

DIE STRUKTUR DES JABOROSALACTONS F

R. TSCHESCHE,* K. ANNEN und P. WELZEL

Organisch-Chemisches Institut der Universität Bonn

(Received in Germany 18 November 1971; Received in UK for publication 30 November 1971)

Zusammenfassung—Aus den Blättern von *Jaborosa integrifolia* wurde ein neues Withanolid, das Jaborosalacton F (1), isoliert. 1 lieferte bei Acetylierung das Triacetat 3, aus dem durch Hydrierung das Dihydrodesoxy-Derivat 5 entstand. Die Strukturen wurden mit Hilfe der IR-, NMR-, MS- und CD-Spektren bestimmt.

Abstract—From the leaves of *Jaborosa integrifolia* Jaborosa lactone F (1), a new withanolide, was isolated. 1 formed the triacetate 3 which on hydrogenation furnished the dihydrodesoxy derivative 5. The structures were elucidated using IR, NMR, MS spectroscopy and circular dichroism.

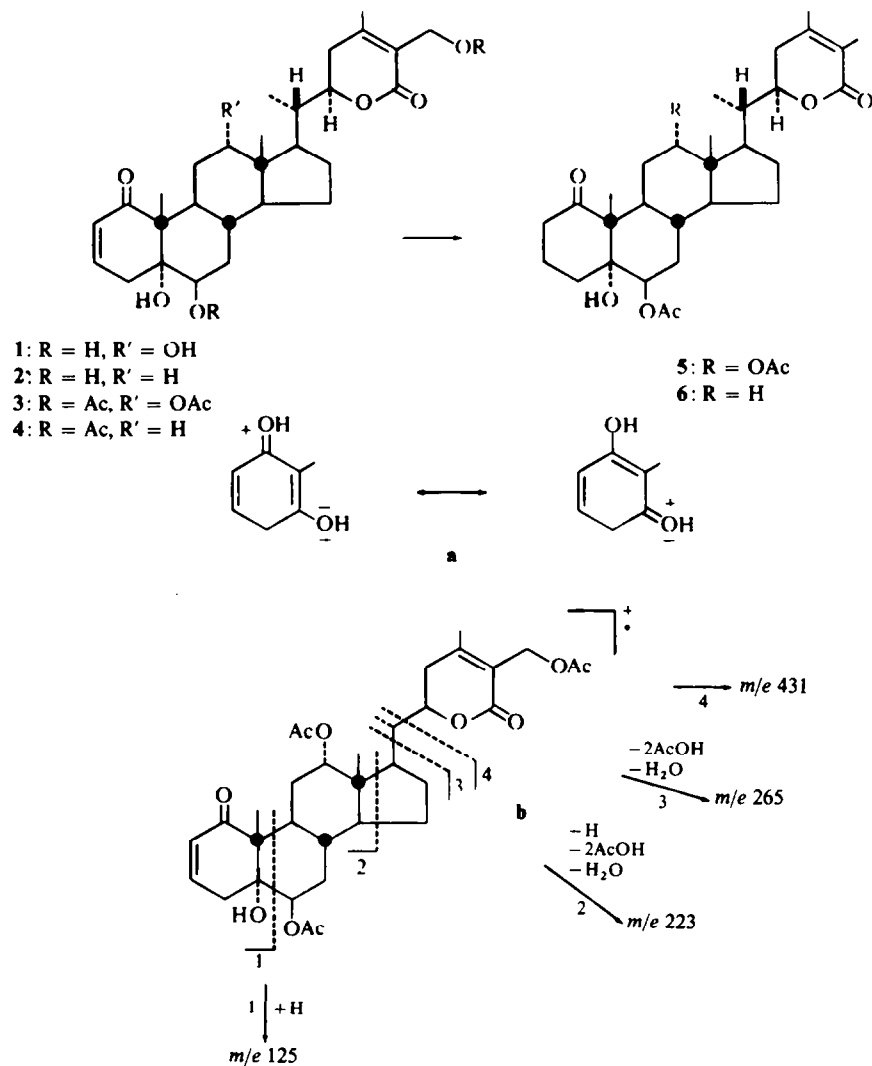
IN MEHREREN Solanaceen-Arten wurde in den letzten Jahren ein neuer Typ von Steroid-Naturstoffen aufgefunden. Eine Gruppe dieser sog. Withanolide sind die Jaborosalactone A–E aus *Jaborosa integrifolia*, über deren Konstitutions- und Konfigurationsermittlung wir berichtet haben.¹ Im folgenden wird die Struktur eines weiteren Lactons abgeleitet, das nach dem früher beschriebenen Verfahren^{1c} in geringer Menge aus den Blättern dieser Pflanze isoliert wurde.

