

N,C10-Überbrückte Morphinalkaloide, 5H-10,13-Iminoethano-phenanthro[4,5-bcd]furan, 3. Mitt.

W. Fleischhacker*, K. Florkova [1] und B. Richter

Institut für Pharmazeutische Chemie, Universität Wien, A-1090 Wien, Österreich

N,C10-Bridged Morphine Alkaloids. 5H-10,13-Iminoethano-phenanthro[4,5-bcd]furan, III

Summary. In continuation of our recent papers [2, 3] a successful approach to N,C-10-bridged morphine derivatives by rearrangement of the chloroacetate of the previously described indolino-codeinone dimethylacetal is described.

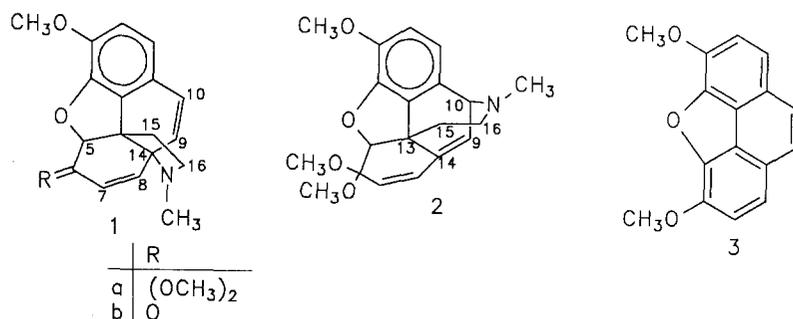
Keywords. (5H)-10,13-Iminoethano-phenanthro[4,5-bcd]furan; (5H) 3,6-Dimethoxy-N-methyl-14,13-iminoethano-phenanthro[4,5-bcd] (8H)-8-chloroacetate; (5H)-3,6,8-Trimethoxy-(8H)14,13-iminoethanophenanthro[4,5-bcd]furan.

Einleitung

Wir haben unlängst über Synthese und Reaktionen von N,C-10-überbrückten Morphinderivaten **2** berichtet, wobei der Schlüsselschritt in einer thermodynamisch kontrollierten Allylumlagerung von quartären Ammoniumsalzen **1a**·CH₃X zu **2**·CH₃X bestand [2, 3]. Auslösend für diese Umlagerung ist zweifellos die quartäre Natur des Stickstoffs, die zu einer starken Polarisierung und damit zur Labilität der Bindung N-C-14 führt. Für diese spezifische Umwandlung ist die Allylstellung zweier Doppelbindungen im Edukt **1a**·CH₃X zum quartären Stickstoff verantwortlich. Wir haben erwähnt, daß die Rolle des Aktivators über die Positivierung des Stickstoffs durch ein saures Proton übernommen werden könnte, dessen Säurestärke jedoch so gering sein sollte, daß die Acetalgruppierung nicht hydrolysiert wird.

Ergebnisse und Diskussion

Eine Umlagerung durch Mineralsäuren, die natürlich auf der Stufe des entsprechenden Ketons **1b** erfolgen würde, konnte nicht beobachtet werden, sodaß geschlossen werden muß, daß die Umlagerung mit der Erhaltung der Acetalgruppierung (**1a**) gekoppelt ist. Daher wurde nach organischen Säuren gesucht, die genügend stark waren, die Allylumlagerung zu bewirken, ohne die Acetalfunktion zu gefährden. Der

