

REAKTIONEN AN INDOLDERIVATEN—XII¹

UNTERSUCHUNGEN AN IMINOÄTHERN DER INDOLREIHE

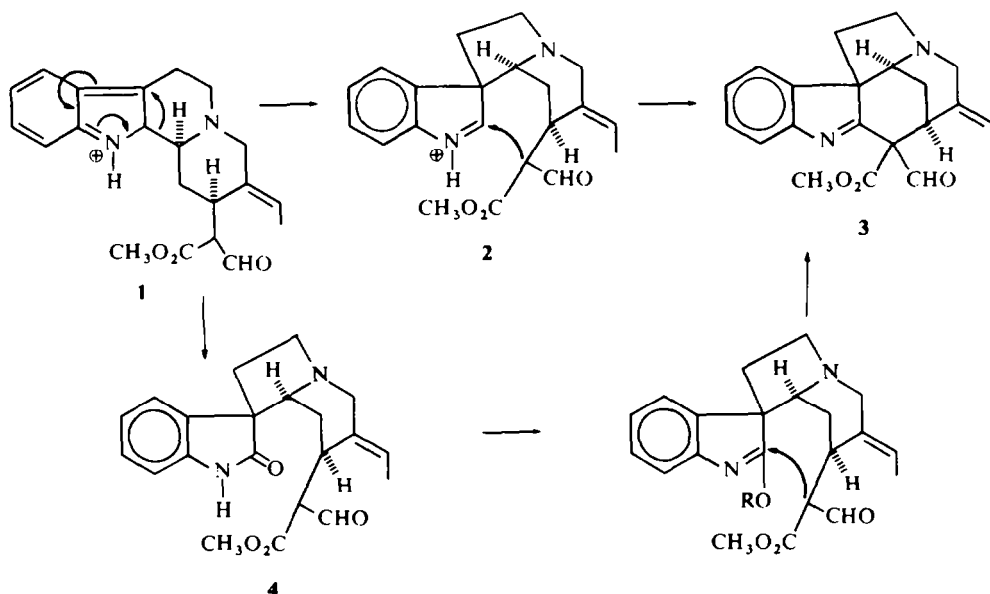
A. J. GASKELL, H.-E. RADUNZ und E. WINTERFELDT**

Aus dem Organisch-Chemischen Institut der Technischen Universität Berlin

(Received in Germany 1 July 1970; Received in the UK for publication 9 July 1970)

Abstract—The preparation of iminoethers of the general type **8** is described and their stereochemistry as well as their configurational stability is discussed. Cyclisation attempts under a variety of conditions failed to yield products of the strychnos-type.

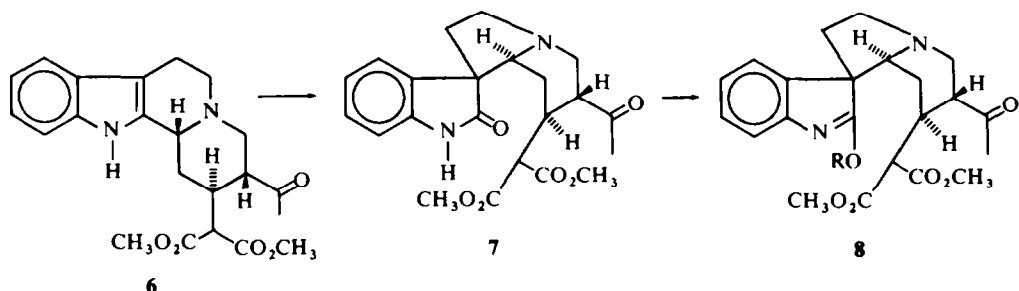
NACHDEM die biogenetische Bedeutung des Corynanthe-Typs von verschiedenen Arbeitskreisen erkannt^{2, 3} und belegt worden ist, stehen zur Zeit die Umlagerungsmöglichkeiten dieses Typs in die anderen Alkaloid-Grundgerüste im Mittelpunkt des Interesses. Für die Umwandlung in den Strychnos-Typ wurden verschiedene Möglichkeiten diskutiert,⁴ von denen hier vor allem die Umlagerung **1** → **2** → **3** und der über Oxydation zum Oxindol **4** und anschließende Kondensation verlaufende Weg erwähnt werden soll.



