of dimethylketene to 6-ethoxy- (**8**) and 6,6-(tetramethylenedithio)fulvene (**9**) gave the 4-alkylidenebicyclo[3.2.0]heptenones **11** and **12**, respectively. Under the same conditions, 6-(dimethylamino)fulvene (**7**) was acylated to yield the push-pull fulvene **10**. *Raney*-Ni reduction converted the adduct **12** into the monoterpene (\pm)-filifolone ((\pm)-**1**, 52%) and minor amounts of the four related ketones **14–17**. Cycloaddition of a second dimethylketene to the primary cycloadduct **11a** yielded the *cis,transoid,cis*-tricyclic diketone **13**.

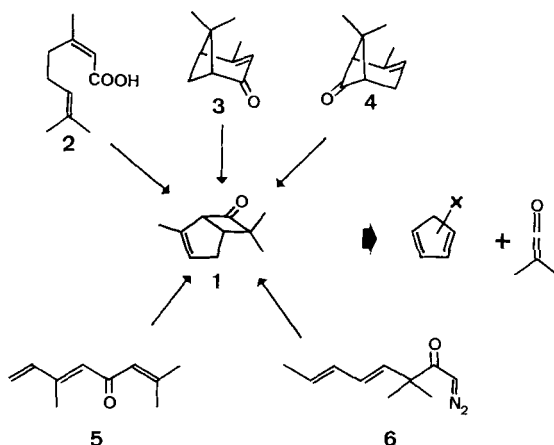
1. Einleitung. – Filifolon (**1**), ein Monoterpen mit einem Bicyclo[3.2.0]heptan-Gerüst, kommt in der Natur in beiden enantiomeren Formen vor, das (1*R*,5*R*)-Isomere in *Ziera smithii* ANDREWS aus Australien und das (1*S*,5*S*)-Isomere in *Artemisia filifolia* TORREY, einer Sandsalbei aus Arizona [1]. Synthetisch ist **1** bisher mittels Ac₂O und NaOAc [2] aus Geraniumsäure (**2**), durch Photolyse aus Verbenon (**3**) [3], durch säurekatalysierte Umlagerung aus Chrysanthenon (**4**) [4] und durch Cyclisierung aus Ocimenon (**5**) [5] und aus dem Diazoketon **6** [6] zugänglich geworden (*Schema 1*).

Retrosynthetisch kann Filifolon (**1**) in Dimethylketen und ein geeignet substituiertes Cyclopentadien zerlegt werden. In früheren Versuchen [7] haben wir Dimethylketen an das Gemisch der sich rasch ineinander umwandelnden Methylcyclopentadiene addiert, wobei aber die Methylgruppe an die falschen Stellen, nämlich an C(2) und an C(3), des Bicyclo[3.2.0]heptan-Adduktes zu liegen kam. Da inzwischen bekannt wurde, dass bei der Addition von Keten an Fulvene die exocyclische olefinische Gruppe an C(4) [8] [9] erscheint, untersuchten wir die Addition von Dimethylketen an 6-heterosubstituierte Fulvene, um anschliessend die Heteromethylidengruppe in eine Methylgruppe umzuwandeln.

2. Additionen von Dimethylketen an 6-heterosubstituierte Fulvene. – Als 6-heterosubstituierte Fulvene wählten wir die folgenden gut zugänglichen und stabilen Verbindungen 6-(Dimethylamino)fulven (**7**) [10], 6-Äthoxyfulven (**8**) [11] und 6,6-(Tetramethylenedithio)fulven (**9**; ähnlich [12]). Bei Additionen von Dimethylketen (*in situ* aus

¹⁾ Aus der geplanten Dissertation von H. St.

Schema 1



Isobutrylchlorid und Et_3N erzeugt) an diese drei Fulvene entstanden 73% Enamin **10**, 60% Enoläther **11** als (3:1)-Stereoisomerengemisch **11a**, **11b**, respektive 65% Keten-thioacetal **12** (Schema 2).