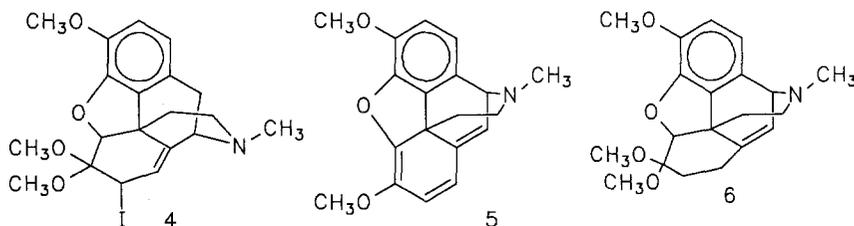


Versuch, das Benzoat von **1a** (pK_a -Wert der Benzoesäure: 4.20) in Dioxan umzuwandeln, verlief negativ. Daher suchten wir nach einer stärkeren organischen Säure, um das Ausmaß der Protonierung am Stickstoff zu steigern und dadurch die gewünschte Reaktion zu initiieren. Chloressigsäure hat einen pK_a -Wert von 2.86; sie ist somit stärker sauer als Benzoesäure, dennoch war nach unseren bisherigen Erfahrungen eine Verseifung des Acetals nicht zu befürchten.

Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der Salze von **1a** mit Säuren unterschiedlicher Stärke zeigen eine interessante, jedoch nicht unerwartete Korrelation zu deren pK_a -Werten, ist doch für die chemische Verschiebung die Ladungsdichte am benachbarten Atom konstitutiv [4]: Im Spektrum des Chloracetats erscheint das Signal der N-Methylgruppe mit 2.70 ppm gegenüber dem entsprechenden Signal des Benzoats ($\delta = 2.56$) deutlich paramagnetisch verschoben, sodaß das $^1\text{H-NMR}$ Spektrum gewissermaßen die Stärke der Broenstaedt-Säure widerspiegelt.

1a·ClCH₂COOH wurde zunächst 2 Stunden in Methanol erhitzt, dabei kam es jedoch zu keiner Reaktion. Daher wurde in Dioxan umgelagert. Nach basischer Aufarbeitung und Chromatographie wurden mehrere definierte Substanzen isoliert: 6-Methoxy-methyl-morphenol (**3**), ein stickstoff-freies vollaromatisches Produkt in einer Ausbeute von 3%, das in geringer Menge auch bei Hoffmann-Eliminierung von 7-Iod-neopinondimethylacetalmethoiodid (**4**) erhalten worden war [2]. Eine weitere isolierte Substanz war das 9,10-Didehydro-indolinocodeinon (**1b**) [5] in 37%-iger Ausbeute, das durch Acetalhydrolyse entsteht, die jedoch eine unerwünschte Nebenreaktion darstellt. Damit ist offensichtlich, daß das Problem der Auswahl einer geeigneten Säure im Sinne der vorangehenden Darlegungen noch nicht gelöst ist: Während bei Benzoesäure (pK_a 4.20; N-Methyl-Signal im $^1\text{H-NMR}$ 2.56 ppm) keine Reaktion stattfand, hat die Anwendung der Chloressigsäure (pK_a 2.86; N-Methyl-Signal 2.70 ppm) bereits eine beträchtliche Acetalverseifung zur Folge.

Als dritte Komponente des Reaktionsgemisches wurde eine neue, bisher noch nicht bekannte Verbindung isoliert (Ausbeute 31%), deren $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum im



