

## STRUKTURZUORDNUNG BEI 17a-METHYL-17-KETO-D-HOMOANDROSTANEN

G. CLEVE und G. SCHULZ

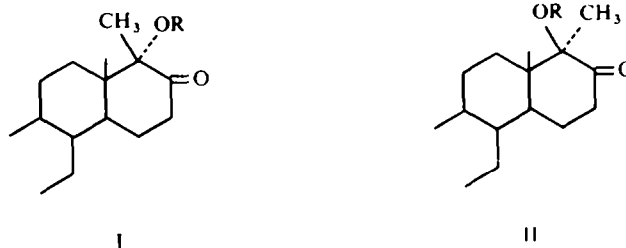
Aus der Forschung der Schering A.G., Berlin/Bergkamen

(Received in Germany 11 September 1970; received in the UK for publication 22 September 1970)

**Zusammenfassung**—CD- und NMR-Spektren einiger 17a-Hydroxy-17a-methyl- und 17a-Acetoxy-17a-methyl-17-keto-D-homoandrostane wurden gemessen. Die Stereochemie kann mittels CD- oder NMR-Daten zugeordnet werden.

**Abstract**—CD and NMR spectra of several 17a-hydroxy-17a-methyl- and 17a-acetoxy-17a-methyl-17-keto-D-homoandrostanes have been measured. The stereochemistry can be assigned with the aid of the CD or NMR data.

DURCH Umlagerung von 17-Hydroxy-20-ketopregnanen entstehen 17-Keto- und 17a-Keto-D-homoandrostane.<sup>1</sup> Die 17-Ketoderivate können in den beiden Formen I und II auftreten.



Die Entscheidung zwischen I und II lässt sich für die 17a-Hydroxyverbindungen ( $R = H$ ) und deren Acetate ( $R = COCH_3$ ) durch Messung des Circular dichroismus (CD) und der magnetischen Kernresonanz treffen.

Für Verbindungen der Form I und II sind aus der Literatur CD-,<sup>17</sup> ORD-<sup>2,4,20</sup> und NMR-Werte<sup>3,5,17,18,20</sup> bekannt. Es handelt sich meist um Messungen an einzelnen oder wenigen Verbindungen. Die ORD-Kurven wurden von Djerassi *et al.*<sup>2</sup> zur Unterscheidung der 17a $\alpha$ - und 17a $\beta$ -Hydroxyverbindungen herangezogen.

Die Unterscheidung von I und II mit  $R = H$  bzw.  $COCH_3$  kann nach den CD-Spektren getroffen werden. Nach der Oktantenregel müssen die hier untersuchten 17-Keto-D-homoandrostanderivate alle einen negativen Cottoneneffekt haben (Abb 1). Die Unterscheidung kann demnach nur nach der Wellenlänge und der Grösse der  $\Delta\epsilon$ -Werte erfolgen. Bekanntlich ist die Lage der UV-Maxima von Ketonen ( $n-\pi^*$ -Bande) von der Stellung der nachbarständigen OH- oder OAc-Gruppe abhängig.<sup>6,13,16</sup> Bei axialer Stellung ist die Wellenlänge grösser als bei äquatorialer. Die Tabelle 1 zeigt verschiedene Ketonpaare mit  $\alpha$ - und  $\beta$ -ständigen OR-Gruppen. In der letzten Spalte ist die Wellenlängendifferenz zwischen den Ketonen mit axialer und äquatorialer Stellung der OR-Gruppe angegeben.