Während die IR-Banden von **11** (1775 cm^{-1}) und **12** (1770 cm^{-1}) einem 4-Ring-Keton entsprechen, deuten sie bei **10** ($1623, 1595\text{ cm}^{-1}$) auf ein 'push-pull'-System hin. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Enamins **10** sind sowohl die δ - als auch die J -Werte vergleichbar mit denjenigen des Röntgenstruktur-analysierten 6-(Dimethylamino)-2-formylfulvens [10] [13] [14]. Die $^1\text{H-NMR}$ δ -Werte und J -Muster des Enoläthers **11** und des Keten-thioacetals **12** sind mit denen anderer Keten-Fulven-Cycloaddukte [9] [15] vergleichbar.

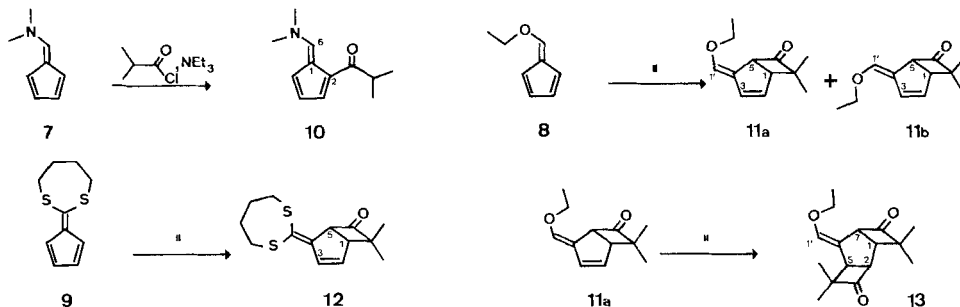
Während die Reaktion von Dimethylketen an das 6-O- und das 6,6-S,S'-substituierte Fulven **8** bzw. **9** den bekannten [2 + 2]Cycloadditionen von Ketenen an Fulvene entspricht [8] [9], kann das mit dem 6-N-substituierten Fulven **7** erhaltene Acyl-Derivat **10** durch Protolyse eines dipolaren Zwischenproduktes (wie bei der Reaktion von Ketenen mit Enaminen [16a]) entstanden sein (vgl. dazu die Pionierarbeiten von K. Hafner *et al.* [16b] über die Reaktivität von **7** mit elektrophilen Reagenzien).

Die Konfiguration der exocyclischen C(4),C(1')-Doppelbindung der voneinander getrennten Stereoisomeren **11a** und **11b** lässt sich aus den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ableiten: Die Tieffeldverschiebung von H-C(5) in **11a** gegenüber **11b** ($4,60$ vs. $4,23$ ppm) und diejenige von H-C(3) in **11b** gegenüber **11a** ($6,52$ vs. $6,15$ ppm), beide verursacht durch das *cis*-gelagerte O-C(1') [17], spricht für die (*Z*)- bzw. (*E*)-Konfiguration von **11a** bzw. **11b**. Diese Konfiguration wird auch durch die stärkere [18] Kopplung von H-C(1') mit H-C(5) ($J = 1,8$ Hz; *trans*-allylische Lage) als mit H-C(3) ($J \approx 0$ Hz; *cis*) in **11a** und diejenige von H-C(1') mit H-C(3) ($J = 1,0$ Hz; *trans*) als mit H-C(5) ($J \approx 0$ Hz; *cis*) in **11b** bestätigt. Auch ein Vergleich der UV-Maxima bei 252 nm für **11a** und bei 261 nm für **11b** mit 1-alkoxy-substituierten Butadienen [19] [20] stützt diese Zuordnung.

Bei der Addition eines weiteren Mols Dimethylketen an **11a** entstand zu 57% der tricyclische Enoläther **13**, dessen Konstitution und Konfiguration aus seinen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ersichtlich sind.