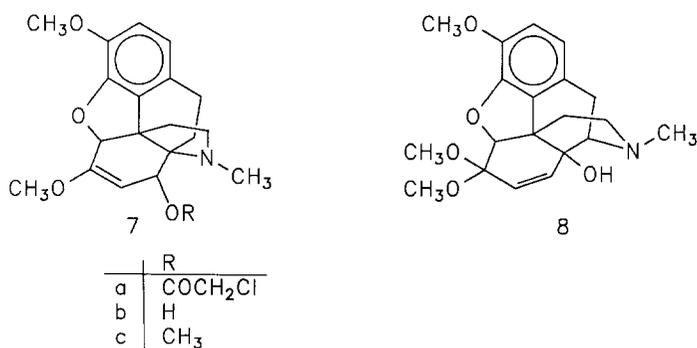
olefinischen Bereich (zwischen 5 und 6 ppm) gewisse Analogien mit dem der kürzlich erstmals beschriebenen Verbindung **6** aufwies [3]*. Allerdings sind neben dem unterschiedlichen Sättigungsgrad im Ring C die beiden acetalischen Methoxylsignale von **6** durch ein einziges Methoxyl-Signal bei 3.68 ppm ersetzt, was auf das Vorliegen eines Enolethers hinweist. Auffallend ist, daß das N-Methyl-Signal mit $\delta = 2.95$ ungewöhnlich tief zur Resonanz kommt. Weiters bemerkenswert ist die Beobachtung, daß jener Frequenzbereich zwischen 5 und 4 ppm signalfrei ist, in dem erfahrungsgemäß das Signal des H-5 (in der Morphinan-Nomenklatur) bei intakter Epoxybrücke zu finden ist. Dadurch scheint plausibel, daß sich die Doppelbindung des Enolethers zwischen C-5 und C-6 befindet, sodaß alle Daten für die Struktur **5** sprechen. Im Verschiebungsbereich olefinischer Protonen zwischen 6.6 und 5.0 ppm werden vier Signale gezählt, die Differenzierung der Signalaare H-9,10 und H-7,8, deren Kopplungsbeziehung durch Entkopplungsexperimente feststand, gelang durch Vergleich des Protonenspektrums von **5** mit dem seines Methylierungsproduktes $5 \cdot \text{CH}_3\text{I}$, da durch die Quartärisierung eine Änderung der Resonanzlage nur im Bereich räumlicher Nähe eintritt, wodurch in erster Linie eine Änderung der Verschiebung von H-10, in geringerem Maße von H-9 zu erwarten ist. Tatsächlich zeigt das Protonenspektrum von $5 \cdot \text{CH}_3\text{I}$ eine starke Tieffeldverschiebung eines Signals (von 5.12 ppm in **5** auf 5.77 ppm), wodurch die Dubletts von H-9 und H-10 zu einem AB-System entarten, da die Signallage von H-9 gegenüber der tertiären Base nur geringfügig verändert wird. Damit sind die beiden Protonen H-9 und H-10 aufgefunden und auch differenziert. Die beiden anderen – erstaunlich weit paramagnetisch verschobenen – miteinander koppelnden Protonen behalten ihrer Verschiebung bei und sind somit als H-7 und H-8 identifiziert. Gleichzeitig erscheint bei $5 \cdot \text{CH}_3\text{I}$ nun im Bereich von 4.9 ppm beachtlich tieffeldig das Signal eines der beiden H-16 als dublettisiertes Dublett, welches über Entkopplungsexperimente zum geminalen, bei hohen Feldstärken (400 MHz) isolierten Signal des zweiten H-16 bei 3.27 ppm führt, das allerdings als 8-Liniensignal auftritt, während das H-16 bei 4.9 ppm neben der geminalen nur eine vicinale Kopplung (H-15) hat. Erstaunlich bei der Analyse des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **5** ist, daß das benzyliche H-10 gegenüber dem in der Verbindung **6**, die als bestvermessene Substanz Referenzcharakter besitzt [3], noch deutlich paramagnetisch verschoben ist (5.12 gegenüber 4.01 ppm). Das korreliert übrigens gut mit der starken Tieffeldlage des N-Methyl-Signals und zeugt von einer starken Spannung des Systems. Eine Rechnung [6] ergab für $5 \cdot \text{CH}_3\text{I}$ folgende Diederwinkel: H-15 α , H-16 α : 51.3°; H-15 α , 16 β : 166.8°; H-15 β , 16 α : 67.4°; H-15 β , 16 β : 48.5° (α ist stets quasiäquatorial). Eine plausible Erklärung für die herausragende Tieffeldverschiebung eines H-16 kann aufgrund des mit dem Rechenprogramm ermittelten Abstandes von H-16 β zu der Doppelbindung C-9, C-14 mit 2.5 Å nur schwer gegeben werden. Die Werte des $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrums ergänzten gut den Befund des Protonenspektrums. Ein sehr tieffeldiges Signal ($\delta = 156.7$ ppm) des C-14 deutet auf die „Enge“ einer durch mehrfach konjugierte Doppelbindungen gespannten Struktur. Die Signallage von C-6 ($\delta = 146.23$) ist in guter Übereinstimmung mit den Literaturwerten für Enolether. Ein in seiner Verschiebung einzigartiges C-Atom

