

ZUR STRUKTUR UND STEREOCHEMIE DES AMUROLINS UND AMURONINS ZWEIER NEUER ALKALOIDE VOM DIHYDROPROAPORPHIN-TYP—LX*

W. DÖPKE und H. FLENTJE

II Chemisches Institut, Humboldt Universität, Berlin

und

P. W. JEFFS

Department of Chemistry, Duke University, Durham, North Carolina

(Received in Germany 21 August 1967; accepted for publication 4 September 1967)

Zusammenfassung—Es wird über die Struktur und Stereochemie der Alkaloide Amurolin und Amuronin berichtet.

Abstract—The structure and stereochemistry of the new alkaloids amuronin and amurolin are discussed.

ANLÄSSLICH unserer Untersuchungen über die basischen Inhaltsstoffe einiger Papaver-Arten, konnten wir aus der Fraktion der Nichtphenolbasen von Papaver nudicaule var. amurensis und var. croceum als Hauptalkaloid eine Base isolieren, die als Amuronin bezeichnet worden ist.¹

Amuronin, C₁₉H₂₃NO₃, besitzt nach dem Umkristallisieren aus Petroläther den Doppelschmelzpunkt 119–120° und 131–132°, enthält eine N-Methyl- und zwei Methoxygruppen, sowie eine dritte Sauerstoff-funktion, die nach dem IR-Spektrum, das eine starke Bande bei 1680 cm⁻¹ und dem UV-Spektrum, das ein Maximum bei 225 nm ($\log \epsilon = 4.41$) aufweist, in einer ungesättigten Carbonylfunktion vorliegt.

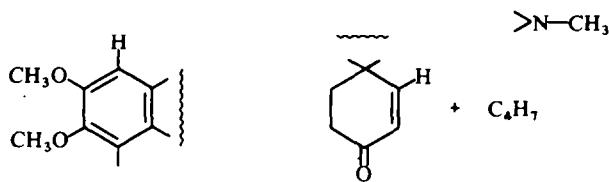
Bei der Hydrierung des Alkaloids in Methanol, unter Verwendung von Pd/BaSO₄ oder desaktiviertem Raney-Nickel als Katalysator, bildet sich ein bei 126–128° schmelzendes Dihydroderivat dessen IR-Spektrum die C=O Valenzschwingung eines ungesättigten Ketons bei 1713 cm⁻¹ aufweist. Demgemäß weist das UV-Spektrum des Dihydroamuronins die dem $\pi \rightarrow \pi^*$ Elektronenübergang entsprechende K-Bande des Enons bei 225 nm nicht mehr auf.

Die Reduktion des Amuronins mit LAH in Tetrahydrofuran liefert ein Basengemisch, aus dem sich durch Chromatographie an Aluminiumoxyd als Hauptprodukt eine Verbindung vom Schmp. 169–170° gewinnen lässt, die sich mit dem aus Papaver nudicaule var. amurensis isolierten neuen Alkaloid Amurolin als identisch erwies. Neben Amurolin wurde bei der Reduktion noch in geringen Mengen das Epiamurolin erhalten. Die Vermutung, dass sich beide Verbindungen nur durch die entgegengesetzte Konfiguration an dem die OH Gruppe tragenden C-Atom voneinander unterscheiden, konnte durch die Oxydation des Amurolins und epi-Amurolins mit MnO₂ zu Amuronin bestätigt werden. Da Amuronin nach dem Erhitzen mit 4 n

* Mitteilung LIX H. K. Schnoeres, D. H. Smith, A. L. Burlingame, P. W. Jeffs und W. Döpke, *Tetrahedron*.

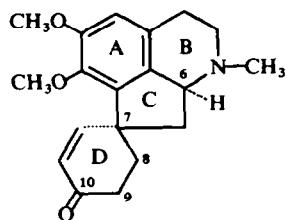
HCl wieder unverändert zurückgewonnen wurde, kann in ihm kein Enolmethyläther-System vorliegen. Aus der Bruttoformel ist ferner zu entnehmen, dass das Alkaloid, ausser der olefinischen und der C=O Doppelbindung, noch insgesamt sieben Ring- oder Doppelbindungseinheiten enthalten muss, die vermutlich in einem aromatischen und drei hydroaromatischen Ringen vorliegen.