Da wir aus unseren Arbeiten zur Synthese der Alkaloide vom Ajmalicin-Typ die Zwischenstufe **6** zur Verfügung hatten¹ und ausserdem im Zusammenhang mit der Totalsynthese des Formasanins¹ auch die Oxydation derartiger Substanzen zu Oxindolen bereits studiert hatten, haben wir die Iminoäther vom Typ **8** synthetisiert

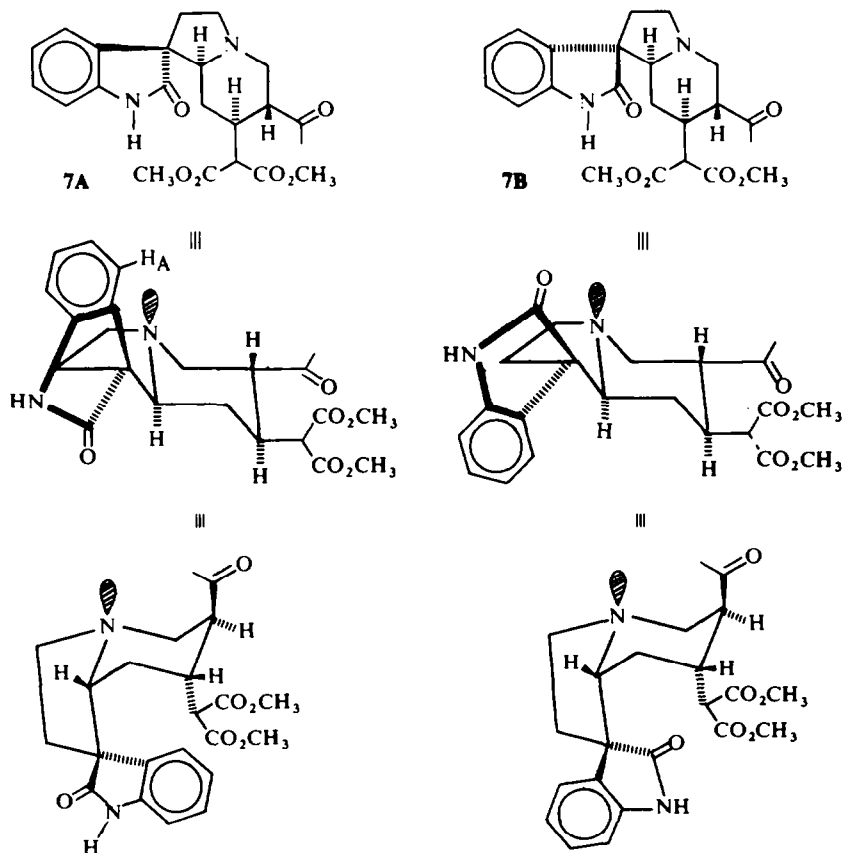
* Neue Anschrift: Organisch-chemisches Institut T.U. Hannover, Schneiderberg 1B.

** Herrn Prof. Dr. H. C. Mult, Kurt Mothes' zum Siebzigsten Geburtstag Gewibmet.

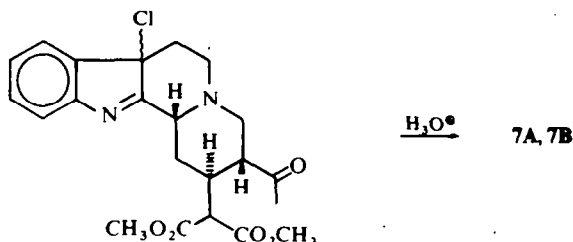


und die Cyclisierungsmöglichkeiten solcher Verbindungen sowie deren Konfigurationsstabilität untersucht. Da in dieser Modellverbindung (**8**) die für die Cyclisierung notwendige β -Dicarbonylstruktur als Malonestergruppierung vorliegt, sollte sie geeignet sein, die Cyclisierungsmöglichkeit des Iminoäthers zum Strychnos-Typ zu testen, zumal ähnliche Kondensationen von einer japanischen Arbeitsgruppe bereits beschrieben waren.⁵

Wichtig scheint es jedoch zu beachten, dass nur eine der beiden möglichen Spiro-Konfigurationen **7A** und **7B** zur Cyclisierung befähigt ist (s. Formel), so dass es für das Gelingen des Vorhabens notwendig ist, die Konfiguration der Oxindole und die der daraus hervorgehenden Iminoäther zu kennen.