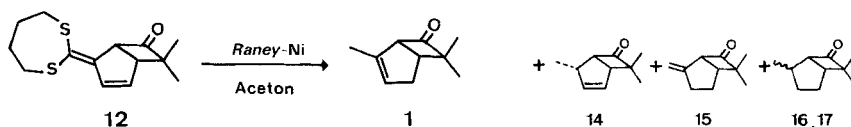
Da in **13** H-C(1') ($6,02$ ppm) sowohl mit H-C(7) ($4,36$ ppm, $J = 2$ Hz) als auch mit H-C(5) ($3,16$ ppm, $J = 1$ Hz) koppelt, kann H-C(5) nicht doppelt allylisch sein, woraus sich die Regioselektivität der zweiten Ketenaddition **11a**→**13** ergibt, welche den Erwartungen mit Enoläthern entspricht. Die *cis*-Verknüpfung der beiden Vierringe mit dem Fünfring drückt sich in den Kopplungen zwischen H-C(2) und H-C(5) ($J = 8$ Hz) und zwischen H-C(1) und H-C(7) ($J = 8$ Hz) aus und die *transoid*-Lage der beiden Ringverknüpfungen ergibt sich aus der geringen Kopplung zwischen H-C(1) und H-C(2) ($J \approx 0$ Hz) [21].

Schema 2



3. Synthese von (\pm)-Filifolon ((\pm)-1). – Als Kandidat für die Umwandlung in (\pm)-Filifolon schien uns das Keten-thioacetal **12** besonders geeignet, da beide notwendigen Schritte, nämlich die hydrogenolytische Spaltung von C,S-Bindungen und die partielle Hydrierung eines konjugierten Diens prinzipiell mit *Raney-Ni* [22] möglich sind. Tatsächlich entstand bei der Behandlung von **12** mit *Raney-Ni* *W2* [23] in Aceton [24] 52% (\pm)-**1** (Schema 3), dessen Eigenschaften mit denen früher beschriebener Präparate [2] [5] identisch waren. Daneben fanden wir im Produkt noch 5 bzw. 2% der beiden (\pm)-Isofilifolone **14** [6] und **15** sowie vermutlich (nach GC/MS) 7 bzw. 8% der (\pm)-Dihydrofilifolone **16** und **17** (vgl. [2]).

Schema 3



Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Wir danken auch der Firma Sandoz AG, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Siehe [25]. Zusätzlich gilt: GC(C): Gaschromatographie auf gepackten Säulen, (1–4 m \times 4 mm), 5–10% stationäre Phase auf 80–100 mesh Chromosorb *W A/W-DMCS*, He als Trägergas, TC-Detektor.

2. (6-(Dimethylamino)fulven-2-yl)-isopropyl-eton (**10**). Eine Lösung von 3,63 g (30 mmol) 6-(Dimethylamino)fulven (**7**) [10] und 4,04 g (40 mmol) NEt_3 in 40 ml CH_2Cl_2 wurde innert 2 Std. tropfenweise mit einer Lösung von 3,72 g (35 mmol) Isobutyrylchlorid in 10 ml CH_2Cl_2 behandelt, 2 Std. bei RT. gerührt, mit 25 ml H_2O und 2mal mit 25 ml ges. NaHCO_3 gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Filtration über eine kurze Kieselgelsäule mit AcOEt/Hexan 4:1 und Umkristallisation aus Cyclohexan/ Et_2O lieferten 4,20 g (73%) **10** als gelbe Nadeln, Schmp. 99–100°. UV (EtOH): 387 (13400), 349 (12900), 248 (16100). IR (CHCl_3): 2985m, 2960m, 2930m, 2865w, 1623s, 1595s, 1495m, 1465m, 1450m, 1425m, 1415m, 1385s, 1370s, 1345s, 1315m, 1120m, 1035m, 935s. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 9,09 (br. s, 1H, H-C(6)); 7,17 (dd, $J = 3,2, 1,5$, 1H, H-C(3)); 6,89 (dd, $J = 4,5, 1,5$, 1H, H-C(5)); 6,41 (ddd, $J = 4,5, 3,2, 0,8$, 1H, H-C(4)); 3,48 (sept., $J = 7$, 1H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 3,38, 3,28 (2s, je 3H, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 1,15 (d, $J = 7$, 6H, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). $^{13}\text{C-NMR}$ (20 MHz, CDCl_3): 201,7 (s, C=O); 154,5 (d, C(6)); 128,7 (d); 128,1 (s, C(2)); 123,0 (d); 120,3 (d); 114,3 (s, C(1)); 47,4, 40,2 (2q, $(\text{CH}_3)_2\text{N}$); 35,9 (d, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$); 19,8 (q, $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$). MS (70 eV): 191 (39), 148 (100), 120 (36), 105 (9), 77 (11). Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{17}\text{NO}$ (191,27): C 75,35, H 8,95, N 7,32; gef.: C 75,08, H 8,76, N 7,06.