Die zur weiteren Strukturermittlung herangezogene NMR-Spektroskopie zeigte im 60 MHz Spektrum des Amuronins das Signal eines einzigen aromatischen Protons bei $6\cdot60 \delta$ und das AB Quartett (bei $7\cdot05 \delta$ und $6\cdot67 \delta$; $J_{AB} = 10\cdot1$ Hz) eines α, β ungesättigten Ketons an. Weiterhin erscheinen im NMR Spektrum die drei 3-Protonen Singulets der zwei aromatischen Methoxy und der N-Methyl-Gruppen. Die restlichen Protonen finden sich in einem breiten, nicht aufgelösten Band zwischen $3\cdot50 \delta$ und $1\cdot62 \delta$. Damit waren die folgenden Partialstruktureinheiten gegeben:



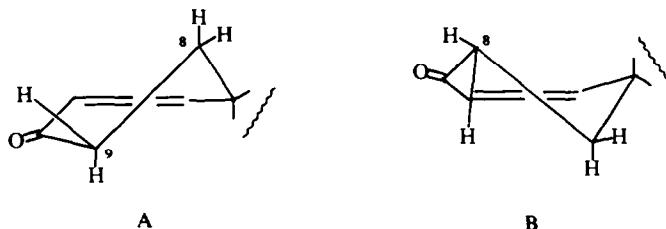
Diese Struktureinheiten sind somit Bestandteile eines bereits aus den analytischen Daten des Amuronins ableitbaren tetracyclischen Grundgerüsts und es wurde vermutet, dass es sich bei dem Alkaloid um ein Proaporphin-Molekül mit partiell hydriertem Ring D handeln könnte. Ein Vergleich der NMR- und IR-Spektren des Amuronins und Dihydroamuronins mit den entsprechenden Spektren des d,l-Dihydropronuciferins² und d,l-Tetrahydropronuciferins,³ sowie der direkte Vergleich von Amuronin und (+)-Dihydropronuciferin und der Hydrobromide von Dihydroamuronin und (+)-Tetrahydropronuciferin, erbrachte die Identität.

Die absolute Stereochemie am C 6a in Amuronin konnte durch den direkten Vergleich von O-Methyllinearisisjodmethyлат und Amuroninjodmethyлат sowie durch die vergleichende Circulardichrographie⁴ mit dem Linearisin,⁵ dessen Stereochemie früher durch den Vergleich seines Tetrahydroderivates mit den entsprechenden CD-Kurven des enantiomeren D(+) N-methyltetrahydrocrotonosins gesichert war, zu Gunsten einer 6a S Konfiguration abgeklärt werden. Hiermit stimmt der von Snatzke⁶ festgestellte Vorzeichenwechsel des Cotton-Effektes bei Amuronin und Dihydroamuronin voll überein, der ebenfalls zeigte, dass eine 7a, R-Konfiguration des Spiro-C-Atoms und die Doppelbindung zwischen C₁₁ und C₁₂, durch Anwendung einer modifizierten Octantenregel bei den möglichen Halbsesselkonformationen, das wahrscheinlichste ist.



Das gleiche Argument ist anwendbar, wenn die Doppelbindung in der Position 8, 9 haftet, denn das Ergebnis der CD Messungen, wo ein positiver Cotton-Effekt des $\pi \rightarrow \pi^*$ Überganges aus der Chiralität des Enon-Chromophors resultiert, ist mit einem 10-Keto^{48,9}-System zu vereinbaren. Dieses Argument steht allerdings im Widerspruch zur absoluten Stereochemie der epimeren Alkohole Amurolin ($[\alpha]_D^{24} 34^\circ$) und Epiamurolin ($[\alpha]_D^{24} 106^\circ$), die aus der Millschen Regel ableitbar sind.

Auf Grund der Ergebnisse der Reduktion mit NaBH_4 ist ebenfalls die durch die voranstehende Formel wiedergegebene Konstitution als die thermodynamisch stabilste Konformation anzusehen. Die Reduktion des Amuronins mit NaBH_4 führt nämlich zu zwei Alkoholen, von denen das Hauptprodukt identisch ist mit dem Alkaloid Amurolin, während das zweite als das C-10 Epimere zu formulieren ist. Die Stereoselektivität dieser Reaktion verlangt, dass in der Ausgangsbasis entweder die Konformation A oder B, vor allem im Hinblick auf den Cyclohexenonring vorherrschen muss:



Aus Betrachtungen des Dreiding Modells ist zu folgern, dass in der Konformation B, zwischen der Methoxygruppe am C₄ und den Protonen am C₉ starke, in der Konformation A dagegen keinerlei Wechselbeziehungen bestehen. Diese Konformation ist dadurch frei von jeglichen Rückstossen und somit offensichtlich die bevorzugte Konformation. Ein endgültiger Beweis für die tatsächlich vorliegende Konformation des Cyclohexenringes im Amurolin und Epiamurolin konnte erst durch die NMR-Spektren beider C-10 Epimere (Figs. 1 und 2) und einiger ihrer Derivate (Tabelle 1) erbracht werden. Auf Grund der vergleichsweise geringen Kopplung mit den benachbarten olefinischen Protonen am C-11, das zusammen mit dem Signal des C-12 Protons als ein Paar von breiten Dubletts bei $5\cdot70 \delta$ und $5\cdot55 \delta$ ($J_{11,12} = 10 \text{ c/s}$) erscheint, ergibt sich für das Proton am C-10 im Amurolin eine quasi-axiale Anordnung. Unter den Bedingen des sog. "slow scanning speed" zeigt jedes dieser Dubletts eine zusätzliche, mit einem Bindungswinkel von annähernd 90° zwischen dem C-10 Proton im Amurolin und den Protonen am C-11 und C-12 übereinstimmende Kopplung. Nur wenn die Konformation A zu Grunde gelegt wird, ist die geringe Kopplung zwischen C-10 und C-11 und die relativ grosse Kopplung für die allylischen Protonen am C-10 und C-12 erklärbar, so dass die sich aus den Dreiding Modell Untersuchungen ergebene bevorzugte Konformation für den Ring D damit bestätigt wird. In dem Spektrum des Epiamurolins führen die olefinischen Protonen zu einem wesentlich anderen Kurvenverlauf:

Ein Paar von Dubletts bei $5\cdot82 \delta$ ($J_{10,11} = 4\cdot6$; $J_{11,12} = 10\cdot4 \text{ Hz}$) ist dem C-11 Proton zuzuordnen, während das C-12 Protonensignal als ein scharfes Dublett bei $5\cdot62 \delta$ erscheint. Die vergrösserte Kopplung zwischen den C-10 und C-11 Protonen im Spektrum des Epiamurolins, im Vergleich zu denen, die für die entsprechenden