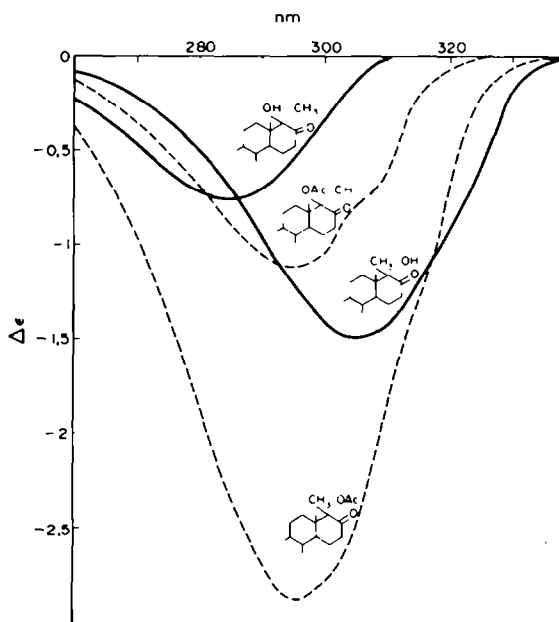


ABB 1.

Bei den vorhandenen Beispielen in Tabelle 1 haben die Acetate kleinere Wellenlängendifferenzen als die zugehörigen freien OH-Verbindungen. Ausserdem sind die Differenzen besonders klein, wenn geminal zur OR-Gruppe noch eine  $\text{CH}_3$ -Gruppe steht.

Analoge Verhältnisse sind auch für die Wellenlängen der CD-Maxima zu erwarten. Die 17 $\alpha$ -Hydroxyverbindungen (Tabelle 2) mit dem CD-Maximum bei 305 nm haben demnach eine axiale ( $\alpha$ -ständige) OH-Gruppe, die mit einem Maximum bei 285 nm eine äquatoriale ( $\beta$ -ständige) OH-Gruppe. Dies entspricht auch den ORD-Werten der Literatur.<sup>2,4</sup> Diese Werte sind in CD-Werte umgerechnet<sup>7</sup> und zum Vergleich den Tabellen 2 und 3 angefügt worden. Die Wellenlängen sind etwas kleiner, weil Methanol als Lösungsmittel verwendet wurde.

Bei den 17 $\alpha$ -Acetoxyverbindungen (Tabelle 3) liegen die Wellenlängen der CD-Maxima dicht beieinander. In Methanol wie in Dioxan unterscheiden sie sich nur um ca 2 nm. Auch in der Kurvenform haben die Acetate keine charakteristischen Unterschiede. Die nach Velluz *et al.*<sup>8</sup> "normalisierten" Kurven laufen parallel und haben im langwelligen Teil einen Abstand von nur 3 bis 4 nm.

Die Strukturzuordnung unserer Verbindungen zur 17 $\alpha$ - und 17 $\beta$ -OAc-Reihe, wie sie in Tabelle 3 angegeben ist, ergibt sich aus Folgendem:

(a) Die Lagen der 17 $\alpha$ -Methylgruppen im NMR-Spektrum sind bei Verbindung 3 und 4 der Tabelle 3 stark unterschiedlich (Tabelle 5).

(b) Der  $\Delta\epsilon$ -Wert der Verbindung mit äquatorialer ( $\beta$ -ständiger) OAc-Gruppe ist kleiner als der des Isomeren.

(c)  $\lambda$ - und  $\Delta\epsilon$ -Wert von Verbindung Nr 4 (Tabelle 3) haben ausreichende Übereinstimmung mit den umgerechneten Literaturwerten von 17 $\beta$ -Acetoxyverbindungen (Nr 5 und 6).