Die spektroskopischen Eigenschaften der sehr polaren und in den meisten organischen Lösungsmitteln unlöslichen Verbindung, die als Jaborosalacton F (1) bezeichnet wird, weisen auf eine enge Verwandtschaft zum Jaborosalacton D (2) hin. Im NMR-Spektrum treten die typischen Signale auf: Das Multiplett des H-3 erscheint bei τ 3.03 und das doppelte Dublett des H-2 bei τ 3.61. H-22 liefert ein breites Multiplett bei τ 5.57. Das zwei Protonen entsprechende Signal bei τ 5.23 weist darauf hin, dass C-27 eine OH-Gruppe trägt. Aus der Dublett-Aufspaltung des CH₃-21-Signals ($J = 6$ Hz) ergibt sich, dass C-20 nicht—wie bei manchen Withanoliden²—OH-substituiert ist.

Das Massenspektrum liefert für das Jaborosalacton F die Summenformel C₂₈H₄₀O₇ und lässt Aussagen über die Verteilung der Sauerstoff-Atome zu: Durch Bruch der Bindung zwischen C-20 und C-22^{1b} entsteht aus dem Molekular-Ion das Fragment m/e 347 (C₂₁H₃₁O₄), dessen Auftreten vier der sieben Sauerstoff-Funktionen—nämlich die Ketogruppe an C-1 und drei OH-Gruppen—in den Ringen A bis D lokalisiert (C-18 und C-19 sind nach dem NMR-Spektrum nicht OH-substituiert). Base peak ist m/e 125. Das gleiche Fragment m/e 125 (C₇H₉O₂) erscheint auch im Massenspektrum des aus Jaborosalacton F in langsamer Reaktion gebildeten Triacetats 3. Vermutlich entsteht es durch McLafferty-Umlagerung des 1-Ketons und homolytische Spaltung der Bindung zwischen C-5 und C-6³ zu **a**. Man muss daraus folgern, dass neben der Keto- eine (tertiäre) OH-Gruppe am Ring A und zwar an C-5 gebunden ist. Dies stimmt mit dem NMR-Spektrum des Triacetats 3 überein,

* Herrn Prof. Dr Heinrich Ruschig, Farbwerke Hoechst A. G., herzlichst zum 65. Geburtstag gewidmet.

wonach an C-4 zwei H-Atome sind, die mit den Protonen an C-2 und C-3 ein ABXY-System bilden. Durch Doppelresonanz ergeben sich $J_{2,3} = 10$ Hz, $J_{3,4\alpha} = 4$ Hz, $J_{2,4\beta} \text{ ca } 3$ Hz und $J_{3,4\beta} \sim 0$. Die OH-Gruppe an C-5 ist α -ständig, da der negative CD des Enons bei 233 nm⁴ nach unseren früheren Befunden^{1c} transverknüpften Ringen A und B entspricht.



Die Hydrierung des Triacetates 3 über einem Pd-Katalysator liefert durch Reduktion der Δ^2 -Doppelbindung und Hydrogenolyse der allylischen Acetoxygruppe an C-27 das Dihydrodesoxy-jaborosalacton F-diacetat 5. Der CD des 1-Ketons ($\Delta\epsilon \sim 0$) bestätigt die angenommene Transverknüpfung⁵ der Ringe A und B. Im Massenspektrum liefert das Fragment m/e 125, das durch Bruch der Bindung zwischen C-20 und C-22 gebildet wird,^{1b} den Basis Peak. Das Ion m/e 225 ($C_{16}H_{17}O$) entsteht

durch Abspaltung der Seitenkette und des Ringes D,⁶ gefolgt vom zweimaligen Verlust von Essigsäure und von Wasser. Im Massenspektrum von 3 tritt das entsprechende Ion bei m/e 223 auf. Seine Bildung zeigt, dass der Ring D unsubstituiert ist.