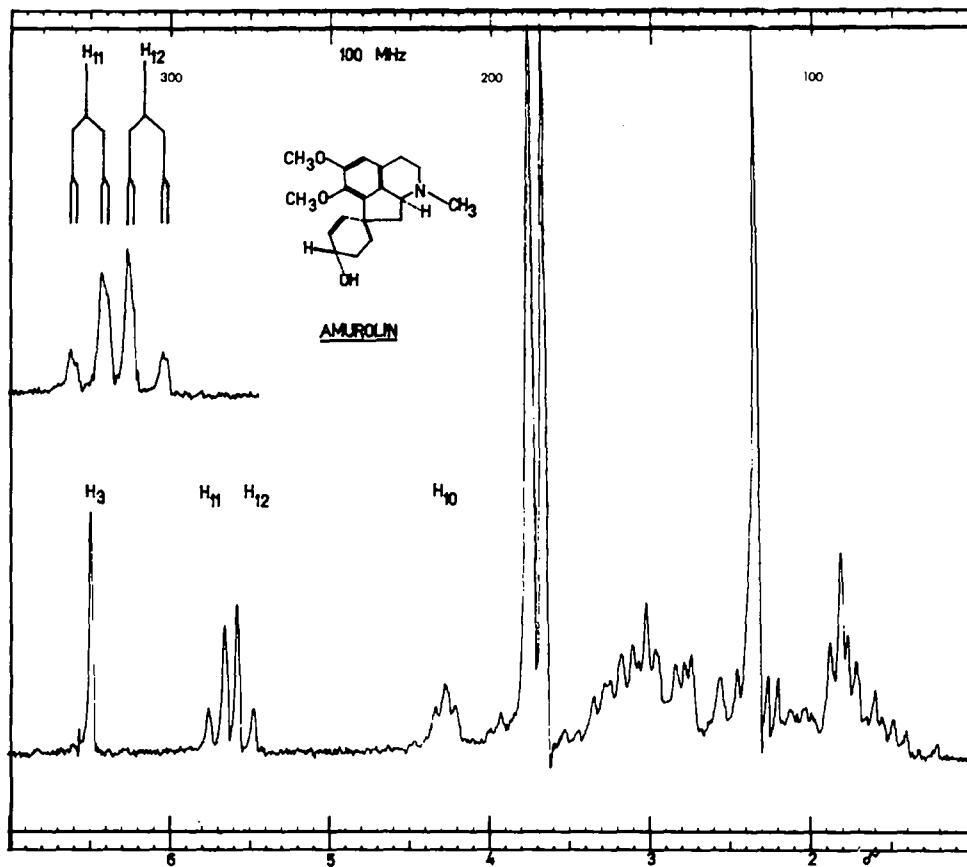
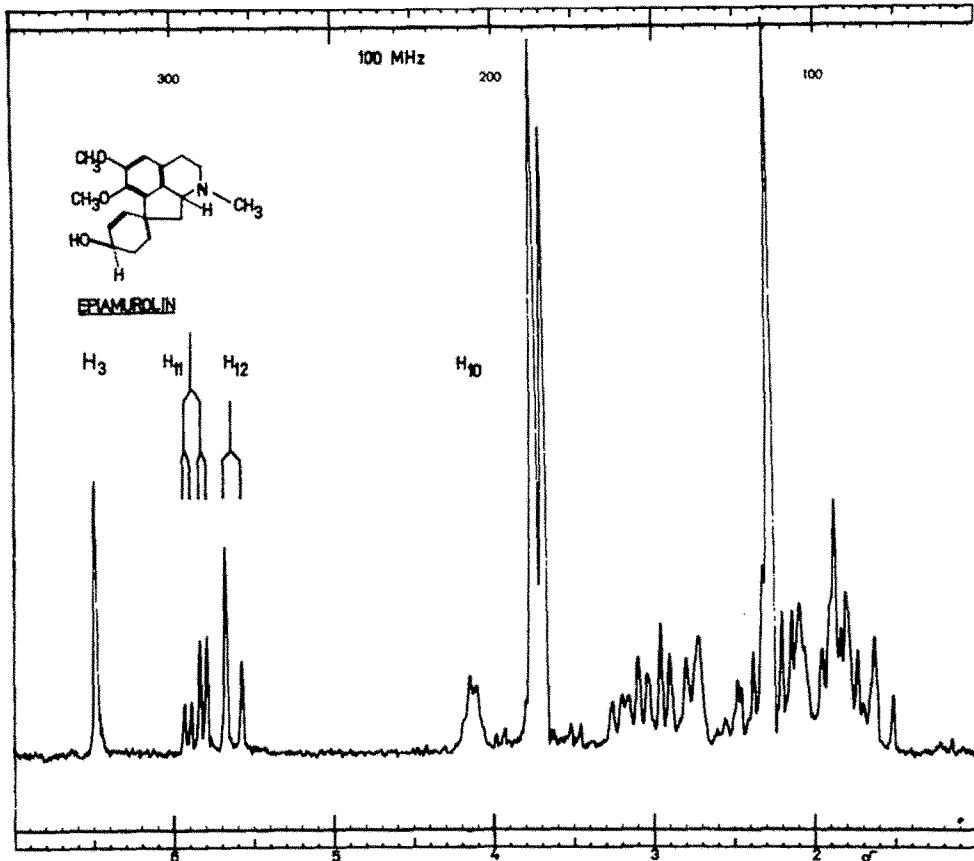


ABB. 1.

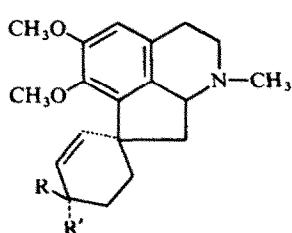
TABELLE 1.

	H-3	H-8	H-9	H-10	OCH ₃	N—CH ₃
Amurolin	6.50 (s)	5.54 (d, d) <i>J</i> _{8,9} = 10.0 <i>J</i> _{8,10} = 1.2	5.70 (d, d) <i>J</i> _{8,9} = 10.0 <i>J</i> _{9,10} = 1.8	4.28 (m) <i>W</i> [‡] = 16.0	3.78, 3.70	2.38
Epiamurolin	6.49 (s)	5.82 (d) <i>J</i> _{8,9} = 10.2	5.68 (d, d) <i>J</i> _{8,9} = 10.2 <i>J</i> _{9,10} = 4.3	4.15 (m) <i>W</i> [‡] = 7.0	3.77, 3.69	2.31
O-Acetyl amurolin	6.48 (s)	5.68 (s)	5.68 (s)	5.35 (t)	3.76, 3.68	2.31
Dihydro amurolin	6.49 (s)	—	—	4.80 (m) <i>W</i> [‡] = 22	3.78, 3.78	2.31

