

## STEREOCHEMISCHE ZUORDNUNG IN DER PINANREIHE\*

M. MÜHLSTÄDT, M. HERRMANN und A. ZSCHUNKE

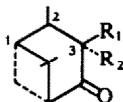
Institut für Organische Chemie und Physikalisches Institut der Karl-Marx-Universität Leipzig

(Received in Germany 5 July 1967; accepted for publication 14 July 1967)

**Zusammenfassung**—Mittels Aminomethylierung lässt sich die N,N-Dimethylaminomethyl- bzw. Piperidinomethylgruppe in das Isoverbanon einführen. In Essigsäure führt die Reaktion in hoher Ausbeute direkt zum 3-Methylenisoverbanon, dessen katalytische Hydrierung stereospezifisch zum 3-*cis*-Methylisoverbanon führt. Die Alkalibehandlung dieses Ketons ergibt das epimere 3-*trans*-Methylisoverbanon. Die beiden Konfigurationen des 3-Methylisoverbanons lassen sich mit Hilfe der 100 MHz-PMR-Spektren unterscheiden. Gleichzeitig gelingt für beide epimere Ketone die Zuordnung der bevorzugten Konformation. Spektrenvergleich ergibt für Isoverbanon, 3-N,N-Dimethylaminomethyl-, und 3-*trans*-Methylisoverbanon die gleiche "wannenartige" Konformation. 3-*cis*-Methylisoverbanon liegt in der "sesselartigen" Konformation vor.

**Abstract**—By means of aminomethylation the N,N-dimethylaminomethyl- and piperidinomethyl groups respectively can be introduced into the isoverbanone molecule. By this reaction in acetic acid, 3-methylenisoverbanone is obtained in high yield and gives by catalytic hydrogenation stereospecifically 3-*cis*-methylisoverbanone. Alkali treatment of the latter ketone yields the epimeric 3-*trans*-methylisoverbanone. By means of analysis of the 100 Mc/s PMR-spectra the two different configurations of 3-methylisoverbanone were established and distinguished. It is shown that 3-*trans*-methylisoverbanone, 3-N,N-dimethylaminomethylisoverbanone and isoverbanone prefer the boat-like conformation. 3-*cis*-Methylisoverbanone is suggested to have a chair-like conformation.

VON den beiden epimeren Formen des Verbanons ist mit Sicherheit nur das Isoverbanon ("cis-Verbanon") (I) bekannt.<sup>1-4</sup> Wir erhielten Isoverbanon durch katalytische Hydrierung des Verbanons mit Hilfe von Platinschwarz.<sup>5</sup> Die sterische Einheitlichkeit des Ketons ergab sich aus dem PMR-Spektrum.



I	$R_1: H$	$R_2: H$
II	$R_1: H$	$R_2: CH_2-NMe_2$
III	$R_1: H$	$R_2: CH_2-N(CH_2)_3$
IV	$R_1: -$	$R_2: =CH_2$
V	$R_1: Me$	$R_2: H$
VI	$R_1: H$	$R_2: Me$

Für das Isoverbanon ist ein Gleichgewicht zwischen einer "wannenartigen" Konformation Ia und einer "sesselartigen" Konformation Ib denkbar:

\* Mitteilung: Über Isoverbanon und einige Derivate.

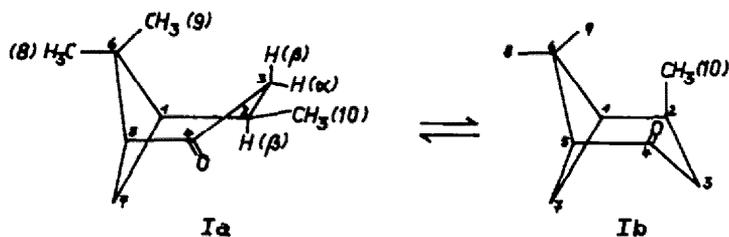


ABB. 1. Die Konformationen des Isoverbanons.

Wie in dem anschließenden PMR-spektroskopischen Teil noch gezeigt werden wird, lässt sich auf das Vorliegen\* der "wannenartigen" Konformation Ia des Isoverbanons aus der Festlegung der quasiauxialen Lage des tertiären Protons am C-2 schliessen. Zum gleichen Ergebnis führt der Vergleich der Lage der Methylgruppensignale im PMR-Spektrum mit den Spektren von in 3-Stellung alkylierten Isoverbanonen, bei denen aus räumlichen Gründen eine der Konformationen bevorzugt wird.

