

REAKTIONEN POLYVALENTER JODVERBINDUNGEN—V¹ ZUM VERHALTEN KONJUGIERTER DIENE GEGENÜBER C₆H₅J(OAc)₂-(CH₃)₃SiN₃

F. CECH und E. ZBIRAL*
Organisch-Chemisches Institut der Universität Wien

(Received in Germany 22 May 1974; Received in the UK for publication 7 October 1974)

Zusammenfassung—Bei der Umsetzung von C₆H₅J(OAc)₂-n(N₃)_n, dessen Bildung aus C₆H₅J(OAc)₂-(CH₃)₃SiN₃ mittels IR-Spektroskopie bei -60° bis 0°C erstmals bewiesen werden konnte, mit 2,3-Dimethylbutadien-1,3 entsteht eine Verbindung C₁₂H₂₀N₆ (1) mit der vermutlichen Struktur eines 2,3,5-Trimethyl-3,6-di-azidomethyl-heptadiens-1,5, sowie das um 1 C-Atom ärmere 3,4-Diazido-3-methyl-butanon-2 (2). Aus 1,3-Cyclohexadien wurde ebenso unter dimerisierender Verknüpfung eine Diazidverbindung C₁₂H₁₆N₆ (3) gebildet; gleichzeitig entsteht unter 1,4-Funktionalisierung des Diens das 4-Azido-cyclohexen-2-on-1 (4). Eine analoge Carbonylverbindung 5 (4-Azido-cyclopenten-2-on-1) wird aus Cyclopentadien gebildet. Gleichermaßen resultiert aus dem 2,4-E,Z-Hexadien das E-5-Azido-hexen-3-on-2 (8), während aus 1,3-Cyclooctadien neben dem Hauptreaktionsprodukt 6 (4-Azido-cycloocten-2-on-1) auch etwas 7 (8-Azido-cycloocten-2-on-1), das auf eine 1,2-Funktionalisierung zurückzuführen ist, entsteht. Δ^{1,3}, Δ^{3,5}- und Δ^{4,6}-Cholestadien liefern die konstitutions- und stereospezifischen Reaktionsprodukte 9 (1α-Azido-cholesten-2-on-4), 10 (6β-Azido-cholesten-4-on-3) und 11 (4β-Azido-cholesten-5-on-7). Auch die letztgenannten Beispiele können als Argumente für das Klischee einer 1,4-Funktionalisierung betrachtet werden.

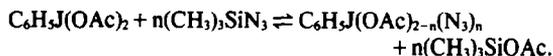
Abstract—IR-spectroscopic measurements between -60° and 0°C show the existence of C₆H₅J(OAc)₂-n(N₃)_n generated by the reaction of C₆H₅J(OAc)₂ with (CH₃)₃SiN₃. C₆H₅J(OAc)₂-n(N₃)_n reacts with 2,3-dimethylbutadiene-1,3 to give substances C₁₂H₂₀N₆ (1), having the probable structure of 2,3,5-trimethyl-3,6-di-azidomethyl-heptadiene-1,5 and 3,4-diazido-3-methylbutanone-2 (2). Likewise we get from 1,3-cyclohexadiene the diazide C₁₂H₁₆N₆ (3), and 4-azido-cyclohexene-2-on-1 (4). Analogously from cyclopentadiene we get the carbonyl compound 4-azido-cyclopentene-2-on-1 (5). E-5-azido-hexene-3-on (8) results from 2,4-E,Z-hexadiene. 1,3-cyclooctadiene gives as main product 6 (4-azido-cyclooctene-2-on-1) but also some 7 (8-azido-cyclooctene-2-on-1) emerging from an attack on positions 1 and 2.

Δ^{1,3}, Δ^{3,5} and Δ^{4,6}-cholestadiene yield in a regio- and stereo-specific manner the products 9 (1α-azidocholestene-2-on-4), 10 (6β-azidocholestene-4-on-3) and 11 (4β-azidocholestene-5-on-7). These last examples confirm our suggestions from the preponderance of the 1,4-functionalisation.

In einer Reihe früherer Arbeiten 1-4 wurde bereits über das Verhalten des Titelsystems gegenüber als repräsentativ zu betrachtenden Mono-olefinen berichtet. In der vorliegenden Studie wurden nun konjugierte Diene als prinzipiell andere Substrate in das Untersuchungsprogramm aufgenommen. Bei der Auswahl der Diene fand, wie weiter unten ersichtlich ist, vor allem der Aspekt der Flexibilität eine bevorzugte Berücksichtigung. So wurden acyclische, monocyclische und konformativ fixierte Diene in Form von Steroiddienen untersucht. Bei letzteren eröffnete sich noch eine weitere Differenzierung der Problemstellung, je nachdem, ob eine homoannulare cisoide oder eine heteroannulare transoide Verbindung zum Einsatz gelangte.

Ein weiteres Problem, das bisher unbeantwortet blieb, war die Frage nach der Sichtbarmachung des Ligandenaustausches Acetat-Azid im Phenyljoddiacetat und damit eine definitive Abgrenzung gegenüber einem etwaigen Synergismus der drei Komponenten Phenyljoddiacetat-Trimethylsilylazid-Olefin. In den früheren Arbeiten wurde — unbewiesen — dem Ligandenaustausch der Vorzug schon insofern gegeben, dass die andere Alternative gar nicht erwähnt wurde. Durch

IR-spektroskopische Untersuchungen im Temperaturbereich -60° bis 0°C (vgl. exp. Teil) konnte nun eine Entscheidung zugunsten des Ligandenaustausches herbeigeführt werden. Die eindeutig dem Azidliganden in C₆H₅J(OAc)₂-n(N₃)_n zuzuordnende Adsorptionsbande liegt — deutlich abgesetzt gegenüber kovalentem N₃ bei 2137 cm⁻¹ in (CH₃)₃SiN₃ — bei 2040 cm⁻¹. Gleichzeitig ist die neu auftretende Bande für die kovalent gebundene Acetoxygruppe in (CH₃)₃SiOCOCH₃ zu registrieren. Quantitative Aussagen über den Austausch lassen sich jedoch nicht machen.



Ferner bleibt die Frage unbeantwortet, ob in einer Spezies C₆H₅J(OAc)₂-n(N₃)_n auch eine Rückbildung von C₆H₅J(OAc)₂ durch Reaktion mit (CH₃)₃SiOCOCH₃ + C₆H₅J(OAc)₂-n(N₃)_n erfolgen kann oder nicht.