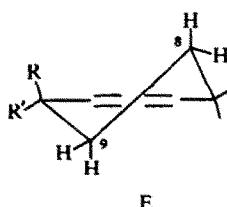
Protonen im Amurolin gefunden worden sind, weisen auf eine quasiäquatoriale Anordnung des C-10 Protons im Epiamurolin hin. Diese Aussage wird erhärtet durch die Tatsache, dass die Hydrid-Reduktion von ungehinderten Sachsringketonen

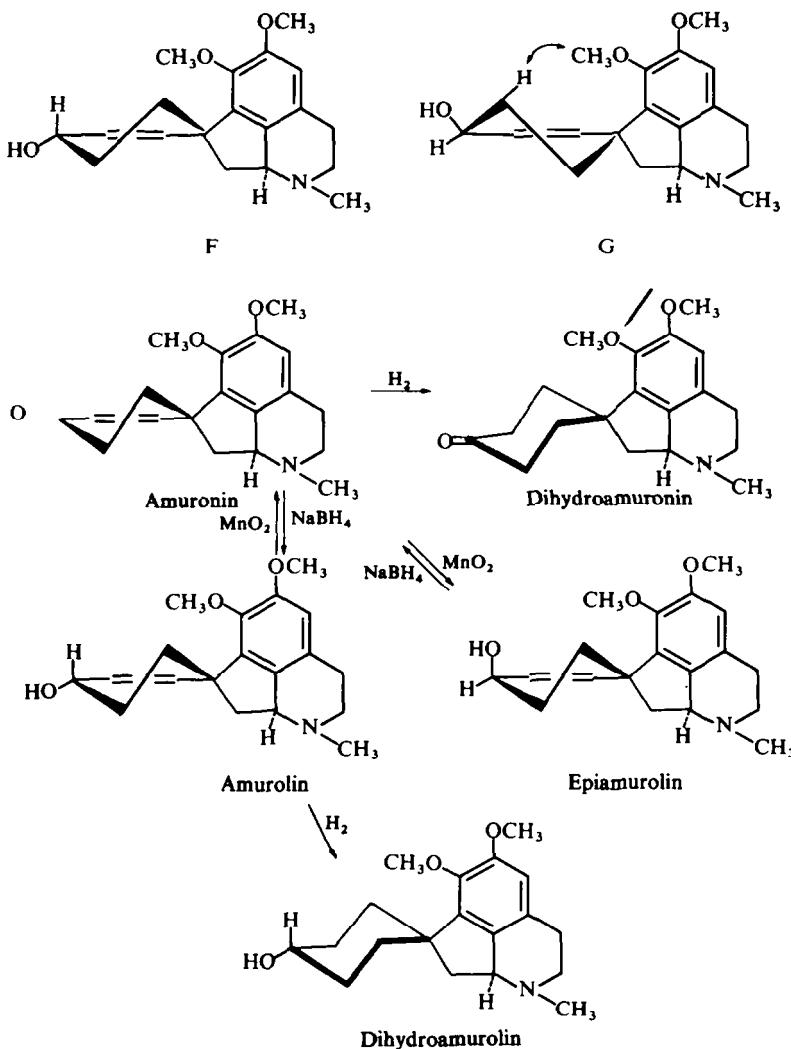


in den meisten Fällen den äquatorialen Alkohol als die Hauptkomponente liefern,⁷ während die Ausweitung dieser Beobachtung auf α , β -ungesättigte Cyclohexenon-Systeme bisher nicht vollauf berechtigt ist, denn es sind eine Anzahl von Fällen bekannt geworden, wo das Hauptprodukt der Hydrid Reduktion der quasi-äquatoriale Alkohol ist.⁸ Diese Daten erlauben zunächst die Zuweisung der Konfiguration C (10 α -Alkohol) für das Amurolin und D (10 β -Alkohol) für das Epiamurolin und einer Halbsesselform für den Ring D als der stabilsten Konformation, wie in Abb. E.



C: R = H, R' = OH
D: R = OH, R' = H





Diese Annahme steht auch im Einklang mit dem chromatographischen Verhalten des Amurolins, das stärker als Epiamurolin an Aluminiumoxid adsorbiert wird. Eine Bestätigung dieser Zuordnung wurde durch den Vergleich der Bandbreiten auf halber Peakhöhe ($W^{\frac{1}{2}}$)⁹ im 100 MHz Spektrum der C-10 Protonen Signale in den epimeren Alkoholen C und D erhalten; denn da die Summe der drei Kopplungskonstanten ($J_{10,9\alpha}, J_{10,9\beta}, J_{10,11}$) für ein quasi-axiales C-10 Wasserstoffatom grösser sein muss als für ein quasi-äquatoriales, sollte sich aus dem Vergleich der Bandenbreite eine quasi-axiale Anordnung dieses Protons im Amurolin ergeben. Tatsächlich weist das C-10 Protonen Signal bei $4,28 \delta$ im Amurolin eine gross $W^{\frac{1}{2}}$ von 16 Hz auf, die in voller Übereinstimmung mit der axialen Anordnung ist, während das entsprechende Signal im Epiamurolin, das bei $4,18 \delta$ erscheint, einen Wert