Zur Einführung eines Alkylrestes in 3-Stellung eignete sich die Mannich-Reaktion mit Dimethylamin- und Piperidinhydrochlorid. Bei dieser säurekatalysierten Reaktion, die zu den Hydrochloriden von II und III führt, bleibt der Cyclobutanring des Isoverbanons erhalten. Da die Mannich-Reaktion an der eben gebauten Enolform des Ketons einsetzt,<sup>6</sup> ist als Ergebnis der Kondensation ein 3-*trans*-N,N-Dialkylaminomethylisoverbanon als das thermodynamisch stabilere Isomere zu erwarten. Die Richtigkeit dieser Annahme wurde durch PMR-Spektroskopie bestätigt.

Diese N,N-Dialkylaminomethylreste bieten die Möglichkeit einer Umwandlung in eine Methylgruppe über die Hydrierung des durch Amineliminierung erhältlichen 3-Methylenisoverbanons (IV). Gewöhnlich führt man die Eliminierung durch Thermolyse von Salzen der betreffenden Mannich-Basen bei Temperaturen über 180° aus, wobei vorteilhafterweise im Hochvakuum gearbeitet wird, um die empfindlichen *exo*-Methylenketone sofort aus der Reaktionsmischung zu entfernen.<sup>7</sup> In unserem Fall gestattete die Stabilität und leichte Bildung des 3-Methylenisoverbanons (IV) die Herstellung in einem "Eintopfverfahren". Hierbei rührten wir eine Mischung von Isoverbanon mit N-Hydroxymethyl-piperidin in Eisessig bei 80°. Aus dieser Lösung lässt sich als Neutralprodukt der Eliminierung aus dem intermediär entstehenden Acetat von III das 3-Methylenisoverbanon in hoher Ausbeute isolieren.

Für die ebene Anordnung der beiden chromophoren Gruppen in diesem Keton spricht das Verhältnis der integralen Absorption der IR-Valenzschwingungen der Carbonyl- und der dazu konjugierten C=C-Gruppe:<sup>8</sup>  $\frac{A_{\nu_{C=O}}}{A_{\nu_{C=C}}} = 1.14$ , Differenz der Maxima 90  $\text{cm}^{-1}$ .

Die katalytische Hydrierung des 3-Methylenisoverbanons (IV) lieferte ein 3-Methylisoverbanon vom Schmp. 47° (Sdp.<sub>0.07</sub> 50°,  $n_D^{20}$  1.4830 für die unterkühlte Schmelze), aus dem nach Erhitzen mit methanolischer Kalilauge ein isomeres, flüssiges Keton vom Sdp.<sub>0.07</sub> 41° ( $n_D^{20}$  1.4716) hervorgeht. Diese Umwandlung findet ihre zwanglose Erklärung mit der Annahme, dass durch die Alkalieinwirkung das

\* Vorliegen einer Konformation soll bedeuten, dass im Gleichgewicht die andere Konformation zu weniger als 5% enthalten ist.

bei der Hydrierung mit Palladiumkohle stereospezifisch entstandene 3-*cis*-Methylisoverbanon (V) zur 3-*trans*-Verbindung (VI) epimerisiert wurde. Ein Vergleich der Daten von 3-*cis*- und 3-*trans*-Methylisoverbanon zeigt die Gültigkeit der Auwers-Skitaschen Regel.

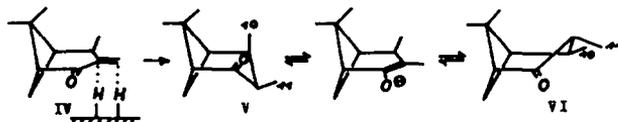


ABB. 2. Stereospezifische Hydrierung des 3-Methylenisoverbanons (IV) und Epimerisierung des 3-*cis*-Methylisoverbanons (V) zu 3-*trans*-Methylisoverbanon (VI) über die gemeinsame Enolform.

Die im anschliessenden Abschnitt beschriebenen Ergebnisse der PMR-spektroskopischen Untersuchungen stehen im Einklang mit Betrachtungen an Dreidring-Modellen, aus denen hervorgeht, dass das 3-*cis*-Methylisoverbanon (V) die oben abgebildete "Sessel"-Konformation einnimmt, während die "Wannen"-Form aus Gründen sterischer Wechselwirkung zwischen den Methylgruppen C-9 und C-11 stark behindert ist. Andererseits bevorzugt 3-*trans*-Methylisoverbanon (VI) die "Wannen"-Konformation, da in dieser die beiden Methylgruppen C-10 und C-11 die energetisch günstigere quasiäquatoriale Lage einnehmen können.