TABELLE 1. UV-MAXIMA VON  $\alpha$ -HYDROXY- UND  $\alpha$ -ACETOXYKETOSTEROIDEN

Chromophor	Stellung der OR-Gr	$\lambda_{\max}$ (nm)	Lösungsmittel*	Lit	Differenz (nm)
1-Keto-2 $\beta$ -OH	ax	300	Dx	10	
		302	H	11	
1-Keto-2 $\alpha$ -OH	äq	277	Dx	10	23
		279	H	11	
		282	A	11	
2-Keto-3 $\alpha$ -OH-3 $\beta$ -CH <sub>3</sub>	ax	303-5	Dx	12	15-5-18
		301	A	12	
2-Keto-3 $\beta$ -OH-3 $\alpha$ -CH <sub>3</sub>	äq	285-5	Dx oder A	12	
4-Keto-3 $\alpha$ -OH-3 $\beta$ -CH <sub>3</sub>	ax	301	Dx	12	15-5-17-5
		303	A		
4-Keto-3 $\beta$ -OH-3 $\alpha$ -CH <sub>3</sub>	äq	286	Dx	12	
		285-5	A		
6-Keto-5 $\alpha$ -OH	ax	299-5	A	13	17
		300	A	14	
6-Keto-5 $\beta$ -OH	äq	282-5	A	15	
11-Keto-12 $\alpha$ -OH	ax	313	A	13, 16	25-5-27-5
11-Keto-12 $\beta$ -OH	äq	285-5	A	13	
		287-5	A	16	
12-Keto-11 $\beta$ -OH	ax	307	A	13, 16	29
12-Keto-11 $\alpha$ -OH	äq	278	A	13, 16	
D-Homo-17-keto-17 $\alpha$ -OH-17 $\beta$ -CH <sub>3</sub>	ax	296	M	4	15
D-Homo-17-keto-17 $\beta$ -OH-17 $\alpha$ -CH <sub>3</sub>	äq	281	M	4	
4-Keto-3 $\alpha$ -OAc-3 $\beta$ -CH <sub>3</sub>	ax	291	Dx	12	mindestens 7
4-Keto-3 $\beta$ -OAc-3 $\alpha$ -CH <sub>3</sub>	äq	284	H	12	
6-Keto-5 $\alpha$ -OAc	ax	290	A	13	fast gleich
6-Keto-5 $\beta$ -OAc	äq	291	A	15	
11-Keto-12 $\alpha$ -OAc	ax	308	A	13, 16	14
11-Keto-12 $\beta$ -OAc	äq	294	A	13, 16	
12-Keto-11 $\beta$ -OAc	ax	298-5	A	13	13-5
12-Keto-11 $\alpha$ -OAc	äq	285	A	13	

\* Dx = Dioxan, A = Äthanol, M = Methanol, H = Hexan

TABELLE 2. CD VON 17 $\alpha$ -HYDROXY-17-KETO-D-HOMOANDROSTANDERIVATEN

Nr	Substitution an		17 $\alpha$	17 $\beta$	$\lambda$ $\Delta\epsilon$ in Dioxan	$\lambda$ $\Delta\epsilon$ in Methanol	Bemerkungen und Lit
	Ring A und B						
1	3 $\beta$ -OH,	$\Delta^5$	OH	CH <sub>3</sub>	305 - 1.34		
2	3 $\beta$ -OAc,	$\Delta^5$	OH	CH <sub>3</sub>	305 - 1.54		
3	3 $\beta$ -OH,	5 $\beta$ -H	OH	CH <sub>3</sub>	305 - 1.49		
4	3-Keto,	$\Delta^{4\ddagger}$	OH	CH <sub>3</sub>	306 - 1.44		CD der 3-CO-Gr. ist subtrahiert im Max keine Überlager. durch CD des Aromaten
5	3-OCH <sub>3</sub> ,	$\Delta^{1.3.5(10)}$	OH	CH <sub>3</sub>	305 - 1.59		
6	3 $\beta$ -OH,	5 $\beta$ -H	CH <sub>3</sub>	OH	285 - 0.79		} CD des A-Ring- Chromophors ist subtrahiert
7	1:2 $\beta$ -CH <sub>2</sub> ,	3-Keto,	CH <sub>3</sub>	OH	285 - 0.74		
8	5 $\beta$ -H,	19-nor	CH <sub>3</sub>	OH	285 - 0.64		
9	3 $\beta$ -OH,	5 $\alpha$ -H	OH	CH <sub>3</sub>		297 - 1.21	* 4
10	3 $\beta$ -OH,	5 $\alpha$ -H	OH	CH <sub>3</sub>		300 - 1.71	} * 2
11	3 $\alpha$ -OAc,	5 $\beta$ -H	OH	CH <sub>3</sub>		299 - 1.73	
12	3 $\beta$ -OAc,	5 $\alpha$ -H	CH <sub>3</sub>	OH		284 - 0.81	} * 4
13	3 $\alpha$ -OH,	5 $\beta$ -H	CH <sub>3</sub>	OH		285 - 0.94	
14	3 $\beta$ -OH,	5 $\alpha$ -H	CH <sub>3</sub>	OH		283 - 0.81	* 4
15	3-H,	5 $\beta$ -H	CH <sub>3</sub>	OH		284 - 0.96	* 20
16	3 $\beta$ -N(CH <sub>3</sub> )Ac,	5 $\alpha$ -H	CH <sub>3</sub>	OH	284 - 0.68		17