von W^{\ddagger} 7·0 Hz aufweist und damit in guter Übereinstimmung mit der quasi-äquatorialen Natur des Protons ist. Da der Cyclohexen-Ring wegen seines spirocyclischen Bindungszustandes kein starres System darstellt, ergibt sich aus einer quasi-äquatorialen Anordnung der OH Gruppe im Amurolin nicht zwangsläufig die Konfiguration am C-10 selbst. Prinzipiell sind zwei Halbsessel-Konformationen des Ringes D (F und G) mit quasi-äquatorialer OH Gruppe denkbar, die sich voneinander durch eine entgegengesetzte Konfiguration unterscheiden.

Aus Dreiding Modell Studien geht jedoch hervor, dass die Konformation G infolge des geringen Abstandes zwischen dem axialen Wasserstoffatom am C-9 und der Methoxygruppe am C₁ recht unwahrscheinlich ist und daher nicht in Betracht kommt. Amurolin liegt demnach in der 6aS, 7aR 10S Konfiguration vor und die Reaktionsprodukte des Amurolins sind daher durch die Stereoformeln-voranstehenden wiederzugeben.

EXPERIMENTELLER TEIL

Die Aufarbeitung des Pflanzenmaterials erfolgte nach den in früheren Mitteilungen gegebenen Vorschriften. Die Chromatographie erfolgte an basischem Aluminiumoxid (Merck). Die Dünnenschicht-chromatographie erfolgte an Kieselgel (Merck), die IR-Aufnahmen in Chloroform wurden mit dem Zeiss-Zweistrahl-Spektralphotometer UR 10, die UV-Aufnahmen an einem Beckmann DK 2 A und die Circulardichrogramme in Dioxan mit dem Roussel-Jouan-Dichrographen aufgenommen. Die 60 MHz NMR Spektren wurden an einem Varian A-60-Gerät in Deuterchloroform mit Tetramethylsilan als internem Standard und die 100 MHz Aufnahmen an einem Varian HA-100 aufgenommen.

Die Spektren an dem 100 MHz Gerät wurden von Mrs. M. C. Miller durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Prof. C. Moreland, University of North Carolina, Raleigh, aufgenommen.

Amurolin kristallisiert nach wiederholter Chromatographie an Al₂O₃ aus Petroläther (Kp.: 75°) in langen farblosen Nadeln, die den Doppelschmelzpunkt 119–120° und 132–133° aufweisen. (Misch-Schmp. mit d,l-Dihydropronuciferin: 115–130°, identisches IR und NMR-Spektrum). (C₁₉H₂₃NO₃ Ber: C, 72·82; H, 7·40; N, 4·47; 2OCH₃, 19·80; N—CH₃, 4·80. Gef: C, 72·91; H, 7·39, N, 4·35; OCH₃, 19·31; N—CH₃, 3·64%); [α]_D²² 124° (c = 1·0 Chlf.) $p_{\text{MCS}}^{\text{F}}$ = 6·55. Amuronin gibt mit konz. Schwefelsäure eine blassgelbe, mit konz. HNO₃, ein tiefgelbe Farbreaktion.

Amuronin-hydrojodid, krist. aus der Lösung der Base in verd. Essigsäure auf Zusatz von Natriumjodid in flachen Prismen, die nach dem Umkrist. aus Wasser bei 251–253° (Zers.) schmelzen.

Amuronin-perchlorat, analog dargestellt, bildet lange Prismen, die nach Umlösen aus Wasser bei 253–254° (Zers.) schmelzen.

Amuronin-jodmethylat. 35 mg Amuronin werden in 0·5 ml Methanol gelöst und nach Zugabe von 1 ml Methyljodid 40 Std. bei Raumtemp. aufbewahrt. Den Eindampfrückstand nimmt man in wenig Methanol auf und versetzt bis zur beginnenden Kristallisation mit Äther. Nach Umlösen aus Aceton erhält man 26 mg farblose Prismen, die bei 234–237° (Zers.) schmelzen. [α]_D²² + 71° (c = 0·5 Chlf.) Misch-Schmp. mit O-Methylinarisinjodmethylat: 238–242° (Zers.) identische IR-Spektren.