Aus den IR-Tiefemperaturmessungen geht auch hervor, dass ein sehr delikates Konkurrenzspiel zwischen Austauschgeschwindigkeit und Zerfallsgeschwindigkeit besteht. Daraus läßt sich ablesen, dass die stationäre

Menge an $C_6H_5J(OAc)_{2-n}(N_3)_n$ nicht sehr gross sein dürfte. Dieses Ergebnis macht verständlich, warum bei anderen Versuchen⁷ zum metathetischen Austausch von Cl in $C_6H_5JCl_2$ durch Azidionen kein Erfolg beschieden war. Die besonders gesteigerte Reaktivität der dreiwertigen Jod-acetat-azid-mischverbindung im Vergleich zu der des Phenyljoddiacetats scheint darin begründet zu sein, dass erstere vermutlich infolge des Verlustes seines zweizähligen stabilisierenden Acetatliganden eine erhöhte Bereitschaft zu einer koordinativen Wechselwirkung mit einer Olefindoppelbindung — als Voraussetzung für eine weitere Reaktion — aufweist. Wie aus allen Beispielen der Tabelle 1 zu entnehmen ist, kommt es, wie schon früher bei anderen Olefinen festgestellt wurde, auch bei Dienen nicht zur Entstehung von Azidoacetoxyverbindungen, sondern es werden nur Azidoketone bzw. Diazide gebildet. Ferner scheint eine 1,4-Funktionalisierung für diese Substanzklasse typisch zu sein. Zur Zeit können keine Vorstellungen darüber entwickelt werden, warum die Ausbeuten an definierten Reaktionsprodukten die 30-Prozentmarke nicht übersteigen.

Die Versuche mit 2,3-Dimethyl-butadien-1,3, Cyclopentadien und 1,3-Cyclohexadien zeigen ausserdem wie der Tabelle 1 zu entnehmen ist, dass die Wahl der Temperatur einen grossen Einfluss auf das Reaktionsbild hat. Ferner fällt die fast bei allen Verbindungen auftretende 1,4-Funktionalisierung des Diens zu einem α,β -ungesättigten Keton mit dem Azidsubstituenten in γ -Position auf. Als Ausnahme zu dieser Regel erscheint das aus 1,3-Cyclooctadien resultierende Gemisch der beiden Azidocyclooctenone 6 und 7, die ihre Entstehung einer 1,4- und einer 1,2-Funktionalisierung verdanken. Der Grund hierfür

dürfte in der bekannten relativen Verdrillung der beiden Doppelbindungsebenen liegen. Bei den zur Untersuchung gelangten Stereoiddienen ist zudem auf die ausgeprägte Regio- und Stereospezifität hinzuweisen.

STRUKTURAUFKLÄRUNG DER VERBINDUNGEN

Eine eindeutige Zuordnung der Konstitution und Konfiguration der beschriebenen Verbindungen erfolgte anhand von Analysen, Infrarot-Spektren, Massenspektren und besonders durch eingehende Analysen der NMR-Spektren.

Das Verknüpfungsprodukt $C_{12}H_{20}N_6$ (1) wurde als solches über sein Massenspektrum erkannt. Mechanistische Überlegungen, die später erörtert werden, und die Lagen der Protonensignale im NMR-Spektrum (vgl. exp. Teil) lassen vermuten, dass als Hauptkomponente wahrscheinlich ein Z,E-Isomergemisch des 2,3,5-Trimethyl-3,6-di-azidomethyl-heptadiens-1,5 $CH_3-C(CH_2N_3)=C(CH_3)-CH_2-C(CH_3)(CH_2N_3)-CH_3=CH_2$ vorliegt, das als Kopf-Schwanz-Verknüpfungsprodukt angesehen werden kann. Bei den Satellitenverbindungen dürfte ein Kopf-Kopf- bzw. Schwanz-Schwanz-Verknüpfungsprinzip zugrundeliegen.

Das um 1 C-Atom ärmere 3,4-Diazido-3-methylbutanon-2 (2) ist einwandfrei als solches aufgrund der massenspektroskopischen Daten sowie seines IR- und NMR-Spektrums (vgl. exp. Teil) zu erkennen. Die eindeutige Zuordnung des aus 2,4-E,Z-Hexadien resultierenden E-5-Azido-hexen-3-on-2 (8) ist ebenso aus der Analyse des IR- und NMR-Spektrums möglich (exp. Teil). Die cyclischen Verbindungen 4, 5, 6 und 7 zeigen wiederum im IR-Spektrum die für α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen charakteristischen Bandenlagen.

Tabelle 1

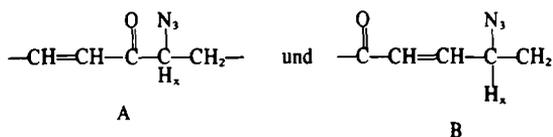
Diene	Reaktionsprodukte	Ausbeute bei	
		-25°C	-55°C
2,3-Dimethylbutadien-1,3	$C_{12}H_{20}N_6$ (1)	30%	26%
	3,4-Diazido-3-methylbutanon-2 (2)	3%	8%
1,3-Cyclohexadien	$C_{12}H_{16}N_6$ (3)	32%	10%
	4-Azido-cyclohexen-2-on-1 (4)	Spur	8-12%
Cyclopentadien	4-Azido-cyclopenten-2-on-1 (5)	6%	30%
1,3-Cyclooctadien	4-Azido-cycloocten-2-on-1 (6)	nicht untersucht	18-22%
	8-Azido-cycloocten-2-on-1 (7)	nicht untersucht	8%
2,4-E,Z-Hexadien	E-5-Azido-hexen-3-on-2 (8)	nicht untersucht	28-32%
$\Delta^{1,3}$ -Cholestadien ⁶	1 α -Azido-cholesten-2-on-4 (9)	nicht untersucht	11-15%
$\Delta^{3,5}$ -Cholestadien ⁷	6 β -Azido-cholesten-4-on-3 (10)	nicht untersucht	25%
$\Delta^{4,6}$ -Cholestadien ⁸	4- β -Azido-cholesten-5-on-7 (11)	nicht untersucht	31%

Eine detaillierte Analyse des H-Spinsystems von 4-Azido-cyclopenten-2-on-1 (5) zeigt vollkommene Entsprechung zum Spektrenbild des analogen 4-Brom-cyclopenten-2-on-1 und des 4-Benzoyloxy-cyclopenten-2-on-1.⁹

Als — unseres Wissens einzige Dienverbindung — wurde Cyclopentadien mit Phenyljoddiacetat umgesetzt und neben einer 1,2-Anlagerung von zwei Acetatresten auch eine 1,4-Anlagerung aufgefunden.¹⁰ Bemerkenswerterweise kommt es jedoch nicht zur Bildung eines Acetoxycyclopentenons. Eine eventuelle Bildung von 5 über eine Sekundäroxidation von 1-Acetoxy-4-azido-cyclopenten-2 durch $C_6H_5J(OAc)_2 \cdot n(N_3)$ ist deshalb nicht anzunehmen, weil in einem anderen Analogfall⁴ diese Alternative ausgeschlossen werden konnte.

Das Aufspaltungsbild der Vinylprotonen der Verbindung 4 zeigt das zu 5 analoge Bild (vgl. exp. Teil).