Von den beiden in ihrer Lage noch unbestimmten Acetoxygruppen, die damit nur in den Ringen B und C lokalisiert sein können, liegt eine im Ring B, die andere im Ring C. Dies folgt aus einer INDOR-Messung bei 5, die eine Kopplung zwischen den entsprechenden geminalen Protonen ausschliesst. Die sehr geringe Halbwertsbreite der NMR-Signale dieser Protonen bei τ 5.18 ($W_{\frac{1}{2}} = 5$ Hz) und τ 4.92 ($W_{\frac{1}{2}} = 6$ Hz) zeigt, dass sie äquatorial angeordnet und nur mit zwei Nachbarn gekoppelt sind. Dafür kommen nur das 6α -H und das 12β -H in Frage, d.h. 5 enthält eine 6β - und eine 12α -Acetoxygruppe. Das Signal des 6α -H bei τ 5.18 gleicht in seiner Lage und Gestalt dem des 6α -H in Dihydrodesoxy-laborosalacton D-acetat (6).^{1c} Ausserdem stimmt die Lage des 19 -CH₃ in 5 und 6 genau überein. Ebenso entspricht die geringe Halbwertsbreite des Signals bei τ 4.92 Befunden an anderen 12α -OH-Steroiden;⁷ dagegen liefert das 11α -H in 11β -OH-Verbindungen durch Kopplung mit den drei benachbarten Protonen (J jeweils = 2.5 Hz) ein Quartett.⁸

Auch der Solvent Shift des 6α -H in Pyridin-Lösung ist charakteristisch: Die Verschiebung $\Delta_{\text{C}_3\text{D}_5\text{N}}^{\text{CDCl}_3}$ beträgt beim Triacetat 3 für die CH₂-27-Protonen und das 12β -H 0.31 bzw. 0.22 ppm. Dies ist normal für Protonen in geminaler Stellung zu Acetoxygruppen.⁹ Dagegen kann die starke Verschiebung des 6α -H um 0.48 ppm durch den Pyridin-Komplex der 6β -OAc-Gruppe allein nicht erklärt werden. Offenbar komplexiert zusätzlich ein Pyridin-Molekül mit dem 5α -OH¹⁰, und eine Addition beider Verschiebungseffekte ist verantwortlich für den ungewöhnlichen Solvent Shift. Zum Vergleich wurden die entsprechenden Solvent Shifts auch bei Jaborosalacton D-diacetat (4) und 5α -Hydroxy- 6β -acetoxy-cholestan¹¹ bestimmt, die 0.43 bzw. 0.50 ppm betragen.

Damit ist zum ersten Mal ein 12α -OH-substituiertes Withanolid aufgefunden worden.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Mikroskop-Heiztisch nach Weygand (Leitz) bestimmt, die IR-Spektren mit einem Perkin-Elmer-Spektrometer, Modell 221, gemessen. Die Massenspektren wurden mit den Geräten CH 4 (M.A.T.) und MS 9 (A.E.I.) durch Direkteinführung der Substanzen in die Ionenquelle vermessen; Elektronenenergie 70 eV; Temperatur der Ionenquelle ca 70° (CH 4) bzw. 200–250° (MS 9). Zur exakten Massenbestimmung arbeitete man mit dem MS 9 bei einem Auflösungsvermögen von etwa 11,000.

Die NMR-Spektren wurden mit dem Bruker-Protonenspektrometer HX 90 MHz angefertigt. Es wurde in Deuteriochloroform bzw. Deuteropyridin mit Tetramethylsilan als internem Standard gemessen. Die Circulardichroismogramme wurden mit dem Dichrograph von Roussel-Jouan, Modell 185, Paris, aufgenommen, die Mikroanalysen im Mikroanalytischen Laboratorium Dr F. Pascher, Bonn, ausgeführt. Es war sehr schwierig, korrekte Analysenwerte für die neuen Verbindungen zu erhalten, weil sie meist hartnäckig Lösungsmittel bis zur Schmelztemperatur festhielten. Zur analytischen Dünnschichtchromatographie^{12, 13} wurde Kieselgel PF₂₅₄ (Merck) verwendet (Anfärbung mit Chlorsulfonsäure/Eisessig).