8-9-Dihydroamuronin

Zu der Suspension eines vorhydrierten, deaktivierten Raney-Ni Katalysators in 10 ml Methanol gibt man aus einem Schwenkgefäß die Lösung von 100 mg Amuronin in 5 ml Methanol und hydriert eine Std. unter Rühren bei 21° (H₂ Aufnahme: 7·8 ml; berechnet für 1 Mol 7·2 ml) Das nach Filtrieren und Eindampfen der Lösung erhaltene sehr oxydationsempfindliche Hydrierungsprodukt krist. aus Petroläther in 89 mg farblosen verfilzten Nadeln, die nach zweimaligem Umlösen bei 125° schmelzen. [α]_D²² – 40° (c = 0·33 Chlf.) $p_{\text{MCS}}^{\text{F}}$ = 6·8. (C₁₉H₂₃NO₃ (315·4) Ber: C, 72·35; H, 7·99. Gef: C, 72·54; H, 7·82%); CD (c = 0·42 mg/g Dioxan: 330 nm (Δε = φ); 298·5 nm (Δε = 0·16) (c = 0·22 mg/g Dioxan): 239 nm (Δε = 4·8) Maximum nicht erreichbar. Bei Verwendung eines PdO/BaSO₄ Katalysators ist die Hydrierung von 50 mg Amuronin nach 2–3 Min. beendet.

Dihydroamuronin-hydrobromid, krist. aus einer heißen Lösung der Base in 2%iger HBr nach Abkühlen in glänzenden, verfilzten Nadeln, die bei 269–270° (Zers.) schmelzen. Misch-Schmp. mit d,l-Tetrahydropronuciferinhydrobromid: 272–275° (Zers.). Die IR-Spektren beider Substanzen sind identisch.

Dihydroamuronin-jodmethylat, dargestellt durch 2. stdg. Kochen von 18 mg Dihydroamuronin in 2 ml Methyljodid, krist. aus Wasser in 15 mg farblosen Prismen vom Schmp.: 232–234° oder 242–244° (in evakuiertem Kapillare) $[\alpha]_D^{23} - 23^\circ$ ($c = 0\cdot31$ Methanol) ($C_{19}H_{25}NO_3 \cdot CH_3J$) (457·4) Ber: C, 52·52; H, 6·17. Gef: C, 52·92; H, 6·27%.

Amurolin krist. aus Aceton in Prismen vom Schmp. 169–170° $[\alpha]_D^{24} + 106^\circ$ ($c = 0\cdot91$ Chlf) p_{MCS}^E 36·58. CD: ($c = 0\cdot03$ mg/g Dioxan): 260 nm ($\Delta\varepsilon = 0\cdot236$ nm ($\Delta\delta = -6\cdot9$) ($C_{19}H_{25}NO_3$) (315·4) Ber: C, 72·35; H, 7·99; N, 4·44; $2OCH_3$, 19·68; N—CH₃, 4·77. Gef: C, 72·25; H, 8·15; N, 4·44; OCH_3 , 19·22; N—CH₃, 3·32%). Amurolin löst sich in konz. Schwefelsäure mit kirsroter Farbe, die beim Erwärmen, oder auf Zusatz von wenig Wasser, nach Blau umschlägt. Mit konz. HNO₃ gibt es eine gelbe Farbreaktion.

Amurolin-perchlorat fällt aus der Lösung der Base in verd. Essigsäure nach Zugabe von Natriumperchlorat in Prismen, die nach dem Umlösen aus Wasser bei 151–153° schmelzen.

Acetylamurolin

Man belässt 50 mg Amurolin mit 3 ml Pyridin und 1·5 ml Acetanhydrid 15 Std. b. Raumtemp., dampft im Vakuum zur Trockne ein, nimmt den Rückstand in 2 n Essigsäure auf und extrahiert die mit NH₃ freigesetzten Basen mit Äther. Der mehrmals mit Wasser gewaschene und anschliessend getrocknete Extrakt hinterlässt nach Verdampfen des Äthers 49 mg eines gelben krist. Produktes, das aus Aceton zu blassgelben Prismen vom Schmp. 152–154° umkrist. wird. $[\alpha]_D^{24} + 147^\circ$ ($c = 0\cdot85$ Chlf) Nach 15 min. Erwärmen von 10 mg Acetylamurolin mit 1 ml 1 proz. methanolischer NaOH extrahiert man mit Äther 6 mg Amurolin. Schmp. und Misch-Schmp. 168–170°.

