

**Reaktionen mit phosphororganischen Verbindungen,
48. Mitt.¹**

Zum Verhalten von *cis*-1,2-Diolen gegenüber Triphenyl-
phosphan/Azodicarbonsäureester

Gottfried Penz und Erich Zbiral*

Institut für Organische Chemie, Universität Wien,
A-1090 Wien, Österreich

(Eingegangen 17. Februar 1981. Angenommen 2. März 1981)

Reactions with Phosphororganic Compounds XLVIII¹. On the Behaviour of cis-1,2-Diols towards TPP/DEAD

Reaction of the vicinal diols of steroids **1**, **5**, **7**, **10**, **13**, and **16** with *TPP/DEAD* yields both regio- and stereospecifically the oxosteroids **2**, **6**, **8**, **11**, **14**, and **15** by displacement of an axial hydrogen and extrusion of *TPPO* besides the cholest-4-en-6-ols **9** and **12** and the cyclic carbonate **3**. $16\alpha,17\alpha$ -androstadiol **16** gives only the cyclic carbonate **17**. The different structures of the carbohydrates with *cis*-diol arrangement **19** and **21** lead exclusively to cyclic carbonates **20** and **22** in moderate yields. Treatment of **1** with *TPP/DEAD/HN₃* affords 3β -azido- 2α -hydroxycholestane **4** in addition to the above mentioned **2**.

(*Keywords: Cyclic carbonates, formation of; Oxosteroids, formation of; Rearrangement of cis-1,2-dihydroxysteroids*)

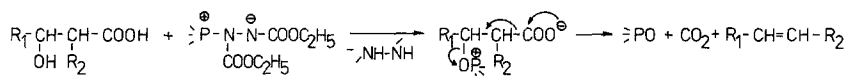
Einleitung

Die Aktivierung von alkoholischen Substraten mit Hilfe des aus Triphenylphosphan/Azodicarbonsäureester (*TPP/DEAD*) resultierenden Betains (vgl. Schema 1) ermöglicht in Abhängigkeit von konstitutionellen und stereochemischen Randbedingungen die Durchführung einer Reihe von präparativ nützlichen Folgereaktionen.

Zu den markantesten Reaktionen des Triphenylalkoxyphosphoniumkations gehört bekanntlich die außerordentlich leicht ablaufende invertierende Substitution mit Nucleophilen². Eliminierungsreaktio-

nen wurden hingegen bisher sehr selten beobachtet³. Ein weiteres bemerkenswertes Verhaltensmuster wurde beim Umsatz von β -Hydroxycarbonsäuren mit *TPP/DEAD* registriert. Hier kommt es unter Wahrung der entsprechenden stereoelektronischen Randbedingungen zu einer fragmentierenden Eliminierung⁴ (Schema 1), welche übrigens als Analogon zu der in der Natur ablaufenden Bildung von aktivem Isopren aus Mevalonsäure betrachtet werden kann. Bei Vorliegen einer zweiten, vicinäl und antiperiplanar angeordneten OH-Gruppe im Molekül kommt es nicht zu einer Substitutionsreaktion durch ein externes Nucleophil, sondern im Gefolge einer Nachbargruppenreaktion zur Bildung von Oxiranen^{5, 2e}.

Schema 1



Ergebnisse und Diskussion

Nimmt die zweite OH-Gruppe jedoch eine nicht veränderbare synperiplanare Lage zur Alkoxyphosphoniumanordnung — wie das bei vicinalen *cis*-1,2-Diolen von cyclischen Strukturen der Fall ist — ein, dann kommt es an Stelle der stereoelektronisch verbotenen Oxiranebildung zu den nachstehend zusammengefaßten Alternativreaktionen (Schema 2).