Es war grundsätzlich daran zu denken, die Iminoäther direkt nach der Methode von Finch und Taylor⁶ darzustellen. Da jedoch die Ausbeuten, ausgehend von den mit *t*-Butylhypochlorid glatt darstellbaren Chlor-Indoleninen⁹ sehr schlecht waren, wurde der sauren Hydrolyse zu den Oxindolen **7A** und **7B** der Vorzug gegeben. Die β -Konfiguration des Wasserstoffatoms am C₃ ist für das Vorhaben unerheblich, da sich

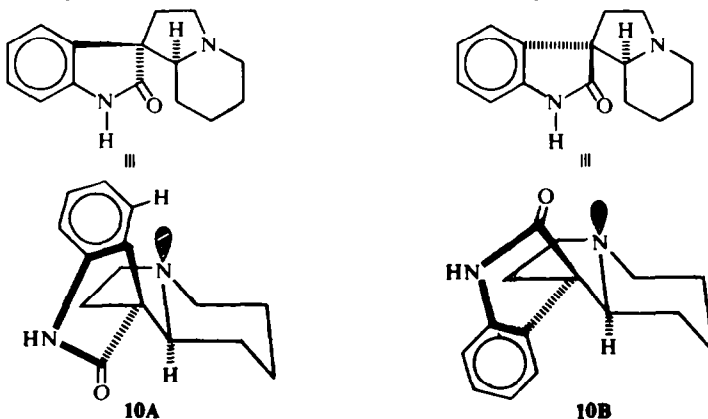


in allen Fällen bei der Umlagerung in die Spiro-Verbindung die energetisch günstigere *trans*-C,D-Verknüpfung ausbildet.^{6, 7} Zum andern ist die Spiro-Konfiguration der dabei entstehenden Oxindole recht eingehend untersucht, und es sind mehrere Kriterien zur Hand, um die beiden möglichen Konfigurationen **7A** und **7B** zuzuordnen.⁸ So ist die unpolare **7A**-Konfiguration durch ein normalerweise zu etwas tieferem Feld verschobenes Proton H_A charakterisiert. Cyclisierungsfähig sollte danach nur die polare Konfiguration **7B** sein, weil nur hier die *cis*-Ständigkeit der Malonatgruppe und der Oxindol-Carbonylgruppe bzw. Iminoäthergruppe gewährleistet ist.

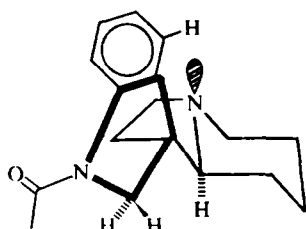
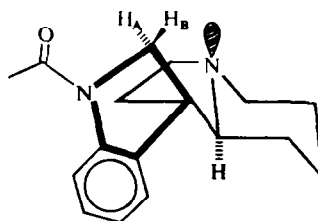
Die Darstellung dieses Iminoäthers aus den Oxindolen gelingt mit Triäthyl-Oxonium-Fluoborat, und es war in diesem Zusammenhang die Frage interessant, ob diese Umwandlung unter Erhalt der Spiro-Konfiguration abläuft oder ob mit Äquilibration dieses Zentrums zu rechnen ist.

Erwartungsgemäss lieferte die saure Hydrolyse von **9** ein Gemisch von Spiro-Oxindolen, in dem die polare Komponente **7B** Hauptprodukt war. Dieser Anteil kristallisierte sofort aus und zeigte in der Tat ein abgesetztes Dublett bei 2.75 τ (1), so dass die cyclisierungsfähige Spiro-B-Konfiguration nahegelegt wird. Beim Erhitzen in Pyridin geht die Verbindung erwartungsgemäss in die unpolare Komponente über, die ebenfalls kristallin isoliert werden konnte.

Um diese Zuordnung noch an einer einfachen Modellschubstanz zu überprüfen, haben wir die beiden Spiro-Oxindole **10A** und **10B** über das entsprechende Chlor-Indolenin