Das 4-Azido-cycloocten-2-on-1 (6) konnte nicht als Reinsubstanz isoliert werden, sondern nur im Gemisch mit dem 8-Azido-cycloocten-2-on-1 (7). Es konnte jedoch mittels Doppelresonanzexperimenten eine eindeutige Zuordnung getroffen werden. Auch die bekannt starken Lösungsmittelleffekte beim Übergang von $CDCl_3$ zu C_6D_6 ¹¹ wurden zur Diagnostizierung herangezogen. In $CDCl_3$ geben sich die Vinylprotonen von 6 und 7 wie folgt zu erkennen. Ein erwartetes Hauptsignal erscheint bei $\delta = 6.13$ ppm und ein Dublett mit Triplettunterstruktur bei $\delta = 6.40$ ppm. Weiter liegen 2 Signale bei $\delta = 4.80$ ppm, als unstrukturiertes Multiplett mit $W_{1/2} = 22$ Hz, und bei $\delta = 4.37$ ppm, als dublettisches Dublett, vor. Die beiden letzten Signale sind zwei verschiedenen Protonen zuzuordnen, die jeweils zu einer $-CHN_3$ -Gruppe gehören. Bei einem Einstrahlversuch bei $\delta = 6.40$ ppm vereinfacht sich das unstrukturierte Multiplett zu einem dublettischen Dublett. Das Signal bei $\delta = 4.37$ ppm bleibt unverändert. Beide Signale zeigen nun den gleichen Habitus. Daraus folgt, dass das Signal bei $\delta = 4.80$ ppm einer Struktur zuzuordnen ist, bei der H_x sowohl mit einem vinylischen Proton als auch mit einer CH_2 -Gruppe koppelt. Das Signal bei $\delta = 4.37$ ppm zeigt eine Struktur an, in welcher ein H_x nur mit einer CH_2 -Gruppe koppeln kann, aber in α -Stellung zu einer Carbonylgruppe liegen muss. Unter Berücksichtigung des IR-Spektrums ergeben sich hiemit die Strukturbilder A und B.



Somit ist das triplettische Dublett bei $\delta = 6.40$ ppm dem

Proton der vinylischen β -orientierten Gruppe zuzuordnen, welches einer CH_2 -Gruppe benachbart ist. Diese $-CH_2$ -Gruppe $-CH_2-CH=CH-CO-CHN_3-CH_2$ bewirkt eben jene weitere Aufspaltung der vinylischen Kopplung ($J_{2,3} = 12$ Hz) zu 2 Triplettts. Damit erscheint Struktur 7 in allen Parametern bestimmt. Zur weiteren Diagnostizierung von 6 reichte eine NMR-Analyse in C_6D_6 aus. Hier erscheint das zugehörige Vinylsystem nicht entartet, sondern zeigt sich als Dublett bei $\delta = 5.85$ ppm ($J_{2,4} = 13$ Hz) für H-2 und für H-3 als dublettisches Dublett bei $\delta = 5.60$ ppm ($J_{3,4} = 6$ Hz). Letzteres Signal vereinfacht sich bei Einstrahlung bei $\delta = 4.16$ ppm (entspricht dem Multiplett in $CDCl_3$) zu einem Dublett. Damit ist auch die Struktur von 7 festgelegt.

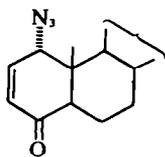
Die Verbindung 9, das 1 α -Azido-cholesten-2-on-4 zeichnet sich neben den zu erwartenden IR-Frequenzen im NMR-Spektrum durch ein Dublett bei $\delta = 3.91$ ppm ($J_{1,2} = 5.5$ Hz) für ein 1β -H, aus. Die beiden Vinylprotonen zeigen sich bei $\delta = 6.15$ ppm für H-3 ($J_{2,3} = 10$ Hz) und für H-2 als dublettisches Dublett bei $\delta = 6.82$ ppm. 5 α -H scheint bei $\delta = 2.46$ ppm als dublettisches Dublett auf. Das Signal ist nur dann an dieser Stelle zu erwarten, wenn C-4 der Träger der Carbonylfunktion ist.

Verbindung 10, das 6 β -Azido-cholesten-4-on-3 wurde durch Vergleich der NMR- und IR-Spektren als identisch mit jenem Produkt erkannt, das in geringer Menge beim Umsatz von $Pb(OAc)_4/CH_3)_3SiN_3$ mit $\Delta^{3,5}$ -Cholestadien entstand.^{12,13}

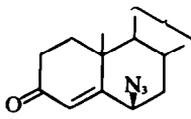
Bemerkenswert erscheint die Tatsache, dass in den Produkten 10 und 11 die Azidgruppe im Gegensatz zu 9 axiale β -Orientierung aufweist. Verbindung 11, eine konjugierte Carbonylverbindung (IR: 1685 cm^{-1}) weist sich im NMR-Spektrum durch ein Singulett bei $\delta = 5.78$ ppm und ein Signal bei $\delta = 4.17$ ppm mit $W_{1/2} = 7$ Hz aus. Letzteres ist nur vereinbar mit einer axial orientierten Azidgruppe bzw. dem entsprechenden H_x in semiaquatorialer Position. Das Fehlen jeglicher Kopplung beim Vinylproton ist nur für ein Δ^5 -Cholesten-7-on-Derivat möglich, sodass sich die Struktur eines 4 β -Azido-cholesten-5-on-7 ergibt. Auch die Zürcher schein Inkrementenregel¹⁴ über die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung der C-18 und C-19-Methylsignale sowie deren Erweiterung durch Cohen,¹⁵ und von Hofmeister publizierte Daten über α,β -ungesättigte Steroidketone¹⁶ stehen im Einklang mit der für 10 und 11 vorgeschlagenen Konstitution und Konfiguration.

INTERPRETATION DER RESULTATE

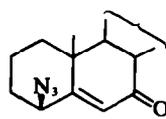
Zur Interpretation der eben dargelegten Ergebnisse erscheint eine kurze am Beginn zu stellende Betrachtung der Verhaltensweise von konjugierten Dienen bei der



9



10



11

Addition von Halogenen angezeigt. Soweit man aus dem vorliegenden systematischen Untersuchungsmaterial¹⁷⁻²² resümieren kann, können folgende allgemeine Aussagen darüber gemacht werden. ^aDie 1,4-Addition dominiert, zumindest in polaren Lösungsmitteln; ^bdie dabei resultierenden Produkte zeigen immer E-Form. ^cProdukte, die aus einer *cis*-Anlagerung hervorgehen, sind dominant.²²⁻²⁴ Hierzu wurden auch Argumente auf der Basis der Frontier-Orbitalmethode formuliert,^{25,26} die sogar dahingehend lauten, dass die *cis*-Anlagerung auch unter radikalischen Bedingungen begünstigt ist. In die Überlegungen zur nachfolgenden Interpretation unserer Resultate, bei welchen Jod-Ylide als Zwischenstufen zur Diskussion gestellt werden, seien einige Daten über die Stabilität derselben hereingenommen.

Zu den stabilsten und am wenigsten reaktiven Jod-Yliden werden bekanntlich Verbindungen des Typs C gezählt.²⁷

Ylide des Typs D sind ebenso als stabil und reaktionsträge zu bewerten.²⁸ Auch bei dem aus Uracil und Phenyljoddiacetat produzierbaren J-Ylid E²⁹ ist man über dessen Stabilität nicht besonders überrascht.