* Bezüglich der Lokantenbezeichnung siehe [2, 3]

stellt C-5 mit 107.83 ppm dar, was für die ringgespannte Situation dieses olefinischen, enolischen C extrem hochfeldig scheint (107 ppm gegenüber 146 ppm des C-6). Interessant ist die Verschiebung des Signals von C-10, das mit 95.22 ppm besonders tief zur Resonanz kommt; die Anomalie stimmt mit dem δ -Wert des Protonen-Spektrums (H-10: 5.12 ppm) gut überein. Übrigens ist **5**·CH₃I (bzw. das saure Salz von **5**) strukturell nicht mehr weit entfernt von dem oben erwähnten stickstofffreien 6-Methoxy-methylmorphenol (**3**): N-C10-Bindungsbruch und interne Stabilisierung des Carbeniumions führt übersichtlich zu einer Sprengung der C13-C15-Bindung unter Eliminierung von Dimethylethylamin.

Es wurde weiters versucht, den Enoether **5** in zweierlei Richtungen zu modifizieren: Einmal sollte durch Hydrolyse mit Mineralsäure das Keton entstehen. Zum andern ist der Enoether ja als Zwischenprodukt einer Acetalbildung zu verstehen und sollte mit absolutem Methanol unter saurer Katalyse (*p*-Toluolsulfonsäure) in das Acetal umgewandelt werden können. Beide Versuche schlugen fehl. Der Versuch einer Hydrierung führte zu einer Mischung vieler Verbindungen, die sich jedoch als nicht trennbar erwies.

Eine viertes Produkt der sauren Umlagerung von **1a** wurde in 8% Ausbeute isoliert: Es handelt sich um ein durch eine Chloracetyl-Gruppe in Position C-8 substituiertes 6-Methylenolat von 9,10-Didehydro-indolinocodeinon (**7a**). Im ¹³C-NMR-Spektrum von **7a** fällt die starke Hochfeldverschiebung des olefinischen C-7 bei 88.72 ppm auf, was jedoch mit dem in der Literatur angegebenen Wert für β -C-Atome von Enolechtern in ausgezeichneter Übereinstimmung ist [7]. Die Verbindung erleidet in alkalischem Milieu Hydrolyse zum 8-Hydroxy-7,8-dihydro-indolinocodeinon-enoether **7b**, der beim Erhitzen mit Mineralsäure zum Didehydroindolinocodeinon (**1b**) führt; das erwartete 8-Hydroxyketon konnte nicht gefaßt werden.



Bei der chromatographischen Aufarbeitung der Mutterlaugen der sauren Umlagerung von **1a** konnten weitere Substanzen in sehr geringer Menge (ca. 1%) isoliert werden: Das literaturbekannte **8** und eine neue Verbindung **7c**, die als interessantes Strukturelement ein 1,3-Dimethoxy-Allylsystem besitzt. Die Hydrolyse von **7c**, mit Mineralsäure führt zum Didehydroindolinocodeinon **1b**, das ja schon Fraktion der chromatographischen Trennung der Reaktionsmischung war. Während die Verbindung **8** durch Vergleich mit einer authentischem Probe leicht zu charakterisieren war, handelt es sich bei **7c** um eine neue Substanz. Die vorgeschlagene Struktur beruht allerdings nur auf der Interpretation eines ¹H-NMR-Spektrums, welches unter Berücksichtigung der ¹H-NMR-Daten des entsprechenden Carbinols **7b** ausgewertet wurde.