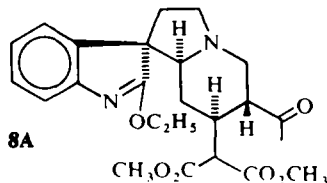
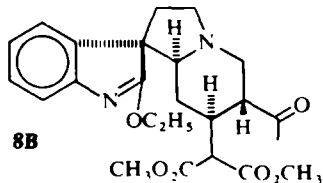
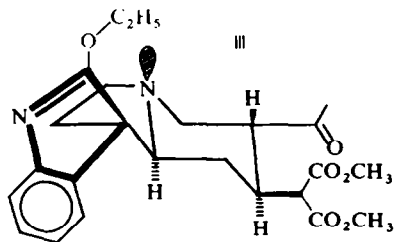
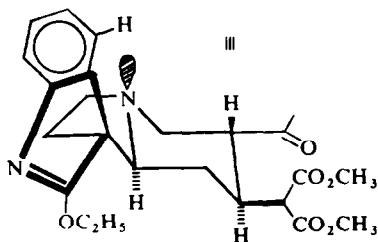


dargestellt und die spektralen Daten verglichen (s. Formel). Obwohl die Kernresonanzspektren der Spiro-Epimeren sehr ähnlich sind, zeichnet sich doch die unpolare **10A**-Konfiguration wieder durch das typische Dublett—diesmal bei 2.57τ (1)—aus. Noch eklatanter und die allgemeinen Kriterien zur Konfigurationszuweisung in dieser Serie ergänzend und bestätigend sind die Unterschiede in den durch Alanatreduktion und anschließende Acetylierung darstellbaren N-Acetaten

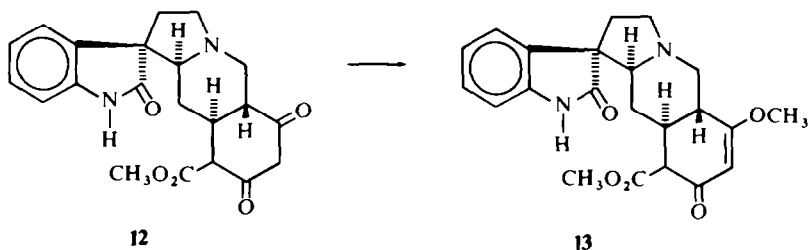
**11A****11B**

11A und **11B**. Während die CH_2 -Gruppe im 5-Ring bei **11A** als Singulett erscheint [6.05τ (2)], beobachtet man bei **11B**—bedingt durch die unterschiedliche Lage der beiden Protonen H_A und H_B zum freien Elektronenpaar am Stickstoff—eine Aufspaltung zu einem AB-Quartett, dessen Dubletts mit einer Kopplungskonstante von 11 Hz bei 5.68τ (1) und 6.40τ (1) auftreten.

Es wurde auch versucht, die Massenspektren zur Konfigurationszuweisung hinzuzuziehen (s. Exp. Teil). Dazu wurden die Spektren von **10A** und **10B** sowie **11A** und **11B** unter streng vergleichbaren Bedingungen aufgenommen, wobei **10A** und **10B** nur ein geringer Unterschied in der Intensität des durch Umlagerung sich bildenden M-17-Ions (225 ME) zu beobachten ist. Eine ebenfalls sehr weitgehende Übereinstimmung zeigen die Massenspektren von **11A** und **11B**, so dass sie zur Konfigurationszuweisung nicht gut geeignet sind. Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse bei den beiden Oxindolen **7A** und **7B**, aber durch die von Beckett und Mitarbeitern angegebenen Kriterien⁸ sind die Konfigurationen hinreichend gesichert. Bei der Überführung in die entsprechenden Iminoäther stellte sich nun heraus, dass beide Oxindole unabhängig von der Konfiguration des Ausgangsmaterials das gleiche Gemisch der epimeren Iminoäther von Typ **8** lieferten, aus dem der als Hauptprodukt anfallende unpolare Anteil direkt auskristallisiert. Beide Verbindungen stehen offenbar in einem sehr