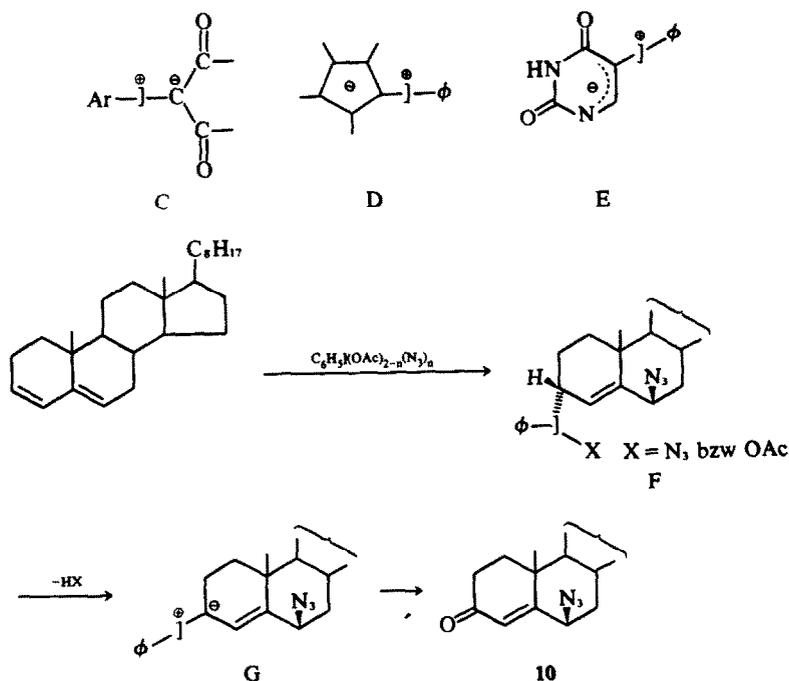
Die zu D und E führenden Reaktionen können entweder als Umsetzungen von $C_6H_5J(OAc)_2$ als Lewissäure mit dem korrespondierenden Cyclopentadienylanion als Nucleophil bzw. dem Uracil als Nucleophil oder aber auch als Redoxreaktion zwischen einem sich aus $C_6H_5J(OAc)_2$ entwickelnden Radikalpaar und seinem Substratpartner betrachtet werden. Genau unter dem gleichen Gesichtswinkel läßt sich auch das Verhalten einer Spezies $C_6H_5J(OAc)_{2-n}(N_3)_n$ gegenüber einem Dien betrachten. Es ist also durchaus sinnvoll anzunehmen, dass etwa eine Spezies $C_6H_5J(OAc)_{2-n}(N_3)_n$ Diene elektro-

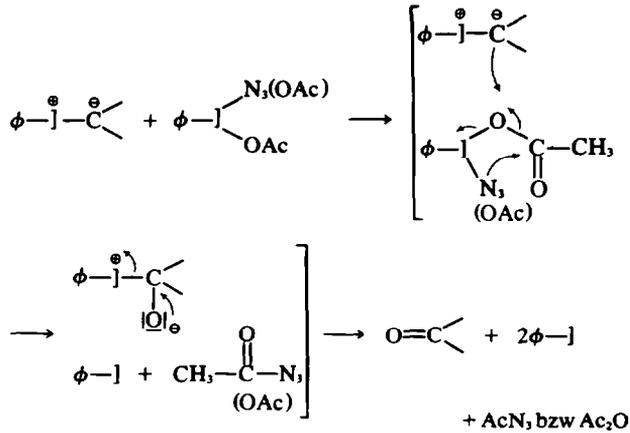
phil oder als Radikalpaar attackiert. Sicherlich spielt dabei der Charakter des Diens auch eine nicht zu übersehende Rolle.

Die durch ihre geometrische Fixierung leichter überschaubaren Steroiddiene seien zuerst herausgegriffen. Im Falle des $\Delta^{3,5}$ -Cholestadiens wird der Primärangriff von seiten des $C_6H_5J(OAc)_{2-n}(N_3)_n$ von der α -Seite des Moleküls her im Bereich der optimalen Orbitalwechselwirkung vorangetragen. Der absättigende Schritt durch das Nucleophil erfolgt in der 6β (axial)-Position. Dies entspricht einer 1,4-Funktionalisierung des Diens.

Die Zwischenstufe F kann nun leicht unter Abspaltung von HX in die Jod-Ylidzwischenstufe G übergehen. Der Abschlussschritt der Reaktion besteht in einem oxydativen Abbau des Ylids G zum Keton 10 durch Angriff eines zweiten Oxydationsäquivalents $C_6H_5J(OAc)_{2-n}(N_3)_n$, wobei neben dem Azidoketon und 2 Äquivalenten Jodbenzol ein Mol Acetylazid bzw. Acetanhydrid freigesetzt werden können. Er ist in seiner Art ganz ähnlich der Reaktion bestimmter P-C-Ylide mit Persäuren.³⁰ In ganz analoger Weise ist das aus $\Delta^{4,6}$ -Cholestadien entstehende 4β -Azido-cholesten-5-on-7 zu interpretieren. Auch dort kann der Ort der Carbonylfunktion mit einem Primärangriff auf C-7 von der α -Seite her korreliert werden.

Während $\Delta^{3,5}$ - und $\Delta^{4,6}$ -Cholestadien als transannulare und geometrisch fixierte Diene einen konzertierten *cis*-1,4-Angriff nicht möglich erscheinen lassen, liegt der umgekehrte Fall für das $\Delta^{1,2}$ -Cholestadien vor. Das Reaktionsprodukt 9 läßt sich ohne Schwierigkeit mit einer konzertierten Aktion auf die C-Atome 1 und 4 von der α -Seite her unter Formierung von H³¹ in Einklang bringen, nicht jedoch mit einem Stufenmechanismus wie er vorhin für $\Delta^{3,5}$ - und $\Delta^{4,6}$ -Cholestadien postuliert wurde,