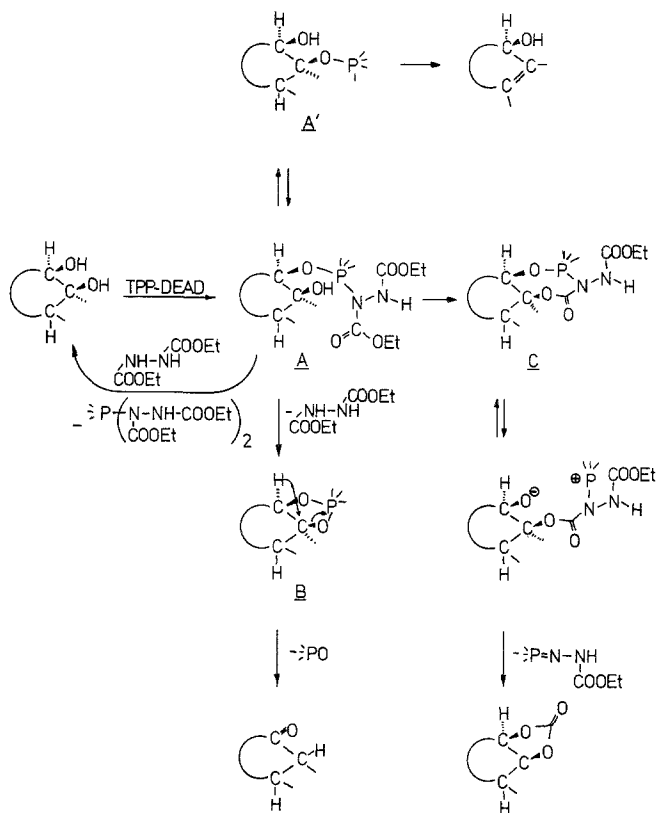
Demnach kann es in Abhängigkeit vom jeweiligen Substrat von einer primär zu formulierenden Zwischenstufe A aus entweder über C zur Bildung eines cyclischen Carbonats oder über B und einer H-Verschiebung und Ausstoßung von Triphenylphosphanoxid (*TPPO*) zur Bildung eines Cycloketons kommen. Schließlich könnte auch pro Äquivalent gebildetes B der korrespondierende Hydrazodicarbonsäureester ein neu gebildetes A in das Ausgangsmaterial und $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}[\text{N}(\text{COOC}_2\text{H}_5)\text{NHCOOC}_2\text{H}_5]_2$ zurückverwandeln. A kann aber auch als solches, wenn die Barrieren zur Bildung von B und C zu hoch liegen, bei der nachfolgenden hydrolytischen Aufarbeitung wieder in das Ausgangsmaterial übergehen. Zur jeweiligen Bildung der cyclischen Carbonate ist anzumerken, daß eine solche schon öfter beobachtet wurde⁶. Bisweilen wird auch, wie im Schema skizziert und nachstehend konkret beschrieben wird, die Eliminierungsrouten beschrieben.

Wie man dem Schema 3 entnehmen kann, läßt sich das 2 α ,3 α -Cholestandiol **1** mit *TPP/DEAD* regioselektiv in das sonst schwerer zugängliche Cholestan-2-on **2** umwandeln.

Das gemäß Lit.^{7a} hergestellte 2 α ,3 α -Cholestandiol weist immer Anteile von 2 β ,3 β -Cholestandiol auf. Wir halten es für wahrscheinlich, daß auch das an

anderen Stellen^{7b-d} beschriebene $2\alpha,3\alpha$ -Cholestandiol Anteile dieses zweiten Isomeren enthält. Das von uns hergestellte und durch Mitteldruckchromatographie gereinigte **1** weist den höchsten Schmelzpunkt ($222\text{--}224^\circ\text{C}$, Kofler-Apparat, kor.) auf. Die in Lit.^{7b-d} angegebenen Schmelzpunkte zeigen im

Schema 2

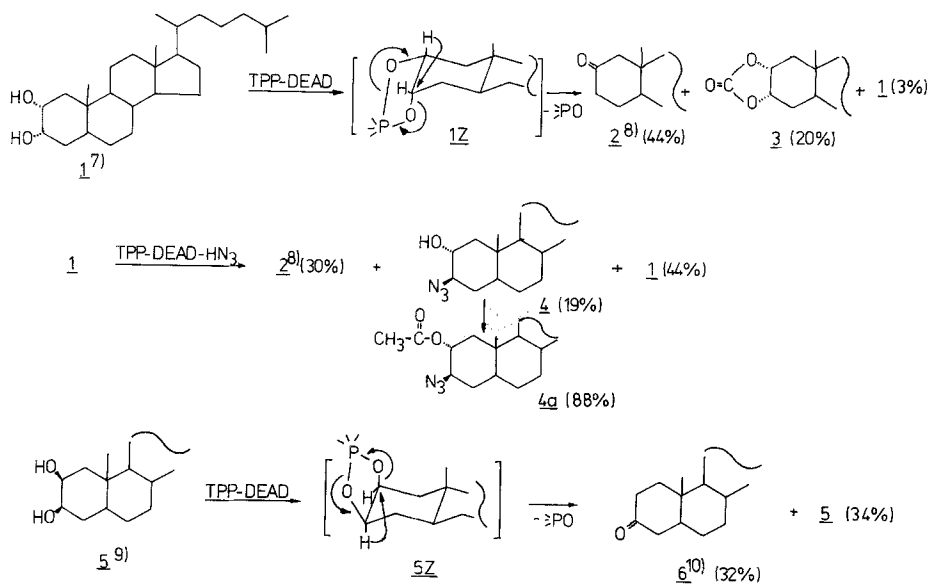


Vergleich dazu folgende Werte: $212\text{--}214^\circ\text{C}$, $214\text{--}216^\circ\text{C}$, $216\text{--}219^\circ\text{C}$. Die eben erwähnten Anteile von $2\beta,3\beta$ -Cholestandiol **1** geben sich durch Bildung des im Schema 3 angeführten Cholestan-3-on (**6**) zu erkennen.