**8A****8B**

mobilen Gleichgewicht, denn die reine kristalline Verbindung wandelt sich beim Stehen in Chloroform oder Deuterochloroform glatt wieder in ein Gemisch beider um. Diese Umwandlung ist leicht kernresonanzspektroskopisch zu verfolgen, und man erkennt, dass nach 24 Stdn. bei Raumtemperatur ein 2 : 1-Gemisch von unpolarer und polarer Verbindung vorliegt. Beide zeigen nämlich charakteristische Unterschiede speziell im Aromatenbereich und der CH_2 -Gruppe des Iminoäthers sowie in der Lage der OCH_3 -Signale. Aufgrund dieser Differenzen ordnen wir der unpolaren Verbindung die Konfiguration **8A** zu, denn im Aromatenbereich ist ein Proton (H_A) im Gegensatz zur polaren Verbindung zum τ -Wert 2.67 (1) verschoben, und die OCH_2 -Gruppe des Iminoäthers erscheint als klares Quartett, da sie in dieser Konfiguration vom freien Elektronenpaar am Stickstoff abgewendet ist. Anders dagegen die polare Verbindung **8B**, die nie völlig rein, sondern bestenfalls in 95–98% Anreicherung erhalten wurde, da sie sehr rasch wieder in **8A** übergeht. Hier erkennt man im Kernresonanzspektrum kein zu tiefen Feldern verschobenes aromatisches Proton, und das OCH_2 -Signal erscheint analog der Verbindung **11B** wegen der Beeinflussung durch das freie Elektronenpaar als komplexes Multiplett. Wichtig scheint noch zu erwähnen, dass die Darstellung der Iminoäther mit recht altem, sauer reagierendem Meerwein-Reagenz einen höheren Anteil der polaren **8B**-Konfiguration liefert. Diese erhöhte Stabilität der polaren B-Konfiguration im sauren Medium wird auch bei den Oxindolen beobachtet.⁸ Es war zwar beunruhigend festzustellen, dass die unpolare, nicht cyclisierungsfähige Konfiguration **8A** im allgemeinen überwiegt und die thermodynamisch stabilere ist, aber da das Gleichgewicht zwischen beiden Konfigurationen sich leicht einstellt, wurden doch unter einer Reihe verschiedener Bedingungen Cyclisierungsversuche mit dem Gemisch von **8A** und **8B** vorgenommen. Mit starken und schwachen Protonenacceptoren, bei Raumtemperatur und in der Hitze (insgesamt 16 verschiedene Variationen) wurde jedoch keine Cyclisierung beobachtet. Jedenfalls nicht in der gewünschten Richtung, denn unter drastischen Bedingungen (Erhitzen mit Kalium-tert.butylat in Tetrahydrofuran) erfolgt zwar Cyclisierung, gebildet wird jedoch das β -Dicarbonylsystem **12**. Man beobachtet also hier in der Oxindolreihe die



Bildung des carbocyclischen Ringes E, die in der Indolreihe vergeblich versucht worden war,⁹ jedoch auch hier kürzlich von uns über das Enamin des Ketons **6** durchgeführt werden konnte.¹⁰ Die Verbindung wurde als vinyloger Methylester (**13**) charakterisiert, wobei jedoch die Lage der Doppelbindung ad hoc formuliert ist.

Das Kernresonanzspektrum von **13** jedoch zeigt ein aromatisches Proton bei 2.64 τ (1) und deutet somit auf die A-Konfiguration in diesem Produkt. Möglicherweise liegt hier eine Erklärung für das Versagen der Cyclisierung zum Strychnos-Typ 3. Wenn nämlich in dem Iminoäther unter den zur Cyclisierung notwendigen basischen Bedingungen entweder sehr weitgehend oder eventuell sogar ausschliesslich wie in der

Oxindolreihe⁸ die unpolare A-Konfiguration vorliegt, so ist eine Cyclisierung ausgeschlossen. Die Tatsache, dass der angereicherte polare Iminoäther **8B** beim Stehen im Solvens, offenbar ausgelöst durch die Eigenbasizität des Moleküls, sehr rasch wieder **8A** erzeugt, deutet ebenfalls in diese Richtung.

Diese Versuche lehren, dass es offenbar schwierig ist, die Iminoäthergruppe des Oxindols mit der Malonatgruppe zur Kondensation zu bringen. Nachdem inzwischen ähnliche Erfahrungen von Y. Ban und Mitarbeitern¹¹ sowie von K. Bernauer¹² mitgeteilt worden sind, haben wir diese Versuche, in die Strychnos-Reihe zu gelangen, abgebrochen, und wenn es auch höchst fragwürdig ist, aus einem in-vitro-Experiment Schlüsse auf den tatsächlichen Biogeneseablauf zu ziehen, so scheint doch die unerwartete Reaktionsträgheit der Oxindoliminoäther gegen ein Durchlaufen dieser Stufe zu sprechen.*

EXPERIMENTELLER TEIL

Die IR-Spektren wurden in Chloroform bzw. als KBr-Pressling mit dem Beckman IR 5 bzw. IR 9 und die UV-Spektren in Methanol mit dem Beckman DK 1 gemessen. Für die Chromatographie verwendete man Kieselgel der Akt.-St. II (Korngrösse 0.15–0.3 mm), und bei der Dünnschichtchromatographie diente das System Methylenchlorid/5% Methanol als Laufmittel. Die Schmelzpunkte wurden mit dem Leitz-Heiztischmikroskop ermittelt. Die Massenspektren wurden mit dem MS 9 bei 150° und 70 eV gemessen und die Kernresonanzspektren mit dem Varian HA 100. Die Lage der Signale wird in τ -Werten angegeben und die Kopplungskonstanten in Hertz, in Klammern die elektronisch integrierten Protonenzahlen. Die Analysen verdanken wir der Mikroanalytischen Abteilung des Organisch-Chemischen Instituts der Technischen Universität Berlin unter der Leitung von Frau Dr. U. Faass.