Oxydation des Amurolins zu Amuronin

Zu der Lösung von 20 mg Amurolin in 10 ml Chloroform gibt man 120 mg aktiviertes MnO₂ und führt die Suspension 6 Std. bei Raumtemp. Danach wird das MnO₂ abfiltriert, das Filtrat eingedampft und das verbleibende Harz aus Benzollösung an 10 mg Al₂O₃ chromatographiert. Mit Benzol-Äthylacetat-Gemischen 6:4 eluiert man 11 mg Amuronin vom Schmp. 119° $[\alpha]_D^{24} + 136^\circ$ ($c = 0\cdot36$ Chlf).

Dihydroamurolin

Eine Lösung von 100 mg Amurolin in 5 ml Methanol gibt man aus einem Schwenkgefäß zu 300 mg vorhydriertem PdO/BaSO₄-Katalysator in 10 ml Methanol und hydriert unter Röhren bei 20°. Nach 20 Min. ist die H₂ Aufnahme beendet, der Katalysator wird über Kieselgur abfiltriert, die Lösung im Vakuum eingedampft, das gelblich gefärbte Harz in wenig Benzol/Äthylacetat-Gemisch 1:1 aufgenommen und mit dem gleichen Lösungsmittelgemisch an 1 gr Al₂O₃ chromatographiert. Die ersten 25 ml Eluat enthalten 90 mg eines fast farblosen Harzes das in Lösung sehr oxydationsempfindlich ist. $[\alpha]_D^{24} - 15^\circ$ ($c = 0\cdot68$ Chlf).

Dihydroamurolin-hydrochlorid, dargestellt durch Eindampfen einer salzauren Lösung der amorphen Dihydrobase, krist. aus Äthanol/Äther in farblosen, feinen Prismen, die sich als hygrokopisch erweisen. Eine getrocknete Probe schmilzt in einer evakuierten Kapillare nach Sintern ab 230 bis 240°. Das an der Luft äquilibrierte HCl sintert ab 200° und schmilzt bei 210–223°.

Reduktion von Amuronin zu Amurolin und Epiamurolin

(a) Die Lösung von 120 mg Amuronin in 3 ml Äthanol versetzt man unter Röhren portionsweise mit 150 mg NaBH₄, säuert nach 2 Std. mit verd. Essigsäure an, dest. den Alkohol im Vakuum ab und äthert die alkalisierte wässrige Phase aus. Den Eindampfrückstand chromatographiert man aus benzolischer Lösung an 25 g Al₂O₃ und eluiert mit Gemischen von Benzol/Äthylacetat 9:1 nacheinander Epiamurolin und Amurolin.

(b) Die Lösung von 200 mg NaBH₄ in 2 ml Wasser und 8 ml Dioxan gibt man unter Röhren zu 200 mg Amuronin in 4 ml Dioxan und lässt 3 Std. b. Raumtemp. stehen. Anschliessend erhitzt man das Gemisch 15 Min. unter Rückfluss, engt die mit Essigsäure versetzte Lösung im Vakuum bis zur beginnenden Abscheidung der Borsäure ein, macht ammoniakalisch und extrahiert mit Äther.

(c) Die gleichen Reaktionsprodukte erhält man bei Verwendung von LAH und Tetrahydrofuran.

LITERATUR

¹ H. Flenchte, W. Döpke und P. W. Jeffs, *Pharmazie* 21, 379 (1966).

² K. Bernauer, *Chimia* 18, 406 (1964).

- ³ Für die Überlassung der Vergleichsprobe danken wir Herrn Dr. K. Bernauer sehr herzlich.
- ⁴ Für die Information vor der Publikation möchten wir Herrn Dr. G. Snatzke unseren herzlichen Dank sagen.
- ⁵ L. J. Hayes, K. L. Stuart, D. H. R. Barton und G. W. Kirby, *Proc. Chem. Soc.* 261 (1964);
L. J. Haynes, K. L. Stuart, D. H. R. Barton und G. W. Kirby, *J. Chem. Soc. C* 1676 (1966).
- ⁶ G. Snatzke und G. Wollenberg, *J. Chem. Soc. C* 1681 (1966).
- ⁷ P. A. Plattner, H. Heusser und A. B. Kulkarni, *Helv. Chem. Acta* 32, 265 (1949).
- ⁸ O. R. Vail und D. M. S. Wheeler, *J. Org. Chem.* 27, 3803 (1962).
- ⁹ A. Hassner und C. Heathcock, *J. Org. Chem.* 29, 1350 (1964).