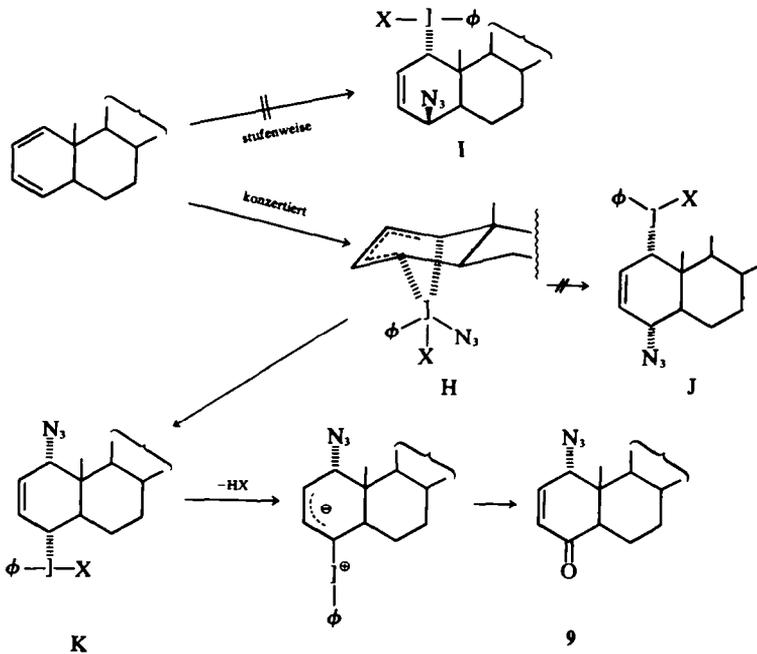
bei welchem sinngemäß eine Zwischenstufe I entstehen sollte. Die Situation ist im nachstehenden Schema verdeutlicht. Unter den beiden grundsätzlichen Möglichkeiten der weiteren Transformation in J und K erscheint die Bildung letzterer Zwischenstufe in welcher der $\text{C}_6\text{H}_5\text{JX}$ -Rest die sterisch günstigere semiäquatoriale Lage am C-4 einnehmen kann, durchaus plausibel. Von hier aus erfolgt schliesslich der Übergang in Verbindung 9, in welcher nun die Azid-gruppe genau die zu 10 und 11 inverse Orientierung aufweist.

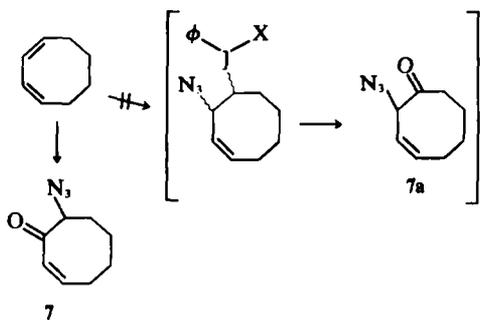
In analoger Weise kann die Bildung von 4-Azido-cyclohexen-2-on-1 (4) und 4-Azido-cyclopenten-2-on-1 (5) erklärt werden. Die Tatsache, dass bei 1,3-Cyclooctadien neben der 1,4-Funktionalisierung auch eine Reaktion an vicinalen C-Atomen erfolgt, dürfte ihre Begründung in der bekannten³²⁻³⁵ starken Verdrillung des

Cyclooctadiens finden. Eine 1,2-Funktionalisierung, bei welcher grundsätzlich 7 und 7a entstehen können, erschiene vor diesem Hintergrund durchaus verständlich. Dass ausschliesslich der zu 7 führende Weg eingeschlagen wird, erscheint bemerkenswert. Auch das aus E,Z-2,4-Hexadien resultierende Reaktionsprodukt ist in ähnlicher Weise erklärbar.

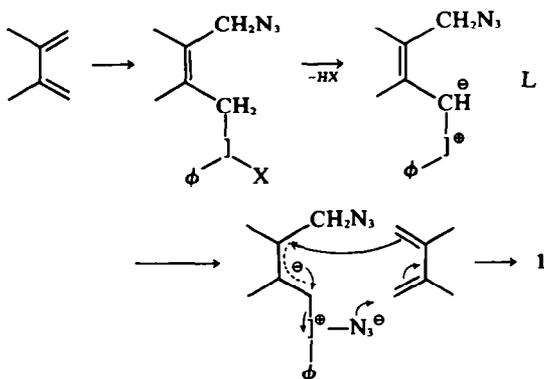
Bei den Verknüpfungsprodukten zweier Dieneinheiten von 2,3-Dimethylbutadien und Cyclohexadien stellt sich die Frage nach der Art der Verknüpfung und der dafür eventuell zur Diskussion zu stellenden Triebkraft dieser Reaktion. Bei einem Ablauf derselben über freie Radikale wäre ein wesentlich komplexeres Gesamtbild zu erwarten gewesen (vgl. oben).

Die NMR-Daten können, wie aus dem exp. Teil zu entnehmen ist, am besten mit einer dominant vorliegen-





den Verbindung 1 in Einklang gebracht werden. Eine Hinweis auf eine derartige Präferenz des Reaktionsablaufes glauben wir im Verhalten des oben erwähnten Jod-cyclopentadienyl-ylids in Gegenwart von S-Nucleophilen zu erblicken. Diese transferieren nämlich unter Ablösung von Jodbenzol den Cyclopentadienylrest auf das S-Substrat unter Entstehung der korrespondierenden S-Ylide.²⁸ Analog dazu könnte auch ein Jodoniumylid L das 2,3-Di-methylbutadien mit noch nicht umgesetztem 2,3-Dimethylbutadien abreagieren, wobei gleichzeitig Jodbenzol freigesetzt wird.



Da Cyclohexadien ebenfalls ein vergleichbares Verknüpfungsprodukt 5 liefert, für welches wir einen ähnlichen Bildungsprozess für wahrscheinlich halten, könnte man für 5 sinngemäss die Struktur eines 1-[4-Azido-cyclohex-2-en-yl]-6'-azido-cyclohex-2'-ens vorschlagen. Die Bildung von 3,4-Diazido-3-methylbutanon-2 (2) kann man als eine Aufeinanderfolge zweier unabhängiger Reaktionsschritte ansehen. Primärschritt ist die Fragmentierung, welche schon an anderer Stelle von E. Zbiral beschrieben wird,⁴ Sekundärschritt die Anlagerung von zwei Azidgruppen an die elektrophile Doppelbindung des ungesättigten Ketons.

EXPERIMENTELLER TEIL

Der Schmelzpunkt wurde mit einem Kofler-Apparat Thermometerablesung) bestimmt und ist nicht korrigiert. Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem Perkin-Elmer-Gerät Infracort 237 in Methylchlorid, die der NMR-Spektren mit Varian-A 60, Varian HA-100 und Varian XL-100 Spektrometern. Die optischen Drehungen wurden mit einem Polarimeter 141 der Firma Perkin-Elmer in Methylchlorid aufgenommen. Die IR-

Tieftemperaturversuche wurden an einem Infrarot-Gitter-Spektrometer 621 von Perkin-Elmer vermessen. Die qualitativen bzw. präparativen GC-Analysen wurden mit Gaschromatographen F-11 bzw. F-21 (Perkin-Elmer) durchgeführt.