\* Umgerechnet aus ORD-Werten, die Wellenlängen als Mitte zwischen Gipfel und Tal, die  $\Delta\epsilon$ -Werte aus den spezifischen bzw. molaren Drehwerten.

† Die Schmelzpunkte von Nr 4 (180-184°) und Nr 8 (276-279°) stimmen ungefähr mit Literaturwerten<sup>17,19</sup> überein. Die von Shoppee<sup>19</sup> gefundene Strukturzuordnung wird damit bestätigt. Das CD-Spektrum von Nr 8 stimmt mit dem von Janot<sup>17</sup> angegebenen überein (CD des 3-Ketons nicht subtrahiert); das von Nr 4 weicht ab.

TABELLE 3. CD VON 17 $\alpha$ -ACETOXY-17-KETO-D-HOMOANDROSTANDERIVATEN

Nr	Substitution an		17 $\alpha$	17 $\beta$	$\lambda$ $\Delta\epsilon$ in Dioxan	$\lambda$ $\Delta\epsilon$ in Methanol	Bemerkungen und Lit
	Ring A und B						
1	3 $\beta$ -OH,	$\Delta^5$	OAc	CH <sub>3</sub>	296 - 2.58		nicht rein
2	3 $\beta$ -OAc,	$\Delta^5$	OAc	CH <sub>3</sub>	295 - 2.87		} CD des A-Ring-Chromo- phors ist subtrahiert
3	3-Keto,	$\Delta^4$	OAc	CH <sub>3</sub>	297 - 2.71	294 - 2.70	
4	3-Keto,	$\Delta^4$	CH <sub>3</sub>	OAc	295 - 1.11	292 - 1.21	
5	3 $\beta$ -OAc,	5 $\alpha$ -H	CH <sub>3</sub>	OAc		290 - 1.37	} * 2
6	3 $\alpha$ -OAc,	5 $\beta$ -H	CH <sub>3</sub>	OAc		287 - 1.34	

\* umgerechnet aus ORD-Werten

Wie bei den 17 $\beta$ -OH-Verbindungen, ist auch bei den 17 $\beta$ -Acetaten der  $\Delta\epsilon$ -Wert im Vergleich zu den 17 $\alpha$ -Isomeren um ca 55% vermindert. Dies wird offenbar durch die 17 $\alpha$ -CH<sub>3</sub>-Gruppe verursacht, die in einem positiven Oktanten steht.

Dieser positivierende Einfluss der 17 $\alpha$ -Methylgruppe ist auch von den 17 $\beta$ -H- und 17 $\beta$ -CH<sub>3</sub>-Derivaten bekannt. Aus Tabelle 4 ist zu ersehen, dass der negative  $\Delta\epsilon$ -Wert der 17-Keto-D-homosteroide durch Einführung der 17 $\alpha$ -Methylgruppe stark verkleinert wird. Entsprechend hat die 17 $\beta$ -Hydroxyverbindung in Tabelle 4