Allgemeine Vorschriften zur Darstellung der Oxindole

1 mmol der Indolverbindung löste man in 40 ccm abs. Methylenchlorid und versetzte sodann bei -15° mit 4 ccm einer Lösung von 0.2 ccm tert. Butyl-hypochlorid in 10 ccm abs. Methylenchlorid. Die dünn-schichtchromatographische Analyse zeigte, dass das Ausgangsmaterial nach 5 Min. vollständig in das weniger polare Chlorindolenin übergegangen ist. Man dampfte sodann bei 0° im Vakuum ein und nahm den Rückstand in einem Gemisch von 4.5 ccm Methanol, 2.5 ccm Wasser und 0.1 ccm Eisessig auf und kochte eine Stunde unter Rückfluss, goss dann auf Eis, versetzte mit 2 ccm ges. wässriger Sodalösung und extrahierte mit Methylenchlorid. Als Rückstand erhielt man in 50% Ausbeute das Gemisch der Spirooxindole **A** und **B** im Verhältnis 1:2, wobei die polare Komponente jedoch auskristallisierte.

Spiro-Oxindol 7A: ölig. UV: λ_{\max} 250 m μ (qualitativ); IR: NH 3400/cm; C=O 1705, 1750/cm, Aromat 1610/cm; NMR (CD_3SOCD_3): NH τ -0.75 (1) breit, arom. Protonen 2.75–3.25 (4) m, OCH₃, 6.45 (3) s, 6.54 (3) s, CO–CH₃ 7.82 (3) s; MS: M^+ 414 ME (100%), 397 (9%), 383 (18%), 283 (17%), 268 (24%), 269 (25%), 239 (32%), 226 (31%), 138 (100%), 94 (73%). [$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ (414.4). Ber: C, 63.75; H, 6.33; N, 6.77. Gef: C, 63.06; H, 6.42; N, 6.71%].

Spiro-Oxindol 7B: Schmp. 197° . UV: λ_{\max} 251 m μ (qualitativ); IR: NH 3400, 3200/cm; C=O 1705, 1730, 1750/cm; Aromat 1610/cm; NMR (CD_3SOCD_3): NH τ -0.1 (1) breit, arom. Protonen 2.69–3.30 (4) m, OCH₃ 6.39 (3) s, 6.89 (3) s, CO–CH₃ 7.78 (3) s; MS: M^+ 414 ME (100%), 397 (6%), 383 (15%), 283 (24%), 268 (30%), 269 (31%), 239 (45%), 226 (36%), 138 (100%), 94 (75%). [$\text{C}_{22}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_6$ (414.4). Ber: C, 63.75; H, 6.33; N, 6.77. Gef: C, 63.55; H, 6.51; N, 7.00%].

Spiro-Oxindol 10A: Schmp. 145° . UV: λ_{\max} 252 m μ (qualitativ); IR: NH 3420, 3200/cm, C=O 1710/cm Aromat 1620/cm; NMR (CDCl_3): NH τ 0.9 (1) arom. Protonen 2.5–3.2 (4) m; MS: M^+ 242 ME (7%), 241 (40%), 225 (4%), 159 (3%), 144 (5%), 130 (10%), 97 (100%), 69 (19%). [$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (242.1). Ber: 242, 1419; massenspektroskopisch: 242, 1410. Ber: C, 74.41; H, 7.50; N, 11.58. Gef: C, 74.19; H, 7.54; N, 11.62.

Spiro-Oxindol 10B: Schmp. 190° (Zers.). UV: λ_{\max} 251 m μ (qualitativ); IR: NH 3400, 3200/cm C=O 1700 cm Aromat. 1615 cm; NMR (CDCl_3): NH τ 0.7 (1) breit, arom. Protonen 2.75–3.2 (4) m; MS: M^+ 242 ME (9%), 241 (41%), 225 (15%), 159 (6%), 144 (9%), 130 (19%), 97 (100%), 69 (30%). [$\text{C}_{15}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}$ (242.1). Ber: 242, 1419; massenspektroskopisch: 242, 1410. Ber: C, 74.41; H, 7.50; N, 11.58. Gef: C, 74.31; H, 7.40; N, 11.50%].