Umsetzung mit Dienen

Allgemeine Vorschrift: Die Reaktionen wurden in wasserfreiem Methylchlorid (über P₂O₅ getrocknet) unter Feuchtigkeitsabschluss durchgeführt. Das molare Mengenverhältnis der Reaktanten betrug Dien: Phenyljoddiacetat: Trimethylsilylazid³⁶ 1:2:4. Eine Lösung der entsprechenden Menge von Phenyljoddiacetat in 250 ml CH₂Cl₂ wurde, je nach Versuchsbedingungen, auf -25°C bzw. -55°C abgekühlt. Dann liess man die berechnete Menge an Trimethylsilylazid, in 30 ml CH₂Cl₂, zutropfen. Nach einer h wurde eine Lösung des Diens (es wurden zwischen 0.7 g bis 1 g eingesetzt) langsam zugefügt. Die homogene Reaktionslösung wurde bei den Versuchen bei -25°C 24 h, bei denen mit Reaktions-temperaturen von -55°C 20 Tage belassen. Die Versuche bei -25°C hatten immerhalb von 5 h R.T. angenommen. Danach wurden sie mit Wasser versetzt. Die Reaktionslösungen, bei Experimenten bei -55°C wurden hingegen sofort bei tiefer Temperatur mit Wasser versetzt. Sodann wurde mit NaHCO₃-Lösung und erneut mit Wasser gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und i. Vak. bei R.T. das LM verjagt. Aus dem Rückstand wurde Jodbenzol bei 30°C/0.01 Torr entfernt (Kältefalle). Die Isolierung der Produkte erfolgte, wie im Einzelnen beschrieben wird, entweder mittels Chromatographie an einer Säule mit Kieselgel 0.05-0.2 mm, oder 0.2-0.5 mm Korngrösse (jeweils Merck-Kieselgel) oder mittels präparativer Dünnschicht (Merck Kieselgel 60 PF₂₅₄, gipshaltig, 1 mm). Für die Dünnschicht wurde Kieselgel HF₂₅₄ nach Stahl/Merck verwendet. Das Sichtbarmachen erfolgte, wenn möglich, mittels UV-Licht oder durch Einwirken einer J₂-Atmosphäre. Bei den Steroidmodellen erfolgte es auch durch Besprühen mit einer 2% igen Lösung von Cer(IV)-Sulfat in 2 n Schwefelsäure und Erhitzen auf einer Heizplatte.

Reaktionen mit 2,3-Dimethylbutadien

Bei -25°C: Das Rohmaterial wurde einer Kugelrohrdestillation unterworfen, wobei die Fraktion bei 70°/0.001 Torr Verbindung 2 (3%) und die 2. Fraktion bei 130°/0.001 Torr Substanz 1 (30%) enthielt. Von den prinzipiell möglichen "Dimeren" 1 [(CH₃-C(CH₃)₂-C(CH₃)-CH₂-C(CH₃))₂-(CH₂N₃)-C(CH₃)-CH₂)] 1a [(CH₂N₃)(CH₃)C=C(CH₃)-CH₂-H₂-CH₃)-C(CH₃)(CH₂N₃)] und 1b [CH₂=C(CH₃)-C(CH₃)(CH₂N₃)-C(CH₃)(CH₂N₃)-C(CH₃)-CH₂] scheint Produkt 1 (E und/od. Z) die Hauptkomponente zu sein, da signifikante Mengen an 1a (E und/od. Z) und 1b (racemisch oder mesoid) im NMR-Spektrum eindeutig registrierbar sein müssten.

[IR: 2100 cm⁻¹ (Azid). NMR: δ = 1.03 ppm und δ = 1.1 ppm (s, 3H); δ = 1.70 ppm und δ = 1.76 ppm (s, 9H); δ = 2.25 ppm (W_{1/2} = 6 Hz, 2H); δ = 3.30 ppm (W_{1/2} = 7 Hz, 2H) für -CH-N₃-; δ = 3.80 ppm (W_{1/2} = 6 Hz); für CH₂-N₃-C=C-; δ = 4.90 ppm (2H). Zwei weitere Signale bei δ = 1.38 ppm und δ = 1.40 ppm, die den Produkten 1a und 1b zuordenbar sind, deuten auf eine Menge von 10%. MS: C₁₂H₂₀N₆, M = 248, m/e = 205 (M-43; 5%), m/e = 178 (M⁺-70; 100%).

Reaktionen bei -55°C: Eingesetzt wurde 1 g 2,3-Dimethylbutadien-1,3. Die Rohmenge konnte über eine Kugelrohrdestillation in 2 Fraktionen aufgetrennt werden. Die 1. Frakt. bei 70°C/0.001 Torr enthielt die Verb. 2 (3,4-Diazido-3-methylbutanon-2, 8%) und eine weitere Substanz unbekannter Struktur. Die Trennung der beiden erfolgte gaschromatographisch. Für die qualit. Analyse wurde eine OV 17.2 m Säule, für die präpar. Trennung eine XE 60-Säule verwendet. Die 2. Frakt. bei 130°/0.001 Torr enthielt Verb. 1.

3,4-Diazido-3-methylbutanon-2 (2). IR: 1720 cm⁻¹ (Carbonyl),

2100 cm^{-1} (Azid), NMR (CDCl_3) $\delta = 1.46$ ppm (s, 3H); $\delta = 2.31$ ppm (s, 3H) und $\delta = 3.51$ ppm (1H) mit $\delta = 3.64$ (1H) als AB-System mit $J_{AB} = 12$ Hz. MS: $\text{C}_7\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$, $M = 168$, $m/e = 112$ ($M^+ - 28$; 25%), $m/e = 97$ ($M^+ - 71$; 25%), $m/e = 84$ ($M^+ - 84$; 75%), $m/e = 83$ ($M^+ - 85$; 100%), $m/e = 69$ ($M^+ - 99$; 73%).

Versuche mit Cyclohexadien

Trennung des Rohgemisches erfolgte mittels Chromatographie mit einer Stufensäule.³⁷ (100 g; Kieselgel 0.05–0.2 mm), Laufmittel: Petroläther: Essigester = 90:35.

Verbindung 3 ($\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{N}_6$): (-55°C , 32%; -25°C , 10%) $R_f = 0.65$; IR = 2100 cm^{-1} (N_3). MS: $m/e = 216$ ($M^+ - 28$; 3%), $m/e = 188$ ($M^+ - 56$; 3%), $m/e = 173$ ($M^+ - 71$; 100%).

4-Azido-cyclohexen-2-on-1 (4): (-25°C Spur; -55°C 8–12%) $R_f = 0.35$. IR: 1685 cm^{-1} (Carbonyl) 2100 cm^{-1} (Azid.). NMR (CDCl_3): $\delta = 4.25$ ppm ($\text{W}_{1,2} = 15$ Hz); H–C (2) $\delta = 6.08$ ppm (d.D.), H–C (3) $\delta = 6.85$ ppm (d.D.) $J_{2,3} = 10$ Hz; $J_{3,4} = 3$ Hz; $J_{2,4} = 2$ Hz. Die Substanz zeigte im NMR Spuren von Zersetzungsprodukten und konnte nicht analysenrein gewonnen werden. Weitere Substanz bei $R_f = 0.28$.

4-Azido-cyclopenten-2-on-1 (5): (-25°C , 6%, -55°C , 30%). Nach Chromatographie mit einer Stufensäule (100 g; Kieselgel 0.05–0.2 mm; Petroläther/Aceton = 90:25) mit $R_f = 0.35$ isoliert. IR: 2100 cm^{-1} (Azid), 1720 cm^{-1} (Carbonyl). NMR: H- α -C (5) $\delta = 2.32$ ppm (d.D.), H- β -C (5) $\delta = 2.85$ ppm (d.D.), H- β -C (4) $\delta = 4.73$ ppm (m), H–C (2) $\delta = 6.37$ ppm (d.D.), H–C (3) $\delta = 7.60$ ppm (d.D.), $J_{2,3} = 5.5$ Hz, $J_{4,5\alpha} = 3.0$ Hz; $J_{4,5\beta} = 6.0$ Hz, $J_{3,4\beta} = 2.5$ Hz, $J_{2,4\beta} = 1.5$ Hz, $J_{3,5\beta} = 18$ Hz. 6 zeigte ebenfalls geringe Zersetzungserscheinungen. Weitere Substanzen im Rohgemisch bei $R_f = 0.67$ (Azidfraktion) und $R_f = 0.39$.