Experimenteller Teil

Schmp. (unkorr.): Kofler Heitztischmikroskop, IR-Spektren: Perkin Elmer X-298. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren: Bruker AC-80, WM-250, AM-400WB (TMS als innerer Standard, δ in ppm, J in Hz). MS-Spektren: Varian MAT 111A. Schichtchromatographie: DC-Plastikfolien Kieselgel 60 F₂₅₄ (Schichtdicke 0.2 mm), PSC-Fertigplatten Kieselgel 60 F₂₅₄, Säulenchromatographie: Kieselgel 60, Korngröße 0.040–0.063 mm (Merck).

1·Benzoat

1.073 g (3.15 mmol) **1a** werden in 40 ml Methanol mit 384 mg (3.15 mmol) Benzoesäure versetzt. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibt 1.41 g farbloser Rückstand. ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 8.9–8.2 (m, 1H, austauschb. saures H), 8.2–8.0 (m, 2H, H-2', 6'), 7.6–7.3 (m, 3H, H-3', 4', 5'), 6.63 (s, 2H, H-1, 2), 6.46 (d, 1H, H-10, $J_{9,10}$ = 9.6 Hz), 5.88 (qu, 2H, H-7, 8, $J_{7,8}$ = 9 Hz), 5.79 (d, 1H, H-9), 4.87 (s, 1H, H-5), 3.92 (s, 3H, arom. OCH_3), 3.37, 3.14 (s, s, 3H, 3H, acet. OCH_3), 2.56 (s, 3H, NCH_3).

1·Chloracetat

341 mg (1 mmol) **1a** in 10 ml Methanol wird mit 98 mg (1 mmol) Chloressigsäure versetzt und die Lösung i. Vak. eingedampft: Der ölige Rückstand wird gemessen. ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 6.70 (s, 2H, H-1, 2), 6.59 (d, 1H, H-10, $J_{9,10}$ = 10 Hz), 6.01 (qu, 2H, H-7, 8, $J_{7,8}$ = 9.8 Hz), 5.83 (d, 1H, H-9), 4.88 (s, 1H, H-5), 4.07 (s, 2H, ClCH_2), 3.93 (s, 3H, arom. OCH_3), 3.38, 3.24 (s, s, 3H, 3H, acet. OCH_3), 2.70 (s, 3H, NCH_3).

Umlagerung von **1a**·Chloracetat

788 mg (2.31 mmol) **1a** wird mit 228 mg (2.3 mmol) Chloressigsäure in 25 ml Dioxan 2 h rückflußerhitzt, wonach im NMR-Spektrum kein Edukt mehr nachweisbar ist. Es wird basisch aufgearbeitet: Man versetzt mit 1 ml 2N Na_2CO_3 -Lösung und extrahiert mit CH_2Cl_2 , wobei nach Trocknen und Eindampfen 650 mg rotbraunes Öl zurückbleibt, das über eine Kieselgel-Säule chromatographiert wird (Laufmittel PE/EtAc/TEA 8/2/1):

1. Zone: 20 mg **3** (3%) 6-Methoxy-methylmorphenol;
2. Zone: 220 mg **5** (31%);
3. Zone: 75 mg **7a** (8%);
4. Zone: 20 mg 9-OH-Indolinocodeinondimethylacetal (2.4%) [8];
5. Zone: 250 mg **1b** (37%).

(10H)-10,13-Iminoethano-3,6-dimethoxy-N-methyl-phenanthro [4,5-bcd] furan (**5**)

Aus Ethylacetat eigelbe Kristalle, Schmp. 175–177°.