#### Die PMR-Spektren der Isoverbanone

Im PMR-Spektrum von Isoverbanon (I) verursachen die beiden Protonen am C-3 den AB-Teil eines ABX-Spektrums<sup>9</sup> mit  $\delta_A = \delta H(\alpha) = 2.12$  ppm,  $\delta_B = \delta H(\beta) = 2.84$  ppm,  $J_{AB} = -18.5$  Hz,  $J_{AX} = 4.5$  Hz und  $J_{BX} = 9.5$  Hz. Die letztgenannte Kopplungskonstante des quasiaxialen Protons H( $\beta$ ) am C-3 mit dem Proton am C-2 (verdeckter X-Teil des Spektrums) weist darauf hin, dass das tertiäre C-2-Proton auch quasiaxial sein muss.<sup>10a, 11</sup> Hieraus folgt die quasiäquatoriale Stellung der Methylgruppe C-10, bzw. das Vorliegen der "wannenartigen" Konformation Ia (Abb. 1). In dieser Konformation ist der aus den Atomen C-1, C-2, C-3, C-4 und C-5 bestehende Teil des Sechsrings, ähnlich wie in anderen Pinansystemen, teilweise eingeebnet. Das folgt aus dem ungewöhnlich hohen Wert für die geminale Kopplung der beiden C-3-Protonen von  $J_{gem} = -18.5$  Hz (erhöhter  $\pi$ -Elektronenbeitrag zur geminalen Kopplungskonstante nach Barfield und Grant;<sup>12</sup> vgl. Cyclohexanon:  $J_{gem} = -12$  Hz.<sup>10b</sup>)

Dem 3-*trans*-Methylisoverbanon (VI) schreiben wir die im Vergleich zur diaxialen Konformation sicher energieärmere diäquatoriale Anordnung der Methylgruppen C-10 und C-11 zu. Diese Annahme wird durch Anwendung der ASIS\*-Methode<sup>13</sup> gestützt.

Der Wert  $\Delta_{C_3H_3}^{CDCl_3}$  gibt die Differenz der chemischen Verschiebungen eines Signales in Deuteriochloroform und in Benzollösung an. Die  $\Delta_{C_3H_3}^{CDCl_3}$ -Werte der Methylprotonensignale (Tabelle 1) sind nur durch grössenordnungsmässigen Vergleich zur Konformationsbestimmung brauchbar. Durch die starke Faltung der Molekülebene in den Isoverbanonderivaten und die sterische Hinderung der Methylgruppen kann die räumliche Lage eines dieser Betrachtung zugrunde liegenden Kollisionskomplexes zwischen Benzol und gelöstem Molekül nicht exakt vorausgesagt werden.<sup>10c</sup>

\* ASIS: aromatic solvent induced shift.

TABELLE 1. VERSCHIEBUNGSDIFFERENZEN DER METHYLPROTONENSIGNALE

Verbindung	CH <sub>3</sub> (8)	$\Delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{CDCl}_3}$ CH <sub>3</sub> (9)	[ppm]	
			CH <sub>3</sub> (10)	CH <sub>3</sub> (11)
Isoverbanon (I)	0.23	0.18	0.23	
3- <i>trans</i> -Methylisoverbanon (VI)	0.24	0.19	0.22	0.08
3- <i>cis</i> -Methylisoverbanon (V)	0.28	0.15	0.25	0.05
3-Methylenisoverbanon (IV)	0.30	0.14	0.25	

Trotz der vorstehenden Einschränkungen deuten die relativ kleinen  $\Delta_{\text{C}_6\text{H}_6}^{\text{CDCl}_3}$ -Werte der CH<sub>3</sub>(11)-Protonen im 3-*trans*- und 3-*cis*-Methylisoverbanon darauf hin, dass die Methylgruppe C-11 quasiäquatorial steht. Damit ergibt sich zwangsläufig für 3-*trans*-Methylisoverbanon das Vorliegen der "Wannen"-Konformation gemäss VI in Abb. 2. Aus dieser Festlegung erklärt sich die gute Übereinstimmung der Signale für die Methylgruppen C-8, C-9 und C-10 mit denen des Isoverbanons (vgl. Tabelle 2), für das bereits oben auf unabhängigem Wege die "Wannen"-Konformation wahrscheinlich gemacht wurde.