4-Azido-cycloocten-2-on-1 (6) (18–22%) und 8-Azido-cycloocten-2-on-1 (7) (8%) wurden als Gemisch isoliert. Methode A: je 350 mg Rohgemisch auf 20 g Kieselgel chromatographiert (Kieselgel 0.2–0.5 mm, Säulendurchmesser 1.5 cm). Methode B: präparative Dünnschicht (Eluiert mit CHCl_3). Laufmittel jeweils Petroläther: Essigester = 80:20; $R_f = 0.27$. IR: 2100 cm^{-1} (Azid) 1668 cm^{-1} (Carbonyl). NMR 6 (CDCl_3): H–C (4) $\delta = 4.8$ ppm (m), H–C (2) und H–C (3) $\delta = 6.13$ ppm (2H); in C_6D_6 : H–C (4) $\delta = 4.16$ ppm, H–C (3) $\delta = 3.60$ ppm (d.D.), H–C (2) $\delta = 5.85$ ppm (d), $J_{2,3} = 13$ Hz, $J_{3,4} = 6$ Hz. NMR 7 (CDCl_3): H–C (8) $\delta = 4.37$ ppm (d.D.), H–3 $\delta = 6.40$ (t.D.). Analyse des Isomerengemisches: $\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_3\text{O}$ 165.17 Ber. C, 58.30; H, 6.70; N, 25.42; Gef. C, 58.36; H, 6.85; N, 24.31.

E-5-Azido-hexen-3-on-2 (8) (28–32%) konnte nach Chromatographie mit einer Säule (Durchmesser 1.5 cm) von jeweils 400 mg Rohprodukt auf 20 g Grobgel (0.2–0.5 mm) isoliert werden. Laufmittel Petroläther: Essigester = 80:20; $R_f = 0.27$. IR: 2100 cm^{-1} (Azid), 1680 cm^{-1} (Carbonyl); 1630 cm^{-1} (C=C). NMR (CDCl_3): $\delta = 1.39$ ppm (d, 3H), $\delta = 2.3$ ppm (s, 3H), H–C (3) $\delta = 6.20$ (d), H–C (4) $\delta = 6.65$ (d.D.), H–C (5) $\delta = 4.15$ ppm (m, 1H), $J_{3,4} = 16$ Hz; $J_{5,6} = 5.5$ Hz. Analyse: $\text{C}_6\text{H}_9\text{N}_3\text{O}$: 139.15 Ber. C, 51.70; H, 6.51; N, 30.20; Gef. C, 51.65; H, 6.27; N, 30.05.

1 α -Azido-cholesten-2-on-1 (9) (11–15%) wurde mittels präparativer Dünnschicht chromatographie mit dem Laufmittel Petroläther: Essigester = 9:1 mit $R_f = 0.22$ nach Eluieren mit CHCl_3 isoliert (weitere Produkte bei $R_f = 0.7$ und $R_f = 0.26$). IR: 2100 cm^{-1} (N_3), 1680 cm^{-1} (Carbonyl). NMR (CDCl_3): 1 β -H $\delta = 3.91$ ppm (d), H–C (3) $\delta = 6.15$ ppm (d), H–C (2) $\delta = 6.82$ ppm (d.D.) $J_{2,3} = 10$ Hz, $J_{1,2} = 5.5$ Hz; 18- $\text{CH}_3 = 0.67$ ppm. MS: $m/e = 425$ ($M^+ - 39$), $m/e = 397$ ($M^+ - 28$, 100%), $m/e = 382$ ($M^+ - 43$, 20%). Fp.: 90–94°C ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), $[\alpha]_D^{20} = +155.0^\circ$ (CHCl_3). Analyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}$ Ber. C, 76.30; H, 10.02; N, 9.88; Gef. C, 75.04 H, 10.11; N, 9.72.

6 β -Azido-cholesten-4-on-3 (10) (25%). Nach einer Chromatographie mit einer Stufensäule (100 g Kieselgel 0.05–0.2 mm) mit dem Laufmittel Petroläther: Essigester = 100:20 konnte die Substanz bei $R_f = 0.46$ isoliert werden, nicht kristallisiert. IR: 2100

cm^{-1} (Azid), 1675 cm^{-1} (Carbonyl). NMR: 18- CH_3 $\delta = 0.73$ ppm, 19- CH_3 $\delta = 1.36$ ppm, H-6 äquat. $\delta = 4.17$ ppm ($\text{W}_{1,2} = 7$ Hz), H-4 $\delta = 5.80$ ppm (s). $[\alpha]_D^{20} = 25^\circ$ (CH_2Cl_2). Weitere Fraktion, die nur Azidfunktionen enthält, bei $R_f = 0.58$.

4 β -Azido-cholesten-5-on-7 (11) (31%). Die Aufarbeitung des Rohgemisches erfolgte über präparative Dünnschicht, wobei Produkt 11 einen $R_f = 0.48$ bei einem Laufmittelgemisch Petroläther: Essigester = 80:20 zeigte (mit CHCl_3 eluiert). IR: 2100 cm^{-1} (N_3) 1685 cm^{-1} (Carbonyl). NMR (CDCl_3): 18- CH_3 $\delta = 0.70$ ppm, 19- CH_3 $\delta = 1.37$ ppm, 4 α -H $\delta = 4.17$ ppm ($\text{W}_{1,2} = 7$ Hz), 6-H $\delta = 5.78$ ppm (s). MS: $m/e = 425$ (M^+ , 28%), $m/e = 397$ ($M^+ - 28$, 25%), $m/e = 383$ ($M^+ - 42$, 100%). $[\alpha]_D^{20} = -65^\circ$ (CHCl_3). F.p. 86° ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ -Spur Äther). Analyse: $\text{C}_{27}\text{H}_{43}\text{N}_3\text{O}$ Ber. C, 76.30; H, 10.02; N, 9.88; Gef. C, 75.3; H, 10.12; N, 9.03.

IR-Spektroskopische Untersuchungen des Systems $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}(\text{OAc})_2(\text{CH}_3)_2\text{SiN}_3$

Die Konzentration der Messlösungen lag bei den einzelnen Messungen bei jeweils 1.5 mmol/25 CH_2Cl_2 an $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}(\text{OAc})_2$. Für $(\text{CH}_3)_2\text{SiN}_3$ entsprechend für 2 Äquivalente.

Verhalten bei -60°C . Keine Austauschreaktion nach 15 h zu beobachten. (Keine Bande für $(\text{CH}_3)_2\text{SiOAc}$ bei 1720 cm^{-1}).