3. 4-[(Z)- und (E)-Äthoxymethyliden]-7,7-dimethylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**11a** bzw. **11b**). Eine Lösung von 3,66 g (30 mmol) 6-Äthoxyfulven (**8**) [11] und 4,04 g (40 mmol) NEt_3 in 40 ml siedendem Hexan wurde innert 2 Std. tropfenweise mit einer Lösung von 3,72 g (35 mmol) Isobutyrylchlorid in 10 ml Hexan behandelt. Nach 2 Std. Erhitzen unter Rückfluss sowie nach Aufarbeitung und Filtration wie in Kap. 2 wurde bei 90°/0,01 Torr destilliert: 3,46 g (60%) farbloses Öl, nach GC (A; *OV-1*, 50–218°) ein (3:1)-Gemisch **11a/11b**. Zur Charakterisierung wurde ein Teil chromatographisch (LC(A), Hexan/AcOEt 9:1) aufgetrennt. Fraktion 1 enthielt **11a**. UV (EtOH): 252 (9500). IR (CHCl_3): 3030w, 2965m, 2930m, 2900w, 2880m, 2865m, 1775s, 1675m, 1460m, 1445m, 1355m, 1300m, 1185m, 1125s. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 6,27 (*d*, $J = 1,8$, 1H, H-C(1')); 6,15 (*dd*, $J = 5,5$, 1, 1H, H-C(3)); 5,70 (*dd*, $J = 5,5$, 3, 1H, H-C(2)); 4,60 (*dd*, $J = 7$, 1,8 [6,27], 1H, H-C(5)); 3,92, 3,82 (je *qd*, $J = 11$, 7, zusammen 2H, OCH_2CH_3); 3,26 (*ddd*, $J = 7$, 3, 1, 1H, H-C(1)); 1,26 (*s*, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}(7)$); 1,24 (*t*, $J = 7$, 3H, OCH_2CH_3); 0,98 (*s*, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}(7)$). MS (70 eV): 192 (6), 149 (7), 122 (88), 107 (30), 105 (10), 94 (77), 91 (52), 66 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (192,26): C 74,96, H 8,39; gef.: C 74,98, H 8,20.

Fraktion 2 enthielt **11b**. UV (EtOH): 261 (8400). IR (CHCl_3): 3030w, 2960m, 2930m, 2865w, 1775s, 1670m, 1460m, 1445m, 1380m, 1190m, 1130m. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 6,52 (*ddd*, $J = 5,5$, 1,5, 1 [5,97], 1H, H-C(3)); 5,97 (br. *s*, 1H, H-C(1')); 5,9–5,8 (*m*, 1H, H-C(2)); 4,23 (*d*, $J = 7$, 1H, H-C(5)); 3,80 (*q*, $J = 7$, 2H, OCH_2CH_3); 3,27 (*ddd*, $J = 7$, 3, 1,5, 1H, H-C(1)); 1,24 (*s*, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}(7)$); 1,21 (*t*, $J = 7$, 3H, OCH_2CH_3); 0,98 (*s*, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}(7)$). MS (70 eV): 192 (100), 149 (7), 122 (100), 107 (23), 105 (10), 94 (54), 91 (38), 66 (49). Anal. ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (192,26): C 74,96, H 8,39; gef.: C 74,85, H 8,22.