Für 3-*cis*-Methylisoverbanon ergibt sich auf Grund der erwähnten quasiäquatorialen Lage der Methylgruppe C-11 zwangsläufig die "sesselartige" Konformation gemäss V in Abb. 2. Die dadurch erhöhte Wechselwirkung der Methylgruppen C-9 und C-10 drückt sich in einer gegenüber Isoverbanon und 3-*trans*-Methylisoverbanon veränderten Signallage aus (vgl. Tabelle 2).

Dagegen gestattet es die Übereinstimmung der chemischen Verschiebungen der drei Methylgruppen C-8, C-9, C-10 des Isoverbanons und 3-*trans*-Methylisoverbanons mit denen des 3-N,N-Dimethylaminomethylisoverbanons, letzterem wiederum die "Wannen"-Konformation zuzuschreiben. Da diese aus energetischen Gründen nur bei quasiäquatorialer Lage des 3-Substituenten realisiert wird, wie das

TABELLE 2. DIE PMR-SPEKTREN

Verbindung	Chemische Verschiebungen $\delta$ [ppm] der Protonen in den Stellungen:					
	C-8	C-9	C-10	C-11	C-3	C-3
Isoverbanon (I)	1.33	1.00	1.16		2.12	2.84
3- <i>trans</i> -Methylisoverbanon (VI)	1.33	1.01	1.17*	1.29*	—	—
3- <i>cis</i> -Methylisoverbanon (V)	1.33	0.87	1.06*	1.18*	2.85	—
3- <i>trans</i> -N,N-Dimethylaminomethylisoverbanon (II)	1.33	1.00	1.18	—	—	—

\* Die Zuordnung dieser Methylprotonensignale wird durch Deuterierung am C-2 gesichert

Beispiel des 3-*trans*-Methylisoverbanons zeigt, ergibt sich hieraus die *trans*-Stellung der 3-N,N-Dimethylaminomethylgruppe zur ebenfalls quasiäquatorialen Methylgruppe C-10.

Der Unterschied in den chemischen Verschiebungen der Methylgruppen C-8 und C-9 kann durch die diamagnetische Anisotropie des gefalteten Vierringes<sup>14</sup> und der Carbonylgruppe<sup>15</sup> erklärt werden. Die Signale der Methylgruppen C-10 und C-11 treten als Dubletts mit einer Kopplungskonstanten von  $J = 7$  Hz auf.

### BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Schmp. wurden auf dem Mikroheiztisch "Boetius" bestimmt (korrigierte Werte). Die Bestimmung der optischen Drehung erfolgte im 10 cm-Rohr und bezieht sich, wenn nicht anders vermerkt, auf die Drehung in Substanz. Dichtebestimmungen mit dem 1 ml-Pyknometer. Die 100 MHz-PMR-Spektren wurden mit einem hochauflösenden Kernresonanzspektrometer Varian HA-100 bei 30° aufgenommen.

*Isoverbanon* (I). 70 g (0.46 Mol) Verbenon ( $[\alpha]_D +124^\circ$ ; aus der Autoxidation eines  $\alpha$ -Pinen mit der Drehung  $[\alpha]_D +21^\circ$ ) wurden in 100 ml abs. Äthanol gelöst, mit 1 g PtO<sub>2</sub> versetzt und bei Normaltemperatur hydriert. Die anfangs rasche Wasserstoffaufnahme kommt nach Verbrauch von 10.5 l zum Stillstand. Nach Reinigung durch Destillation erhält man 68–70 g I. Sdp.<sub>1</sub> 62°; Sdp.<sub>15</sub> 120°;  $n_D^{20}$  1.4762;  $d_4^{20}$  0.962;  $[\alpha]_D +27.8^\circ$ .