Die präp. Schichtchromatographie¹⁴ wurde nach Tschesche *et al.*¹⁵ unter Verwendung von Kieselgel PF₂₅₄ (Merck) ausgeführt.

Zur Säulenchromatographie dienten Aluminiumoxid neutral (Woelm), deaktiviert mit 5% Wasser, und Kieselgel der Fa. Gebr. Hermann, Köln. Das benutzte Eluierungssystem wird jeweils angegeben.

Abkürzungen: AcOH = Essigsäure, ÄtOH = Äthanol, An = Aceton, Bzl = Benzol, Cy = Cyclohexan, Ee = Essigsäureäthylester, MeOH = Methanol, PÄ = Petroläther, SK = Seitenkette.

Gewinnung des Jaborosalactons F. 3 kg trockne Blätter von *Jaborosa integrifolia* wurden mit MeOH extrahiert. Dem MeOH wurde dabei Aktivkohle zur Adsorption unpolarer Substanzen, vor allem

Chlorophyll, zugesetzt. Nach Abfiltrieren wurde eingedampft, in $\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 9:1$ aufgenommen (NaCl blieb zurück) und über Al_2O_3 zur Entfernung polarer Substanzen filtriert. Das rohe Lactongemisch wurde nacheinander $2 \times \text{an Al}_2\text{O}_3$ (Laufmittel $\text{CH}_2\text{Cl}_2 +$ steigende Mengen MeOH) chromatographiert. Die polarste Fraktion (2.5 g) bestand aus einem Gemisch der Jaborosalactone D und F, die an Kieselgel mit dem Laufmittel $\text{Bzl}/\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 20:50:3-5$ getrennt wurden. Durch präp. Schichtchromatographie (Cy/Ee/MeOH = 3:8:1; $4 \times$ entw.) erhielt man 200 mg Jaborosalacton F, das wegen seiner Schwerlöslichkeit in den üblichen organischen Lösungsmitteln mit Dioxan/Aceton 1:1 vom Kieselgel eluiert wurde.

Jaborosalacton F (1). Kristalle aus An/PÄ, Schmp. 268–270° IR (KBr): 1692 (α, β -ungesättigtes Sechsring-Lacton): 1670 (Δ^2 -1-Keton): 1632 cm^{-1} (C=C, konj. mit CO); NMR (Pyridin): τ 9.18 (s, 18- CH_3): 8.70 (d, $J = 6$ Hz, 21- CH_3): 8.26 (s, 19- CH_3): 7.96 (s, 28- CH_3): 5.57 (m, $W_{\frac{1}{2}}$ ca 18 Hz, 22-H): 5.23 (d, $J = 3$ Hz, 27- CH_2): 3.61 (dd, $J_{2,3} = 10.5$ Hz, $J_{2,4\beta} = 3$ Hz, 2-H): 3.03 (m, $W_{\frac{1}{2}}$ ca 18 Hz, 3-H).

MS: *m/e* 488 ($\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_7 \cdot \text{M}^+$, 0.4%): 470 ($\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_6$ [$\text{M} - \text{H}_2\text{O}$], 20%): 452 ($\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_5$ [470- H_2O], 19%): 426 ($\text{C}_{27}\text{H}_{38}\text{O}_4$ [470- CO_2], 7%):¹⁶ 408 ($\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_3$ [426- H_2O], 6%): 348 ($\text{C}_{21}\text{H}_{32}\text{O}_4$, 15%): 347 ($\text{C}_{21}\text{H}_{31}\text{O}_4$ [$\text{M} - \text{C}_7\text{H}_9\text{O}_3$], 59%):^{1b} 329 ($\text{C}_{21}\text{H}_{29}\text{O}_3$ [347- H_2O], 54%): 328 ($\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{O}_3$, 22%): 125 (a, 100%). ($\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{O}_7$ (488.6) Ber: C, 68.83; H, 8.25. Gef: C, 67.91; H, 8.25%).