* Anmerkung bei der Korrektur: Das schliesst natürlich nicht aus, dass irgendein anderes Iminoäther-Derivat bzw. ein enzymgebundenes Substrat bei der Biogenese eine entscheidende Rolle spielt.

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Spiro-N-Acetate 11A und 11B

1 mMol des jeweiligen Oxindols löste man in der Hitze in 50 ccm abs. Tetrahydrofuran, versetzte mit 1 mMol Lithiumalanat und kochte 2 Stdn. unter Rückfluss. Anschliessend zersetzte man mit 10proz. Natronlauge und dekantierte die organische Phase vom Niederschlag ab. Der Niederschlag wurde noch zweimal mit je 10 ccm Methylenchlorid gut durchgerührt und dekantiert. Die vereinigten organischen Phasen dampfte man ein, nahm in 15 ccm Essigsäureanhydrid auf und erhitze eine Stunde auf dem Wasserbad und dampfte dann wieder im Vak. ein. Den Rückstand nahm man in Methylenchlorid auf, schüttelte mit ges. Sodalösung sowie mit ges. Kaliumchloridlösung und dampfte dann im Vak. das Lösungsmittel ab. Den Rückstand kristallisierte man aus Äther. Ausbeute 85%.

Verbindung 11A: Schmp. 153°. UV: λ_{\max} 288, 279, 251 m μ (qualitativ); IR: C=O 1650/cm Aromat 1590/cm; NMR (CDCl₃): Aromat. Protonen τ 1.85 (1) d, 2.5–3.1 (3) m, —CH₂— 6.05 (2) s, CO—CH₃ 7.80 (3) s; MS: M⁺ 270 ME (18%), 269 (4%), 225 (4%), 144 (23%), 143 (10%), 130 (15%), 117 (15%), 98 (95%), 97 (100%). [C₁₇H₂₂N₂O (270.2). Ber: 270, 1732; massenspektroskopisch 270, 1728. Ber: C, 75.57; H, 8.20; N, 10.37. Gef: C, 74.61; H, 8.06; M, 10.15%].

Verbindung 11B: Schmp. 98°. UV: λ_{\max} 288, 280, 251 m μ (qualitativ); IR: C=O 1650, Aromat 1590/cm; NMR (CDCl₃): Aromat. Protonen 1.81 (1) d, 2.7–3.1 (3) m, CH₂ = AB Quartett, τ 5.68 (1) d, J = 11, 6.40 (1) d, J = 11, COCH₃ 7.77 (3) s; MS: M⁺ 270 ME (10%), 269 (4%), 225 (3%), 144 (20%), 143 (10%), 130 (13%), 117 (15%), 115 (10%), 98 (95%), 97 (100%). [C₁₇H₂₂N₂O (270.2). Ber: 270, 1732; massenspektroskopisch: 270, 1728. Ber: C, 75.57; H, 8.20; N, 10.37. Gef: C, 75.69; H, 8.54; N, 10.11%].

Darstellung der Iminoäther 8A und 8B. Man löste 100 mg des entsprechenden Oxindols in 20 ccm abs. Methylenchlorid, dazu gab man 150 mg Triäthyl-oxonium-fluoborat und liess 24 Stdn. bei Raumtemperatur stehen. Anschliessend schüttelte man mit gesätt. Sodalösung und mit ges. Kaliumchloridlösung, dampfte dann ein und erhielt in einer Ausbeute von 50% das Gemisch der Iminoäther 8A und 8B, aus dem der unpolare Iminoäther 8A direkt auskristallisierte. (41 mg) Schmp. 155°. UV: λ_{\max} 256 m μ , 214 m μ (qualitativ);

IR: C=O 1765, 1735, 1710 (cm⁻¹) =N 1580/cm; NMR (CDCl₃): Aromatische Protonen τ 2.65–3.05 (4) m, O—CH₂—CH₃ 5.53 (2) q, J = 7 Hz, O—CH₂—CH₃, 8.58 (3) tr J = 7 Hz, OCH₃ τ 6.41 (3) s/ 6.52 (3) s; COCH₃ 7.78 (3) s; MS: M⁺ 442 ME (39%), 411 (10%), 311 (16%), 269 (33%), 268 (17%), 267 (23%), 226 (27%), 138 (100%), 94 (65%). [C₂₄H₃₀N₂O₆ (442.2). Ber: C, 65.14; H, 6.84; N, 6.33. Gef: C, 65.17; H, 6.92; N, 6.29%].