4. (1RS,2RS,5RS,7RS)-6-[(Z)-Äthoxymethyliden]-4,4,9,9-tetramethyltricyclo[5.2.0.0^{2,5}]nonan-3,8-dion (**13**). Eine Lösung von 0,576 g (3 mmol) **11a** und 0,404 g (4 mmol) NEt_3 in 5 ml siedendem Hexan wurde innert 1 Std. tropfenweise mit einer Lösung von 0,372 g (3,5 mmol) Isobutyrylchlorid in 1 ml Hexan behandelt, 3 Std. unter Rückfluss erhitzt, mit 5 ml H_2O und 2mal mit 5 ml ges. NaHCO_3 gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Umkristallisation aus Hexan/ Et_2O lieferte 0,450 g (57%) **13** als farblose Nadeln, Schmp. 89–91°. IR (CHCl_3): 2965m, 2930w, 2870w, 1770s, 1675m, 1460m, 1445w, 1305w, 1175m. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 6,02 (*dd*, $J = 2$ [4,36], 1 [3,16], 1H, H-C(1')); 4,36 (*ddd*, $J = 8$, 2 [6,02], 2 [3,16], 1H, H-C(7)); 3,90 (*d*, $J = 8$ [3,16], 1H, H-C(2)); 3,84, 3,79 (je *qd*, $J = 11$, 7, zusammen 2H, OCH_2CH_3); 3,16 (*ddd*, $J = 8$, 2 [4,36], 1 [6,02], 1H, H-C(5)); 2,71 (*d*, $J = 8$ [4,36], 1H, H-C(1)); 1,24, 1,13, 1,00, 0,87 (4s, je 3H, 2 $\text{CH}_3\text{-C}(3)$, 2 $\text{CH}_3\text{-C}(8)$); 1,20 (*t*, $J = 7$, OCH_2CH_3). MS (70 eV): 262 (1), 192 (13), 149 (32), 122 (100), 107 (14), 94 (18), 91 (17), 66 (10). Anal. ber. für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_3$ (262,35): C 73,25, H 8,45; gef.: C 74,03, H 8,65.

5. 6,6-(Tetramethylendithio)fulven (**9**). In Analogie zu der in [12] für 6,6-(Äthylendithio)fulven beschriebene Methode erhielt man aus 9,60 g (200 mmol) (90 mmol) 50proz. NaH (in Mineralöl) in 50 ml THF, 13,3 g (200 mmol) Cyclopentadien, 6 ml (100 mmol) CS_2 und 23,6 g (110 mmol) 1,4-Dibrombutan 16,6 g (85%) **9** als gelbe Plättchen, Schmp. 86–88°. UV (EtOH): 356 (17000), 288 (3350). IR (CHCl_3): 3105w, 3000m, 2920s, 2850m, 1612w, 1524s, 1445s, 1435s, 1410s, 1355s, 1300m, 1082s, 1005m. $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3): 6,7–6,2 (*m*, 4H, H-C(2), H-C(3), H-C(4), H-C(5)); 3,3–2,9 (*m*, 4H, 2H-C(1'), 2H-C(4')); 2,3–1,9 (*m*, 4H, 2H-C(2'), 2H-C(3')). MS (70 eV): 196 (49), 108 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{S}_2$ (196,33): C 61,18, H 6,16; gef.: C 61,63, H 6,66.