Jaborosalacton F-triacetat (3). 50 mg Jaborosalacton F (1) in 1 ml Pyridin und 0.8 ml Acetanhydrid wurden 5 Tage bei 40° stehengelassen. Anschliessend wurde auf Eis mit wenig MeOH gegossen und nach 3 Stdn. mit CHCl_3 extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung und präp. Schichtchromatographie (PÄ/Ee = 2:3; $3 \times$ entw.) erhielt man 66 mg (83%) 3, das aus An/PÄ in farblosen Nadeln kristallisierte, Schmp. 149–151°: IR (CHCl_3): 3595 (OH): 1730, 1370, 1230 (Acetate): 1705 (α, β -ungesätt. Sechsringlacton): 1680 cm^{-1} (Δ^2 -1-Keton), CD (ÄtOH, $c = 0.37$): 380 (O): 335 (-1.61): 290 (O): 253 (+3.27): 233 nm (-1.30): NMR (CDCl_3): τ 9.18 (s, 18- CH_3): 9.08 (d, $J = 6$ Hz, 21- CH_3): 8.76 (s, 19- CH_3): 7.96, 7.883, 7.879 und 7.84 (6 β -, 12 α -, 27-Acetate und 28- CH_3): 6.90–7.75 (m, 4 β -H, 23- H_5^{17}): 5.58 (m, $W_{\frac{1}{2}} = 21$ Hz, 22-H): 5.16 (m, von 5.12 nicht völlig getrennt, 6 α -H): 5.12 (s, 27- CH_2): 4.90 (m, $W_{\frac{1}{2}} = 6$ Hz, 12 β -H): 4.15 (dd, $J_{2,3} = 10$ Hz, $J_{2,4\beta} = 3$ Hz, 2-H): 3.45 (m, $W_{\frac{1}{2}} = 18$ Hz, 3-H).

Doppelresonanz-Experimente. Das m bei τ 3.45 (3-H) wird vereinfacht durch (a) Einstrahlen auf τ 7.00 (4 β -H) zu einem dd ($J_{2,3} = 10$ Hz, $J_{3,4\alpha} = 4$ Hz); (b) Einstrahlen auf τ 4.15 (2-H) zu einem verbreit. d ($J_{3,4\alpha} = 4$ Hz); (c) Einstrahlen auf τ 8.00 (4 α -H) zu einem verbreit. d ($J_{2,3} = 10$ Hz). Einstrahlen auf τ 3.45 (3-H) ergibt aus dem dd bei τ 4.15 (2-H) ein nicht völlig aufgelöstes d ($J_{2,4\beta}$ ca. 3 Hz).