IR(KBr): 1642 cm^{-1} (Enolether-Bande). ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 6.56 (qu, 2H, H-1, 2, $J_{1,2}$ = 8 Hz), 6.33 (d, 1H, H-8, $J_{7,8}$ = 9 Hz), 6.18 (d, 1H, H-7), 5.63 (d, 1H, H-9, $J_{9,10}$ = 7 Hz), 5.12 (d, 1H, H-10), 3.84 (s, 3H, arom. OCH_3), 3.68 (s, 3H, Enol- OCH_3), 2.95 (s, 3H, NCH_3), 2.79 (m, 1H, H-16), 2.67–2.60 (m, 1H, H-16), 2.46–2.42 (m, 1H, H-15), 2.13–2.04 (m, 1H, H-15). ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 156.71 (C-14), 146.24 (C-6), 141.36 (C-4), 134.84 (C-3), 130.03 (C-12), 125.02 (C-9), 124.61 (C-11), 124.38 (C-8), 117.55 (C-1), 117.00 (C-7), 112.11 (C-2), 107.83 (C-5), 95.22 (C-10), 58.85 (C-13), 56.07 (arom. OCH_3), 55.10 (Enol- OCH_3), 48.75 (C-16), 40.58 (C-15), 36.20 (NCH_3). $\text{C}_{19}\text{H}_{19}\text{NO}_3$ (309.365): ber. C 73.77, H 6.19, N 4.53; gef. C 73.94, H 6.06, N 4.52. Molmasse (MS): 309.

(10H)-10,13-Iminoethano-3,6-dimethoxy-N-methyl-phenanthro[4,5-bcd]furan-methiodid (**5**· CH_3I)

30 mg **5** in 3 ml Methanol werden mit 0.2 ml CH_3I versetzt und 24 h verschlossen stehengelassen. Man destilliert das Lösungsmittel ab, worauf 40 mg Rückstand verbleibt. ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 6.77 (qu,

2H, H-1, 2, $J_{1,2} = 8$ Hz), 6.46 (d, 1H, H-8, $J_{7,8} = 10$ Hz), 6.27 (d, 1H, H-7) 5.77 (qu, 2H, H-9, 10, $J_{9,10} = 8$ Hz), 4.92 (dd, 1H, H-16, $J_{gem} = 16$ Hz, $J_{vic} = 7$ Hz), 3.89 (s, 3H, arom. OCH₃), 3.84 (s, 3H, quart. NCH₃), 3.82 (s, 3H, Enol-OCH₃), 3.45 (s, 3H, quart. NCH₃), 3.25 (m, 1H, H-16), 2.80–2.60 (m, 2H, H-15).

(5H)-3,6-Dimethoxy-N-methyl-14,13-iminoethano-phenanthro[4,5-bcd] (8H)-8-chloracetat (**7a**)

Aus Methanol farblose Kristalle, Schmp. 122–124°. IR (KBr): 1748 cm⁻¹ (Ester-Bande), 1675 cm⁻¹ (Enolether-Bande). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.66$ (s, 2H, H-1, 2) 6.64 (d, 1H, H-10, $J_{9,10} = 8$ Hz), 5.84 (d, 1H, H-9), 5.62 (d, 1H, H-7, $J_{7,8} = 6$ Hz), 5.06 (s, 1H, H-5), 4.88 (d, 1H, H-8), 3.89 (s, 3H, arom. OCH₃), 3.62 (s, 3H, Enol-OCH₃), 3.56 (qu, 2H, COCH₂Cl, $J_{gem} = 15$ Hz), 2.55 (s, 3H, NCH₃). ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 167.08$ (Carboxyl-Gr.), 155.89 (C-6), 144.64, 144.53 (C-3, 4), 129.70 (C-12), 128.80 (C-9), 124.50 (C-10), 123.38 (C-11), 118.02 (C-1), 112.52 (C-2), 94.08 (C-5), 88.72 (C-7), 69.31 (C-8), 68.20 (C-14), 56.15 (arom. OCH₃), 54.75 (Enol-OCH₃), 53.32 (C-16), 51.13 (C-13), 40.97 (CH₂Cl), 38.22 (C-15), 35.18 (NCH₃). C₂₁H₂₂NCIO₅ (403.86); ber. C 62.45, H 5.49, N 3.47; gef. C 62.67, H 5.69, N 3.35. Molmasse: 404 (23%, MS).