3-*N,N*-Dimethylaminomethyl-*isoverbanon* (II). 60 g (0.4 Mol) I, 34 g (0.4 Mol) Dimethylaminhydrochlorid, 16 g (0.5 Mol) Paraformaldehyd sowie 4 ml conc. Salzsäure wurden in 80 ml Äthanol gelöst und bei 80° 8 Stdn. gerührt. Nach Verdünnen mit der doppelten Menge Wasser wurden die neutralen Anteile durch Ausäthern entfernt, wobei 46 g I zurückerhalten wurden. Die so gewaschene saure Reaktionslösung sättigte man mit Kaliumcarbonat und extrahierte die freigesetzte Mannich-Base II mit Äther. Trocknen mit Kaliumcarbonat. Nach Entfernen des Äthers lieferte die Destillation i.Vak. über eine kleine Kolonne 10 g II (12% d.Th. und 52% bezogen auf umgesetztes Keton). Sdp.<sub>0.5</sub> 74–76°;  $n_D^{20}$  1.4820; IR-Spektrum: Banden bei 1710 cm<sup>-1</sup> ( $\text{>C=O}$ ), 2770 und 2820 cm<sup>-1</sup> (trisubstit. N). (C<sub>13</sub>H<sub>23</sub>ON (209.3) Ber: N, 6.69. Gef: N, 6.39%; Methojodid: weisse Kristalle, Schmp. 210° (Aceton) C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>ONJ (351.2) Ber: N, 3.97. Gef: N, 4.12%.)

3-*Piperidinomethyl-isoverbanon* (III). 40 g (0.26 Mol) I, 33 g (0.26 Mol) Piperidinhydrochlorid und 11 g (0.4 Mol) Paraformaldehyd wurden mit 2 ml conc. Salzsäure in 100 ml Äthanol bei 80° 36 Stdn. gerührt. Weitere Aufarbeitung wie für II beschrieben. Aus der nach Entfernen des Äthers erhaltenen Flüssigkeit entfernt man durch Destillation im Hochvakuum (bis 100°/10<sup>-3</sup> mm) alle niedriger siedenden Anteile. Aus dem rotbraunen Rückstand scheidet sich III nach längerem Stehen in grossen farblosen Kristallen aus. Ausbeute 6.5 g (10% d.Th.). Schmp. 50° (Äthanol/Methanol). IR-Spektrum: Banden bei 1700 cm<sup>-1</sup> ( $\text{>C=O}$ ), 2765 und 2823 cm<sup>-1</sup> (trisubstit. N). (C<sub>16</sub>H<sub>27</sub>ON (249.3). Ber: N, 5.62. Gef: N, 5.57%; Methojodid: weisse Kristalle, Schmp. 195° (Aceton/Äther) C<sub>17</sub>H<sub>30</sub>ONJ (391.3). Ber: N, 3.58. Gef: N, 3.87%.)

3-*Methylen-isoverbanon* (IV). 80 g (0.52 Mol) I wurden in 100 ml Eisessig gelöst und unter Rühren 80 g (0.7 Mol) N-Hydroxymethylpiperidin zugetropft, anschliessend 15 Stdn. diese Mischung bei 80° gehalten. Nach Zugabe von 200 ml verd. Salzsäure extrahierte man mit Äther die neutralen Anteile. Der Auszug wurde mit Wasser und 5-proz. Sodalösung gewaschen, danach mit Natriumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Äthers lieferte die frakt. Destillation i.Vak. über eine kleine Vigreux-Kolonne 60 g IV (70% d.Th.). Sdp.<sub>3</sub> 77°;  $n_D^{20}$  1.4942;  $d_4^{20}$  0.978;  $[\alpha]_D -0.2^\circ$ ; IR-Spektrum: Banden bei 855, 1620 und 3095 cm<sup>-1</sup> ( $\text{>C=CH}_2$ ), 1710 cm<sup>-1</sup> ( $\text{>C=O}$ ) UV-Spektrum:  $\lambda_{\max}$  234 nm (log  $\epsilon$  3.72). (MR: Ber: 49.37, Gef: 48.92; C<sub>11</sub>H<sub>16</sub>O (164.2) Ber: C, 80.44; H, 9.83. Gef: C, 80.08; H, 9.56%) PMR-Spektrum:  $\delta$  CH<sub>3</sub>(8) = 1.35,  $\delta$ CH<sub>3</sub>(9) = 0.96,  $\delta$ CH<sub>3</sub>(10) = 1.33 ppm. Die Signale der *exo*-Methylenprotonen bei  $\delta = 5.40$  und 6.34 ppm werden ausser durch die geminale Kopplung von  $J = -1.7$  Hz durch weitreichende Kopplung mit dem Proton am C-2 aufgespalten. Dabei ist die *transoide* Allylkopplung  $J = -3.2$  Hz im absoluten Betrag grösser als die *cisoid*e Allylkopplung  $J = -2.7$  Hz. Dieses Verhalten wurde bisher nur an  $\alpha$ -Methylencycloketonen gefunden und scheint für diese Verbindungsklasse typisch zu sein.<sup>16, 17</sup>