6. 4-(1,3-Dithiepan-2-yliden)-7,7-dimethylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**12**). Eine Lösung von 11,8 g (60 mmol) **9** und 8,08 g (80 mmol) NEt_3 in 80 ml CH_2Cl_2 wurde innert 2 Std. mit einer Lösung von 7,45 g (70 mmol) Isobutyrylchlorid in 20 ml CH_2Cl_2 behandelt, 2 Std. unter Rückfluss erhitzt, mit 40 ml H_2O und 2mal mit 40 ml ges. NaHCO_3 gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und eingedampft. Filtration über eine kurze Kieselgelsäule mit AcOEt/Hexan 1:1 und Umkristallisation aus (i-Pr) $_2\text{O}$ /Hexan lieferte 10,4 g (65%) **12** als leicht gelbliche Plättchen, Schmp. 83,0–84,5°. UV (EtOH): 304 (17700), 218 (7100). IR (CHCl_3): 3000w, 2960m, 2925m, 2880m, 1770s, 1570w, 1460w, 1442w, 1436w, 1411w, 1019m. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 6,64 (*dd*, $J = 5,5$, 1,5, 1H, H-C(3)); 6,04 (*ddd*, $J = 5,5$, 3, 1, 1H, H-C(2)); 4,62 (*dd*, $J = 6,5$, 1, 1H, H-C(5)); 3,33 (*ddd*, $J = 6,5$, 3, 1,5, 1H, H-C(1)); 3,2–2,7 (*m*, 4H, 2 SCH_2); 2,2–1,7 (*m*, 4H, 2 CH_2); 1,27 (*s*, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}(7)$); 0,98 (*s*, 3H, $\text{CH}_3\text{-C}(7)$). MS (70 eV): 266 (17), 223 (43), 196 (100), 149 (14), 135 (53), 108 (67), 91 (15). Anal. ber. für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{OS}_2$ (266,42): C 63,11, H 6,81, S 24,06; gef.: C 63,00, H 6,62, S 23,83.

7. Reduktion von **12** mit Raney-Ni. (\pm)-Filifolon (= 4,7,7-Trimethylbicyclo[3.2.0]hept-3-en-6-on; (\pm)-**1**). Zu einer Suspension von ca. 10 g *W*-2-Raney-Ni [23] in 10 ml Aceton [24] wurde innert 10 Min. eine Lösung von 1,33 g (5 mmol) **12** in 4 ml Aceton getropft und anschließend das Gemenge 30 Min. bei RT. gerührt. Filtrieren, Eindampfen und Destillieren bei 70°/15 Torr lieferten 0,562 g (75%) Gemisch **14/1/16/17/15** (Reihenfolge der Retentionszeiten) im Verhältnis 7:69:10:11:3 (GC (A), 50–218°). Die Komponenten **14**, **1** und **15** konnten präparativ mit GC (C; Carbowax, 100–180°) abgetrennt werden. Fraktion 1 enthielt 4-endo-7,7-Trimethylbicyclo[3.2.0]hept-2-en-6-on (**14**), ein (\pm)-Isofilifolon. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 5,74 (*ddd*, $J = 7,5$, 1,5, 1,5, 1H, H-C(3)); 5,67 (*ddd*, $J = 5,5$, 3,5, 1,5, 1H, H-C(2)); 3,78 (*dd*, $J = 9,5$, 7,5, 1H, H-C(5)); 3,12 (*ddd*,

$J = 8, 3.5, 1.5, 1\text{H}, \text{H}-\text{C}(1)$; $3.1-2.9$ (*m*, $1\text{H}, \text{H}-\text{C}(4)$); 1.22 (*s*, $3\text{H}, \text{CH}_3-\text{C}(7)$); 1.14 (*d*, $J = 7, \text{CH}_3-\text{C}(4)$); 0.93 (*s*, $3\text{H}, \text{CH}_3-\text{C}(4)$). GC/MS (70 eV): 150 (11), 135 (17), 122 (38), 107 (87), 91 (39), 70 (100).

Fraktion 2 enthielt (\pm)-*Filifolon* ((\pm)-**1**). IR (CHCl_3), $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3), GC/MS: identisch mit den in [5] und [2] beschriebenen.

Fraktion 3 enthielt (\pm)-**1** und zwei Nebenprodukte im Verhältnis 3:1:1. Da die beiden Nebenprodukte im GC/MS M^+ bei 152 zeigten, interpretieren wir sie als die zwei stereoisomeren (\pm)-*Dihydrofilifolone* **16** und **17**.