(5H)-3,6-Dimethoxy-N-methyl-14,13-iminoethano-phenanthro[4,5-bcd] (8H)-8-ol bzw. 6,7-Dihydro-8-hydroxy-indolinocodeinon-methylenolat (**7b**)

30 mg **7a** werden in 0.5 ml 2N NaOH/3 ml MeOH 30 min unter Rückfluß erhitzt. Man dampft das Lösungsmittel i.Vak. ab und extrahiert mit Ethylacetat. Nach dem Abdestillieren des LM verbleiben 20 mg kristalliner Rückstand. IR (KBr): 3505 cm⁻¹ (scharfe OH-Bande). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.81$ (d, 1H, H-10, $J_{9,10} = 11$ Hz), 6.68 (qu, 2H, H-1, 2, $J_{1,2} = 8$ Hz), 6.00 (d, 1H, H-9), 5.14 (d, 1H, H-7, $J_{7,8} = 7$ Hz), 5.05 (s, 1H, H-5), 4.75 (br. s, 1H, austauschbar), 4.22 (d, 1H, H-8), 3.88 (s, 3H, arom. OCH₃), 3.55 (s, 3H, Enol-OCH₃), 3.29 (m, 1H, H-16), 2.55–2.45 (m, 1H, H-16), 2.50 (s, 3H, NCH₃), 2.2–2.1 (m, 2H, H-15).

(5H)-3,6,8-Trimethoxy-(8H)-14,13-iminoethano-phenanthro[4,5-bcd] furan bzw. 6,7-Dihydro-8-methoxy-indolinocodeinon-methylenolat (**7c**)

¹H-NMR(CDCl₃): $\delta = 6.65$ (d, 1H, H-10, $J_{9,10} = 9$ Hz), 6.63 (s, 2H, H-1, 2), 5.94 (d, 1H, H-9), 5.01 (s + d, 2H, H-5, H-7, $J_{7,8} = 6$ Hz), 3.88 (d, 1H, H-8), 3.84 (s, 3H, arom. OCH₃), 3.60 (s, 3H, Enol-OCH₃), 3.04 (s, 3H, Carbinol-CH₃), 2.25 (s, 3H, NCH₃).

9,10-Didehydroindolinocodeinon (**1b**)

Aus EtAc frabl. Nadeln, Schmp. 136–138 °C. IR (KBr): 1670 cm⁻¹ (Enon-Bande). ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.60$ (s, 2H, H-1, 2), 6.58 (d, d, 2H, H-10, 8, $J_{9,10} = 12$ Hz, $J_{7,8} = 10$ Hz), 6.12 (d, 1H, H-9), 5.82 (d, 1H, H-7), 4.87 (s, 1H, H-5), 3.91 (s, 3H, arom. OCH₃), 2.53 (s, 3H, NCH₃).

Dank

Wir danken Herrn Doz. Dr. W. Robien und Herrn Doz. Dr. H. Kalchhauser für die Aufnahmen von 250 MHz- und 400 MHz-NMR-Spektren auf Geräten vom Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt-Nrn.: 4009 bzw P6537C); für die Massenspektren danken wir Herrn Doz. Dr. A. Nikiforov (alle: Institut für Organische Chemie der Universität Wien) sowie Herrn Dr. L. Jirovetz. Die Elementaranalysen wurden von Herrn Mag. J. Theiner (Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien) durchgeführt.

Literatur

- [1] Florkova K. (1992) Diplomarbeit, Universität Wien
- [2] Fleischhacker W., Richter B., Völlenkle H. (1993) Monatsh. Chem. **124**: 909
- [3] Fleischhacker W., Florkova K., Richter B. (1994) Monatsh. Chem. **125**: 345
- [4] Günther H. (1992) NMR-Spektroskopie. G. Thieme, Stuttgart, S. 70f
- [5] Reusser W., Vieböck F. (1971) Monatsh. Chem. **102**: 1101
- [6] ALCHEMY II (1988) Tripos Associates, Inc
- [7] Hesse M., Maier H., Zeeh B. (1984) Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie. G. Thieme, Stuttgart, S. 208
- [8] Gruber H. (1972) Dissertation, Universität Wien

Eingegangen 16. Juli 1993. Angenommen 23. August 1993