Durch Chromatographie der Mutterlauge erhielt man aus den Ätherfraktionen den sehr stark (95–98%) angereicherten Iminoäther 8B, von dem sofort ein Kernresonanzspektrum gemessen wurde. NMR: aromat. Protonen τ 2.75–3.05 (4) m, O—CH₂—CH₃ 5.45 (2) m, OCH₃ 6.33 (3) s, 6.40 (3) s, COCH₃ 7.78 (3) s, OCH₂—CH₃ 8.54 (3) tr, J = 7 Hz; MS: M⁺ 442 ME (90%), 411 (20%), 311 (20%), 269 (35%), 268 (20%), 267 (30%), 226 (32%), 138 (100%), 94 (60%). [C₂₄H₃₀N₂O₆ (442.2). Ber: 442, 2104; massenspektroskopisch: 442, 2090.

Darstellung des Cyclisierungsproduktes 13. 35 mg des Iminoäthers 8A gelöst in 5 ccm abs. Tetrahydrofuran versetzte man mit 10 mg Kalium-t-butylat und kochte drei Stdn. unter Rückfluss. Man säuerte dann mit methanolischer Salzsäure an, dampfte ein und liess den Rückstand in methanolischer Salzsäure über Nacht stehen. Man dampfte erneut ein, nahm den Rückstand in Methylenchlorid auf und schüttelte mit gesätt. Kaliumchloridlösung. Nach dem Abdampfen des Lösungsmittels i. Vak. erhielt man 30 mg einer kristallinen Base vom Schmp. 182°. UV: λ_{\max} 249 m μ (qualitativ); IR: NH 3440 cm, C=O 1700, 1720/cm, C=C 1645/cm Aromat 1610/cm; NMR (CDCl₃): NH τ 2.14 (1) breit, aromat. Protonen 2.64 (1) d, 2.75–3.20 (3) m, =C—H 4.58 (1) s, OCH₃ 6.34 (3) s, 6.60 (3) s; MS: M⁺ 396 ME (62%), 337 (12%), 251 (100%), 149 (25%). [C₂₂H₂₄N₂O₅ (386.2). Ber: 396, 1685; Massenspektroskopisch 396, 1680. Ber: C, 66.69; H, 6.11; N, 7.07. Gef: C, 66.56; H, 6.82; N, 6.58%].

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie sind wir für entscheidende finanzielle Förderung dieser Untersuchungen sehr dankbar. Der eine von uns— A. J. Gaskell —dankt der Technischen Universität Berlin für ein Austausch-Stipendium.

LITERATUR

- XI. Mitteil. E. Winterfeldt, A. J. Gaskell, T. Korth, H. E. Radunz und M. Walkowiak, *Chem. Ber.* **102**, 3558 (1969)
- A. R. Battersby und E. S. Hall, *Chem. Commun.* 793 (1969)
- A. I. Scott, P. C. Cherry und A. A. Quereshi, *J. Am. Chem. Soc.* **91**, 4932 (1969)

- ⁴ A. I. Scott und A. A. Quereshi, *Ibid.* **91**, 5874 (1969)
- ⁵ T. Ioshi, M. Nagai und Y. Ban, *Tetrahedron Letters* **491** (1968)
- ⁶ N. Finch und W. I. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **89**, 3871 (1962)
- ⁷ H. Zinnes und J. Shavel jr., *J. Org. Chem.* **31**, 1765 (1966)
- ⁸ W. F. Trager, C. M. Lee, J. D. Phillipson, R. E. Haddock, D. Dwuma-Badu und A. H. Beckett, *Tetrahedron* **24**, 523 (1968), weitere Zitate siehe dort
- ⁹ F. E. Ziegler, J. G. Sweeny, *J. Org. Chem.* **34**, 3545 (1969)
- ¹⁰ E. Winterfeldt und H. Riesner, *Synthesis* **5**, 261 (1970)
- ¹¹ T. Oishi, M. Nagai, T. Onuma, H. Moriyama, K. Tsutae, M. Ochiai und Y. Ban, *Chem. Pharm. Bull.* **17**, (11), 2306
- ¹² K. Bernauer, Privatmitteilung