NMR ($\text{C}_3\text{D}_8\text{N}$): τ 9.24 (s, 18- CH_3): 8.94 (d, $J = 6$ Hz, 21- CH_3): 8.59 (s, 19- CH_3): 7.97, 7.94 und 7.89 (6 β -, 12 α -, 27-Acetate): 7.77 (s, 28- CH_3): 5.56 (m, $W_{\frac{1}{2}}$ ca 18 Hz, 22-H): 4.81 (d, $J = 3$ Hz, 27- CH_2): 4.68 (m, $W_{\frac{1}{2}} = 6$ Hz, 6 α - und 12 β -H): 3.94 (dd, $J_{2,3} = 10$ Hz, $J_{2,4\beta} = 3$ Hz, 2-H): 3.44 (m, $W_{\frac{1}{2}} = 18$ Hz, 3-H). MS: *m/e* 554 ($\text{C}_{32}\text{H}_{42}\text{O}_8$ [$\text{M} - \text{AcOH}$], 4%): 510 ($\text{C}_{31}\text{H}_{42}\text{O}_6$ [$\text{M} - \text{CO}_2$], 11%):¹⁶ 494 ($\text{C}_{30}\text{H}_{38}\text{O}_6$ [554- AcOH], 23%): 476 ($\text{C}_{30}\text{H}_{36}\text{O}_5$ [494- H_2O], 17%): 450 ($\text{C}_{29}\text{H}_{38}\text{O}_4$ [494- CO_2], 34%):¹⁶ 431 ($\text{C}_{25}\text{H}_{35}\text{O}_6$ [$\text{M} - \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_4$], 17%):^{1b} 416 ($\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_3$ [476- AcOH], 29%): 389 ($\text{C}_{23}\text{H}_{33}\text{O}_5$ [431- $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}$], 37%): 371 ($\text{C}_{23}\text{H}_{31}\text{O}_4$ [431- AcOH], 66%): 341 ($\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}_4$, 40%): 311 ($\text{C}_{21}\text{H}_{27}\text{O}_2$ [371- AcOH], 77%): 294 ($\text{C}_{21}\text{H}_{26}\text{O}$, 57%): 293 ($\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{O}$ [311- H_2O], 100%): 265 ($\text{C}_{19}\text{H}_{21}\text{O}$ [$\text{M} - \text{SK} - 2 \text{ AcOH} - \text{H}_2\text{O}$], 51%): 223 ($\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{O}$ [$\text{M} - \text{SK} - \text{Ring D} - \text{H} - 2 \text{ AcOH} - \text{H}_2\text{O}$], 92%): 125 (a, 92%). ($\text{C}_{34}\text{H}_{46}\text{O}_{10}$ (614.7) Ber: C, 66.43; H, 7.54. Gef: C, 66.07; H, 7.47%).

Dihydrodesoxyjaborosalacton F-diacetat (5)

30 mg 5proz Pd/C wurden in 5 ml reinstem Essigester vorhydriert. Anschliessend wurden 20 mg Jaborosalacton F-triacetat (3) in 10 ml Essigester hinzugefügt und $4\frac{1}{2}$ Stdn. unter Normalbedingungen hydriert. Es wurde vom Katalysator abfiltriert und eingedampft. Nach präp. Schichtchromatographie ($\text{Bzl}/\text{CHCl}_3/\text{MeOH} = 20:50:3$; $4 \times$ entw.) erhielt man 17 mg (90%) 5. Kristalle aus ÄtOH, Schmp. 305–307° (Zersetzung): IR (CHCl_3): 3590 (OH): 1715, 1250 (Acetate): 1695 cm^{-1} (α, β -ungesätt. Sechsringlacton, 1-Keton); CD (Dioxan, $c = 0.31$): 310 (O): 257 nm (+3.82); NMR (CDCl_3): τ 9.16 (s, 18- CH_3): 9.06 (d, $J = 6$ Hz, 21- CH_3): 8.63 (s, 19- CH_3): 8.03 und 8.01 (27- und 28- CH_3): 7.86 und 7.83 (6 β - und 12 α -Acetate): 5.60 (m, $W_{\frac{1}{2}} = 20$ Hz, $J_{22 \text{ H. } 23 \text{ H. } 17}$, ca. 12 Hz, 22-H): 5.18 (m, $W_{\frac{1}{2}} = 5$ Hz, 6 α -H): 4.92 (m, $W_{\frac{1}{2}} = 6$ Hz, 12 β -H): MS: *m/e* 558 (0%), bestimmt durch Metastable Scan des Übergangs 558 \rightarrow 498. 498 ($\text{C}_{30}\text{H}_{42}\text{O}_6$ [$\text{M} - \text{AcOH}$], 41%): 483 ($\text{C}_{29}\text{H}_{39}\text{O}_6$ [498- CH_3], 4.5%): 480 ($\text{C}_{30}\text{H}_{40}\text{O}_5$ [498- H_2O], 2.7%): 438 ($\text{C}_{28}\text{H}_{38}\text{O}_4$ [498- AcOH], 20%): 420 ($\text{C}_{28}\text{H}_{36}\text{O}_3$ [438- H_2O], 31%): 405 ($\text{C}_{27}\text{H}_{33}\text{O}_3$ [420- CH_3], 8%): 402 ($\text{C}_{28}\text{H}_{34}\text{O}_2$ [420- H_2O], 9%), 392 ($\text{C}_{27}\text{H}_{36}\text{O}_2$ [420- CO], 10%): 377 ($\text{C}_{26}\text{H}_{33}\text{O}_2$ [392- CH_3],

* nicht durch Hochoauflösung bestimmt.