TABELLE 4. CD VON VERSCHIEDENEN 17-KETO-D-HOMOANDROSTANEN

Nr	Substitution an		17 $\alpha$	17 $\beta$	$\lambda$ in Dioxan	$\Delta\epsilon$	$\lambda$ in Methanol	$\Delta\epsilon$	Bemerkungen und Lit
	Ring A und B	17 $\alpha$							
1	3 $\beta$ -OH, 5 $\alpha$ -H	H	H				289 - 2.2	} *9	CD des A-Ring-Chromophors ist subtrahiert
2	3 $\beta$ -OH, 5 $\alpha$ -H	CH <sub>3</sub>	H	300	-0.52				
3	3 $\beta$ -OH, 5 $\alpha$ -H	H	CH <sub>3</sub>	295	-2.4				
4	3 $\beta$ -OAc, 5 $\alpha$ -H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>			288	-0.45		
5	3-Keto, $\Delta^4$	H	OH	286	-2.35				

\* umgerechnet aus ORD-Werten

einen viel höheren  $\Delta\epsilon$ -Wert als die 17 $\beta$ -Hydroxy-17 $\alpha$ -methylverbindungen in Tabelle 2.

Mehrere Verbindungen der Tabellen 2, 3 und 4 haben ausser der 17-Ketogruppe noch einen Chromophor am Ring A. Es ist bekannt (Literaturangaben bei Crabbé<sup>7</sup>), dass sich die Kurven der beiden Cottoneneffekte der Ringe A und D annähernd additiv überlagern. Bei den vorliegenden und auch bei anderen Steroiden konnten wir dies bestätigen. Um bei den Verbindungen der Tabellen 2-4 den Cottoneneffekt der 17-Ketogruppe allein betrachten zu können, wurde von der gemessenen Kurve die eines Steroids subtrahiert, das nur den Chromophor des Ringes A hatte. Die so erhaltenen Kurven des 17-Ketons haben eine annehmbare Übereinstimmung mit denen, die von Verbindungen ohne Chromophor in Ring A erhalten wurden.

Die NMR-Spektren der isomeren 17 $\alpha$ -Methyl-17 $\alpha$ -hydroxy-17-ketosteroide unterscheiden sich in der Lage des Signals der Methylgruppe an C-17 $\alpha$ . Das Signal der 17 $\alpha$ -Methyl-17 $\beta$ -hydroxy-Verbindungen erscheint bei tieferem Feld als das entsprechende Signal der 17 $\beta$ -Methyl-17 $\alpha$ -hydroxy-Verbindungen, und zwar ist es, wie schon von Jankowski und Berse<sup>5</sup> und Shoppee, Hughes und Newman<sup>20</sup> beschrieben, um ca 0.15 ppm verschoben.

Die von Jankowski und Berse angegebenen  $\delta$ -Werte des Signals der Methylgruppe an C-17 $\alpha$  stimmen jedoch nicht mit den von uns und anderen Autoren gemessenen Werten überein, sie sind um ca 0.1 ppm zu gross.

Misst man die Spektren nicht in CDCl<sub>3</sub>, sondern in Pyridin-D<sub>5</sub>, so unterscheiden sich die Signale der Methylgruppe an C-17 $\alpha$  nicht mehr, dafür ist aber dann bei der 17 $\alpha$ -Methyl-17 $\beta$ -hydroxy-Verbindung das Signal der Methylgruppe an C-13 stärker entschirmt.

Im NMR-Spektrum der 17 $\alpha$ -Methyl-17 $\beta$ -acetoxy-Verbindung beobachtet man eine ungewöhnlich starke Verschiebung des Signals der Methylgruppe an C-17 $\alpha$  zu tieferen Feldstärken. Die starke Entschirnung lässt sich erklären, wenn man annimmt, dass die Acetoxygruppe durch sterische Hinderung an der freien Rotation gehindert wird, und sich die Carbonylgruppe dadurch hauptsächlich in der unmittelbaren Nachbarschaft der Methylgruppe aufhält.