3-*cis*-Methylisoverbanon (VI). 25 g (0.15 Mol) IV, gelöst in 100 ml abs. Methanol, wurden unter Verwendung von 1 g wasserstoffgesättigter Pd-Kohle bei Normaldruck hydriert. Nach beendeter Aufnahme

(3·41 l) lieferte die Destillation eine Fraktion vom Sdp.<sub>0·07</sub> 50–52° mit dem Brechungsindex  $n_D^{20}$  1·4830, die beim Stehen langsam erstarrte. Ausbeute 24 g (95% d.Th.). Schmp. 47° (Äthanol) [ $x_D$ ] +23·2° (c, 2·4·5 in Benzol). IR-Spektrum: Bande bei 1710 cm<sup>-1</sup> ( $\text{>C=O}$ ). (C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O (166·2) Ber: C, 79·46; H, 10·92.

Gef: C, 78·92; H, 10·85%); 2,4-Dinitrophenylhydrazon: orange Kristalle, Schmp. 149° (Äthanol) (C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>O<sub>4</sub>N<sub>4</sub> (346·3) Ber: N, 16·18. Gef: N, 15·93%)

3-trans-Methylisoverbanon (VI). 17 g (0·1 Mol) V wurden mit 2n wässrig-methanolischer Kalilauge 3 Stdn. zum Sieden erhitzt. Nach Verdünnen mit Wasser wurde das Keton ausgeäthert. Nach Trocknen mit Natriumsulfat und Entfernen des Äthers lieferte die Destillation i. Vak. 15 g VI (88% d.Th.). Sdp.<sub>0·07</sub> 40–41°;  $n_D^{20}$  1·4716;  $d_4^{20}$  0·959;  $\alpha_D$  +6·4°; IR-Spektrum: Bande bei 1710 cm<sup>-1</sup> ( $\text{>C=O}$ ). (C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>O (166·2) Ber: C, 79·46; H, 10·92. Gef: C, 79·64; H, 10·85%)

*Dank:* Herrn Dr. R. Borsdorf danken wir für die Aufnahme und Diskussion der IR- und UV-Spektren, Herrn Dr. C. Weiss für die Deuterierung. Den Herren Dr. G. Klose und Dr. H. Frischleder vom Physik. Institut der Karl-Marx-Universität sind wir für wertvolle Diskussionen dankbar.

#### LITERATUR

- <sup>1</sup> L. Schulz und W. Doll, *Ber. Schimmel* 50 (1942).
- <sup>2</sup> M. Badoche, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 21, 1065 (1954).
- <sup>3</sup> A. K. Bose, *J. Org. Chem.* 20, 1010 (1955).
- <sup>4</sup> D. V. Banthorpe und D. Whittaker, *Chem. Rev.* 66, 643 (1966).
- <sup>5</sup> M. Kahnemann und M. Vavon, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 53, 1167 (1933).
- <sup>6</sup> T. F. Cummings und I. Shelton, *J. Org. Chem.* 25, 419 (1960).
- <sup>7</sup> M. Mühlstädt, *Chem. Ber.* 93, 2638 (1960).
- <sup>8</sup> R. Mecke und K. Noack, *Spectrochim. Acta* 12, 391 (1958).
- <sup>9</sup> H. J. Bernstein, J. A. People und W. G. Schneider, *Canad. J. Chem.* 35, 65 (1957).
- <sup>10</sup> N. S. Bhacca und D. H. Williams. *Applications of NMR-Spectroscopy in Organic Chemistry* (a) p. 51; (b) p. 59; (c) Chap. 7. Holden-Day. San Francisco (1964).
- <sup>11</sup> M. Karplus, *J. Am. Chem. Soc.* 85, 2870 (1963).
- <sup>12</sup> M. Barfield und D. M. Grant, *Ibid.* 85, 1899 (1963).
- <sup>13</sup> M. Fétizon, J. Goré, P. Laszlo und B. Waegell, *J. Org. Chem.* 31, 4047 (1966).
- <sup>14</sup> N. Nakagawa, S. Saito, A. Suzuki und M. Itoh, *Tetrahedron Letters* 1003 (1967).
- <sup>15</sup> R. L. Erskine und S. A. Knight, *Chem. & Ind.* 1160 (1960).
- <sup>16</sup> G. P. Newsoroff und S. Sternhell, Privatmitteilung.
- <sup>17</sup> D. Brookes, S. Sternhell, B. K. Tidel und W. B. Turner, *Austral. J. Chem.* 18, 373 (1965).