Reaktion im Bereich -55°C bis -0°C . Auftreten der Acetatabande bei 1720 cm^{-1} zu beobachten, deren Intensität langsam zunimmt; die Absorptionsbande für eine neue Azidfunktion ist nicht zu beobachten. Dies weist einerseits auf eine sehr geringe Konzentration an $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}(\text{OAc})_2\text{-n}(\text{N}_3)_n$ und andererseits auf den Zerfall dieser Mischverbindung hin. Um für kurze Zeit die Konzentration von $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}(\text{OAc})_2\text{-n}(\text{N}_3)_n$ zu erhöhen, wurde (a) die Küvette einem kurzen Wärmestoss ausgesetzt und rasch wieder abgekühlt, oder (b) Stickstoff, der um ca. 20°C wärmer als die Messlösung war, durch die Messanordnung durchgeblasen. Nach diesen Operationen konnte die Konzentration so stark erhöht werden, dass die neue Absorptionsbande für die Azidfunktion der Verbindung $\text{C}_6\text{H}_5\text{J}(\text{OAc})_2\text{-n}(\text{N}_3)_n$ bei 2040 cm^{-1} sichtbar gemacht werden konnte. Die langsame Austauschreaktion ermöglichte keine Untersuchungen, inwieweit Gleichgewichtsreaktionen vorliegen.

Herrn Prof. Dr. O. Hoffman-Ostenhof mit den besten Wünschen zum 60. Geburtstag gewidmet.

Der CIBA-GEIGY AG Basel sei an dieser Stelle für die Unterstützung unserer Arbeit bestens gedankt.

Der "Fonds zur Förderung der Wissenschaftlichen Forschung," A-1090 Wien, Garnisongasse 7/20 förderte diese Arbeit im Rahmen des Projektes Nr. 22258/2093.

Herrn Prof. Dr. O. E. Polansky (Max-Planck-Institut, Mülheim/Ruhr) sei für die Ermöglichung der Aufnahme von IR-Spektren bei Tieftemperatur bestens gedankt.

LITERATUR

- 1 J. Ehrenfreund, E. Zbiral, *Liebigs Ann. Chem.* 290–300 (1973)
- 2 E. Zbiral, G. Nestler, *Tetrahedron* 26, 2945–51 (1970)
- 3 E. Zbiral, J. Ehrenfreund, *Ibid.* 27, 4125–4137 (1971)
- 4 E. Zbiral, J. Ehrenfreund, *Ibid.* 28, 1697–1704 (1972)
- 5 N. W. Alcock, T. C. Waddington, *J. Chem. Soc.* 4103 (1963)
- 6 Analog B. Berkoz, A. D. Cross, M. E. Adame, H. Carpio, A. Bowers, *J. Org. Chem.* 28, 1976 (1963); Ch. Tamm, R. Albrecht, *Helv. Chim. Acta* 42, 2177 (1959)
- 7 F. C. Chang, N. F. Wood, *Steroids* 4, 55 (1964)
- 8 G. J. Kent, E. S. Wallis, *J. Org. Chem.* 24, 1237 (1958); A. Nickson, J. F. Bagli, *J. Am. Chem. Soc.* 83, 1498 (1961); M. Nussim, Y. Mazur, F. Sondheimer, *J. Org. Chem.* 29, 1131 (1964)
- 9 F. G. Cocu, G. Wolczunowicz, L. Bors, Th. Posternak, *Helv. Chim. Acta* 53, 739–749 (1970)
- 10 R. Criegee, H. Becker, *Ann.* 511, 218 (1939)
- 11 D. H. Williams, N. S. Bhacca, *Tetrahedron* 21, 2021 (1965)

- ¹²H. Hugl, E. Zbiral, *Ibid.* **29**, 735–757 (1973)
- ¹³K. Ponsold, D. Eichhorn, *Z. Chem.* **8**, 2, 59 (1968); H. Kasch, Diplomarbeit Universität Jena
- ¹⁴R. F. Zürcher, *Helv. Chim. Acta* **44**, 1390 (1961)
- ¹⁵A. J. Cohen, S. Rock, *Steroids* **3**, 248 (1964)
- ¹⁶H. Hoffmeister, C. Rufer, H. H. Keller, H. Schairer, P. Karlson, *Chem. Ber.* **98**, (7) 2361–75 (1965)
- ¹⁷K. Mislow, *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 244 (1951)
- ¹⁸K. Mislow, *Ibid.* **75**, 2512 (1953)
- ¹⁹L. F. Hartch, P. D. Gardner, R. E. Gilbert, *Ibid.* **81**, 543 (1959)
- ²⁰V. L. Heasley, C. L. Frye, R. T. Gore Jr., P. S. Wilday, *J. Org. Chem.* **33**, 2342 (1968)
- ²¹V. L. Heasley, G. E. Heasley, S. K. Taylor, C. L. Frye, *Ibid.* **35**, 2967 (1970)
- ²²G. E. Heasley, V. L. Heasley, S. L. Manatt *et al.* *Ibid.* **38**, 4109 (1973)
- ²³W. G. Young, H. K. Hall, S. Winstein, *J. Am. Chem. Soc.* **78**, 4338 (1956)
- ²⁴E. H. Farmer, W. O. Scott, *J. Chem. Soc.* 172 (1929)
- ²⁵K. Fukui, *Tetrahedron Letters* 2427 (1965)
- ²⁶K. Fukui, *Bull. Chem. Soc. Japan* **39**, 2116 (1966)
- ²⁷E. Gudrinieca, O. Neiland und G. Vangs, *Zh. Obshchei. Khim.* **27**, 2737 (1957); *Chem. Abstr.* **52**, 7177 (1958)
- ²⁸K. Friedrich, W. Amann, *Tetrahedron Letters* 3689–90 (1973)
- ²⁹B. Y. Karele, S. V. Kalnin, I. P. Grindberg, O. Y. Neiland, *Khim. Geterotsykl. Soedin* **4**, 553–555 (1973)
- ³⁰D. B. Denny, L. C. Smith, J. Song, C. S. Rossi, D. C. Hall, *J. Org. Chem.* **28**, 778 (1963)
- ³¹J. I. Musher, *Angew. Chem.* **81**, 68–83 (1969)
- ³²E. Y. Brande, *Chem. Ind.* 1557 (1954)
- ³³C. Y. Chen, R. J. Fevre, K. M. S. Sundarm, *J. Chem. Soc.* 553–7 (1965)
- ³⁴M. A. Cooper, D. E. Ellenan, C. D. Pearce, S. L. Manatt, *J. Chem. Phys.* **53** (6) 2343–52 (1970)
- ³⁵G. Favini, F. Zuccarello, B. Buemi, *J. Mol. Strukt.* **3**, 385 (1969)
- ³⁶S. S. Washburne, W. R. Peterson, *J. Organomet. Chem.* **33**, 153 (1971)
- ³⁷K. Kicha, E. Zbiral, *Tetrahedron* **26**, 1417 (1970)