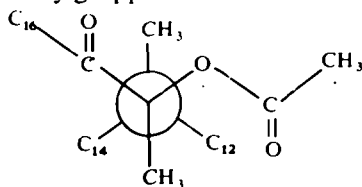


TABELLE 5. NMR-DATEN

Substitution an Ring A und B		17 $\alpha$	17 $\beta$	Lösungsmittel	$\delta$ H-19	$\delta$ H-18	$\delta$ CH <sub>3</sub> 17 $\alpha$ 17 $\beta$	Lit
3-H, 5 $\beta$ -H	CH <sub>3</sub>	OH	CDCl <sub>3</sub>	0.91	0.72	1.36	20	
3 $\beta$ -OH, 5 $\beta$ -H	CH <sub>3</sub>	OH	CDCl <sub>3</sub>	0.95	0.73	1.35		
3 $\beta$ -OH, 5 $\beta$ -H	OH	CH <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	0.95	0.71	1.19		
3-Keto, $\Delta^4$	CH <sub>3</sub>	OH	CDCl <sub>3</sub>	1.15	0.75	1.35		
3-Keto, $\Delta^4$	CH <sub>3</sub>	OH	CDCl <sub>3</sub>	1.17	0.77	1.34	18	
3-Keto, $\Delta^4$	CH <sub>3</sub>	OH	CDCl <sub>3</sub>	1.18	0.78	1.33	17	
3-Keto, $\Delta^4$	CH <sub>3</sub>	OH	C <sub>3</sub> D <sub>2</sub> N	1.00	0.88	1.40		
3-Keto, $\Delta^4$	OH	CH <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	1.19	0.75	1.22		
3-Keto, $\Delta^4$	OH	CH <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	1.17	0.75	1.21	18	
3-Keto, $\Delta^4$	OH	CH <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	1.18	0.75	1.21	17	
3-Keto, $\Delta^4$	OH	CH <sub>3</sub>	C <sub>3</sub> D <sub>2</sub> N	1.03	0.75	1.42		
3 $\beta$ -OH, $\Delta^5$	CH <sub>3</sub>	OH	CDCl <sub>3</sub>	1.02	0.74	1.46	5	
3 $\beta$ -OH, $\Delta^5$	CH <sub>3</sub>	OH	CDCl <sub>3</sub>	0.99	0.74	1.33	20	
3 $\beta$ -OH, $\Delta^5$	OH	CH <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	0.98	0.73	1.32	5	
3 $\beta$ -OH, $\Delta^5$	OH	CH <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	0.99	0.72	1.20	20	
3 $\beta$ -OH, $\Delta^5$	OH	CH <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	0.99	0.70	1.20		
3 $\beta$ -OAc, $\Delta^5$	OH	CH <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	1.01	0.72	1.21	20	
3 $\beta$ -OAc, $\Delta^5$	OH	CH <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	1.01	0.72	1.21		
3 $\beta$ -OAc, $\Delta^5$	CH <sub>3</sub>	OH	CDCl <sub>3</sub>	1.01	0.74	1.34	20	
3 $\beta$ -OAc, 5 $\alpha$ -H	CH <sub>3</sub>	OH	CDCl <sub>3</sub>	0.81	0.72	1.33	17	
3 $\beta$ -OAc, 5 $\alpha$ -H	OH	CH <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	0.81	0.70	1.20	17	
3 $\beta$ -N(CH <sub>3</sub> )Ac, 5 $\alpha$ -H	CH <sub>3</sub>	OH	CDCl <sub>3</sub>	0.80	0.73	1.33	17	
3-Keto, 1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ -CH <sub>2</sub> , $\Delta^{4,6}$	OH	CH <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	1.22	0.80	1.18		
3-Keto, 1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ -CH <sub>2</sub> , $\Delta^{4,6}$ , 6-Cl	OH	CH <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	1.24	0.80	1.22		
3-Keto, $\Delta^4$	CH <sub>3</sub>	OAc	CDCl <sub>3</sub>	1.20	0.87	1.80		
3-Keto, $\Delta^4$	OAc	CH <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	1.20	0.78	1.35		
3-Keto, 1 $\alpha$ ,2 $\alpha$ -CH <sub>2</sub> , $\Delta^{4,6}$ , 6-Cl	OAc	CH <sub>3</sub>	CDCl <sub>3</sub>	1.22	0.82	1.36		