10%); 364 (C₂₅H₃₂O₂ [M-2AcOH—H₂O—C₃H₄O],⁶ 14%); 285 (C₁₉H₂₅O₂ [M—SK-2AcOH], 17%); 283 (C₁₉H₂₃O₂, 25%); 267 (C₁₉H₂₃O [285-H₂O], 23%); 251 (C₁₈H₁₉O, 14%); 225 (C₁₆H₁₇O [267-Ring D], 22%); 145 (C₁₁H₁₃, 18%); 131 (C₁₀H₁₁, 17%); 125 (C₇H₉O₂, 100%).^{1b} (C₃₂H₄₆O₈ (558.7) Ber: C, 68.79; H, 8.30. Gef: C, 68.40; H, 8.01%).

Wir danken Herrn Dr H.-W. Fehlhaber und Herrn Dr G. Eckhardt für wertvolle Unterstützung, Frl. L. Winterfeld und Herrn H. Rindermann für die Aufnahme von Spektren, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Stiftung Volkswagenwerk für die zur Verfügung gestellten Spektrometer und dem Landesamt für Forschung beim Ministerpräsidenten des Landes Nordrhein-Westfalen für die finanzielle Unterstützung.

LITERATUR

- ^{1 a} R. Tschesche, H. Schwang und G. Legler, *Tetrahedron* **22**, 1121 (1966):
- ^b R. Tschesche, H. Schwang, H.-W. Fehlhaber und G. Snatzke, *Ibid.* **22**, 1125 (1966):
- ^c R. Tschesche, M. Baumgarth und P. Welzel, *Ibid.* **24**, 5169 (1968):
- ^d G. Snatzke, H. Schwang und P. Welzel in R. Bonnet und J. G. Davis: *Some Newer Physical Methods in Structural Chemistry* S. 159. United Trade Press, London (1967):
- ^e R. Tschesche, K. Annen und P. Welzel, *Chem. Ber.* **104**, 3556 (1971)
- ² z.B. I. Kirson, D. Lavie, S. M. Albonico und H. R. Juliani, *Tetrahedron* **26**, 5062 (1970)
- ³ Vgl. H. Powell, D. H. Williams, H. Budzikiewicz und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2626 (1964)
- ⁴ G. Snatzke, *Tetrahedron* **21**, 413, 421, 439 (1965)
- ⁵ C. Djerassi, *Optical Rotatory Dispersion* S. 115 f. McGraw-Hill, New York (1960)
- ⁶ L. Tökés, G. Jones und C. Djerassi, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5465 (1968)
- ⁷ D. H. Williams und N. S. Bhacca, *Ibid.* **86**, 2742 (1964)
- ⁸ K. Tori, T. Tomita, H. Itazaki, M. Narisada, W. Nagata, *Chem. Pharm. Bull. Tokyo* **11**, 956 (1963)
- ⁹ J. R. Hanson, *J. Chem. Soc.* 5036 (1965), B. Hampel und J. M. Kraemer, *Tetrahedron* **22**, 1601 (1966)
- ¹⁰ Paul V. Demarco, Eugene Farkas, David Doddrell, Banavara L. Mylari und Ernest Wenkert, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 5480 (1968)
- ¹¹ Hergestellt nach D. N. Jones, J. R. Lewis, C. W. Shoppee, G. H. R. Summers, *J. Chem. Soc.* 2876 (1955)
- ¹² E. Stahl, *Chemiker-Ztg.* **82**, 875 (1958)
- ¹³ R. Tschesche, W. Freytag und G. Snatzke, *Chem. Ber.* **92**, 3053 (1959)
- ¹⁴ H. Halpaap, *Chemie-Ing.-Techn.* **35**, 488 (1963)
- ¹⁵ R. Tschesche, G. Biernoth und G. Wulff, *J. Chromatogr.* **12**, 342 (1963)
- ¹⁶ L. Friedman und F. A. Long, *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 2832 (1953)
- ¹⁷ K. R. Hanson, *Ibid.* **88**, 2731 (1966)