Fraktion 4 enthielt *7,7-Dimethyl-4-methylenbicyclo[3.2.0]heptan-6-on* (**15**), ein (\pm)-*Isofilifolon*. IR (CHCl_3): 2960*m*, 2930*m*, 2865*w*, 1765*s*, 1655*w*, 1260*w*. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): 4,91 (*br. s*, $2\text{H}, \text{CH}_2=\text{C}(4)$); 4,03 (*dd*, $J = 8, 0.5, 1\text{H}, \text{H}-\text{C}(5)$); 2,7–2,6 (*m*, $1\text{H}, \text{H}-\text{C}(1)$); 2,4–2,3 (*m*, $2\text{H}, 2\text{H}-\text{C}(3)$); 2,0–1,8 (*m*, $2\text{H}, 2\text{H}-\text{C}(2)$); 1,21 (*s*, $3\text{H}, \text{CH}_3-\text{C}(7)$); 1,02 (*s*, $3\text{H}, \text{CH}_3-\text{C}(7)$). GC/MS (70 eV): 150 (2), 122 (32), 107 (53), 91 (18), 80 (100), 70 (67).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] R. B. Bates, M. J. Onore, S. K. Paknikar, C. Steelink & E. P. Blanchard, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1967, 1037; S. J. Torrance & C. Steelink, J. Org. Chem. 39, 1068 (1974).
- [2] J. J. Beerebom, J. Am. Chem. Soc. 85, 3525 (1963); J. Org. Chem. 30, 4230 (1965).
- [3] W. F. Erman, J. Am. Chem. Soc. 89, 3828 (1967).
- [4] W. F. Erman, J. Am. Chem. Soc. 91, 779 (1969); W. F. Erman, R. S. Treptow, P. Bakuzis & E. Wenkert, *ibid.* 93, 657 (1971).
- [5] D. R. Adams, S. P. Bhatnagar, R. C. Cookson & R. M. Tuddenham, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1975, 1741.
- [6] T. Hudlicky & T. Kutchan, Tetrahedron Lett. 21, 691 (1980).
- [7] U. A. Huber & A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 53, 495 (1970).
- [8] K. N. Houk, J. K. George & R. E. Duke, Jr., Tetrahedron 30, 523 (1974).
- [9] E. M. Gordon, J. Pluscek & M. A. Ondetti, Tetrahedron Lett. 22, 1871 (1981).
- [10] H. Meerwein, W. Florian, N. Schön & G. Stopp, Justus Liebigs Ann. 641, 1 (1961); K. Hafner, K. H. Vöpel, G. Ploss & C. König, *ibid.* 661, 52 (1963).
- [11] V. A. Mironov, M. E. Dolgaya & V. T. Luk'yanov, J. Org. Chem. USSR 15, 1594 (1979).
- [12] R. Gompper & E. Kutter, Chem. Ber. 98, 2825 (1965).
- [13] A. Mannschreck & U. Kölle, Chem. Ber. 102, 243 (1969).
- [14] H. L. Ammon, Acta Crystallogr., Sect. B 30, 1731 (1974).
- [15] R. E. Harmon, W. D. Barta, S. K. Gupta & G. Slomp, J. Chem. Soc. C 1971, 3645.
- [16] a) P. Otto, L. A. Feiler & R. Huisgen, Angew. Chem. 80, 759 (1968); b) K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm & K. H. Vöpel, *ibid.* 75, 35 (1963).
- [17] L. M. Jackmann & S. Sternhell, in 'Applications of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry', 2nd edn., Pergamon Press, Oxford, 1969.
- [18] G. P. Newsoroff & S. Sternhell, Austr. J. Chem. 25, 1669 (1972).
- [19] G. J. Martin, M. C. Jouet, J. P. Dorie, J. P. Gouesnard, S. Odiot & M. L. Martin, Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 2508.
- [20] V. Bertin, S. Odiot, J. P. Dorie & M. L. Martin, J. Mol. Struct. 8, 127 (1971).
- [21] G. A. Taylor & S. Yildirim, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 1981, 3129.
- [22] R. L. Augustine, 'Catalytic Hydrogenation', Marcel Dekker Inc., New York, 1965; 'Reductions', Marcel Dekker Inc., New York, 1968.
- [23] R. Mozingo, Org. Synth. Coll. Vol. 3, 181 (1955).
- [24] G. Rosenkranz, St. Kaufmann & J. Romo, J. Am. Chem. Soc. 71, 3698 (1949).
- [25] H. Stadler, M. Rey & A. S. Dreiding, Helv. Chim. Acta 67, 1379 (1984).