Für die 4 untersuchten Verbindungsklassen sind demnach folgende CD- (in Dioxan) und NMR-Werte (in CDCl<sub>3</sub>) charakteristisch:

17 $\alpha$ -OH,	17 $\beta$ -CH <sub>3</sub> :	$\lambda_{\max}$ 305 nm	$\Delta\epsilon$ -1.5,	$\delta(17\alpha\text{-CH}_3)$ 1.20
CH <sub>3</sub>	OH :	285	-0.7	1.35
OAc	CH <sub>3</sub> :	296	-2.7	1.35
CH <sub>3</sub>	OAc :	295	-1.1	1.80

Die Spektren wurden mit einem Jouan Dichrographe CD 185 beziehungsweise Varian A-60 und HA-100 aufgenommen.

*Danksagung*—Die Verbindungen wurden uns von der Abteilung für Steroidchemie der Schering AG. zur Verfügung gestellt. Herrn Dr. W. Neudert sprechen wir unseren Dank für die Förderung dieser Arbeiten aus und den Herren R. Brunn, M. Stein und G. Wegner für die gewissenhafte Anfertigung der Spektren.

## LITERATUR

- 1 D. K. Fukushima, S. Dobriner, M. S. Heffler, T. H. Krichevsky, F. Herling und G. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 6585 (1955)
- 2 C. Djerassi, O. Halpern, V. Halpern, O. Schindler und Ch. Tamm, *Helv. Chim. Acta* **41**, 250 (1958)
- 3 N. R. Trenner, B. H. Arison, D. Taub und N. J. Wendler, *Proc. Roy. Chem. Soc.* 214 (1961)

- <sup>4</sup> D. F. Morrow, M. E. Brokke, G. W. Moersch, M. E. Butler, C. F. Klein, W. A. Neuklis und E. C. Y. Huang, *J. Org. Chem.* **30**, 212 (1965)
- <sup>5</sup> K. Jankowski und C. Berse, *Canad. J. Chem.* **47**, 751 (1969)
- <sup>6</sup> C. Djerassi, *Optical Rotatory Dispersion*, p. 111–3, McGraw-Hill, New York (1960)
- <sup>7</sup> P. Crabbé, *Applications de la dispersion rotatoire et du dichroïsme circulaire optique en chimie organique*, Gauthier-Villars, Paris (1968)
- <sup>8</sup> L. Velluz, M. Legrand und M. Grosjean, *Optical Circular Dichroism*, Verlag Chemie und Academic Press (1965)
- <sup>9</sup> C. Djerassi und W. Klyne, *J. Chem. Soc.* 4929 (1962)
- <sup>10</sup> C. W. Shoppee und S. C. Sharma, *Ibid. (C)* 245 (1968)
- <sup>11</sup> H. P. Sigg und Ch. Tamm, *Helv. Chim. Acta* **43**, 1402 (1960)
- <sup>12</sup> S. Huneck, J. Levisalles und I. Tkatchenko, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3140 (1967)
- <sup>13</sup> R. C. Cookson und S. H. Dandegaonker, *J. Chem. Soc.* 352 (1955)
- <sup>14</sup> K. Takeda und J. Kawanami, *Chem. Abstrs.* 24860 h (1960)
- <sup>15</sup> A. T. Rowland, P. J. Bennett und T. S. Shoupe, *J. Org. Chem.* **33**, 2426 (1968)
- <sup>16</sup> G. Baumgartner und Ch. Tamm, *Helv. Chim. Acta* **38**, 441 (1955)
- <sup>17</sup> M.-M. Janot, C. Monneret, X. Monseur, Q. Khuong-Huu und R. Goutarel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3472, (1966)
- <sup>18</sup> S. Rakhit und M. Gut, *J. Org. Chem.* **33**, 1196 (1968)
- <sup>19</sup> C. W. Shoppee und D. A. Prins, *Helv. Chim. Acta* **26**, 201 (1943)
- <sup>20</sup> C. W. Shoppee, N. W. Hughes und B. C. Newman, *J. Chem. Soc. (C)*, 558 (1970)