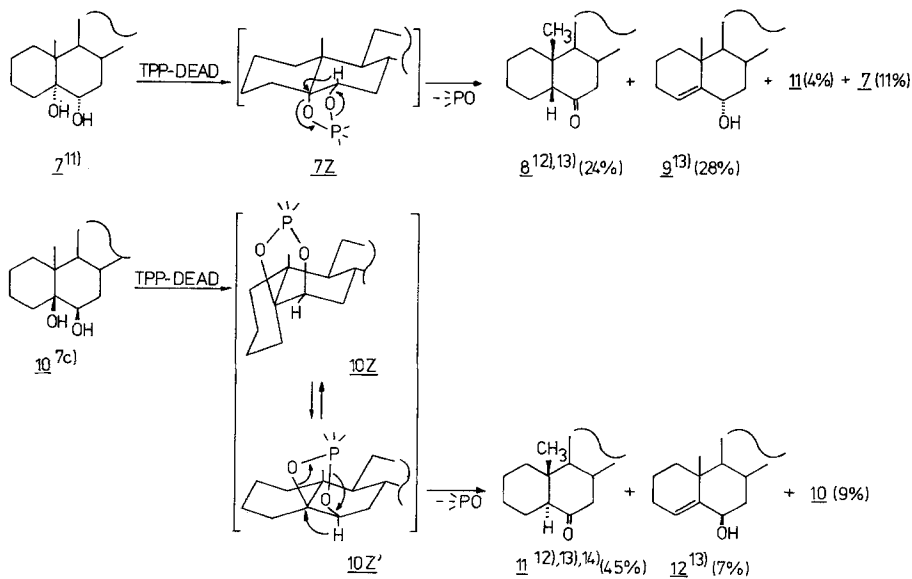
Als bemerkenswertes stereoelektronisches Detail des intermediären pentakovalenten Dioxaphosphorans **1Z** ist hervorzuheben, daß es offensichtlich der axial orientierte Wasserstoff am C-2 ist, welcher der Wanderung unterliegt. Daneben entsteht das cyclische Carbonat **3**.

Beim Umsatz von **1** mit TPP/DEAD/ HN_3 kommt es neben dem wieder ablaufenden, zu **2** führenden Umlagerungsgeschehen auch zu einem regioselektiven Substitutionsprozeß unter Bildung von **4**. Daß

Schema 3



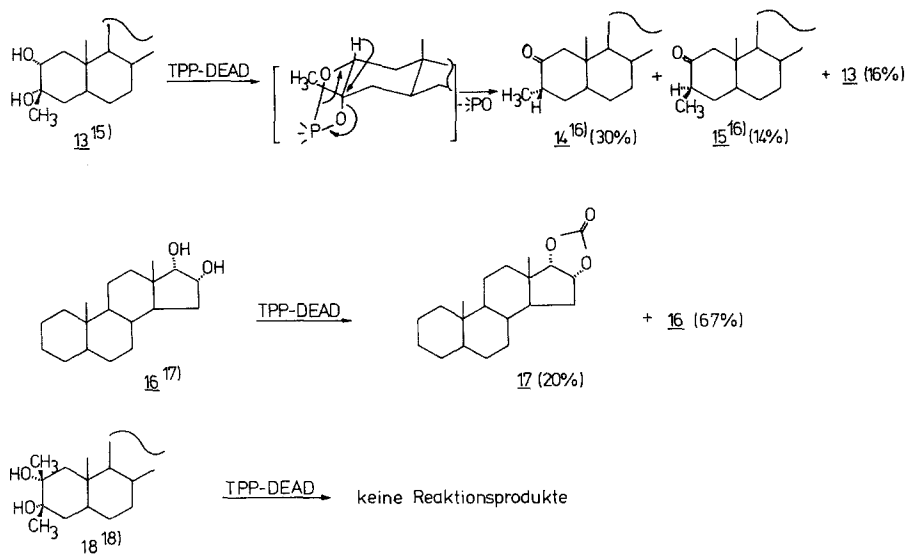
Schema 4



das 2 β ,3 β -Cholestandiol **5⁹** via **5^Z**, in dem nun der axiale Wasserstoff am C-3 der Wanderung unterliegt, in das Cholestan-3-on **6¹⁰** übergeht, entspricht den Erwartungen.

Schema 4 zeigt als bemerkenswerte Konsequenz dieser stereo-elektronisch diktierten H-Verschiebung neben der Bildung von Cholest-4-en-6 α -ol **9¹³** die Umgruppierung des Cholestantyps **7¹¹** zum Koprostan-6-on **8^{12, 13}**. Das spurenweise gebildete **11** geht offensichtlich auf ein unter diesen Reaktionsbedingungen intermediär auftretendes Carbanion zurück, welches dann von der α -Seite her reprotoniert wird. Daß offensichtlich nur ein axial orientierter Wasserstoff und nicht etwa ein axial orientiertes C-Atom wie das C-4, in **10^Z** einer Wanderung unterliegen kann, zeigt die Umwandlung von **10^{7c}** in **11^{12, 13, 14}** (Schema 4). Die Bildung des letzteren läßt sich über eine wannenförmige Zwischenstufe **10^{Z'}** interpretieren.

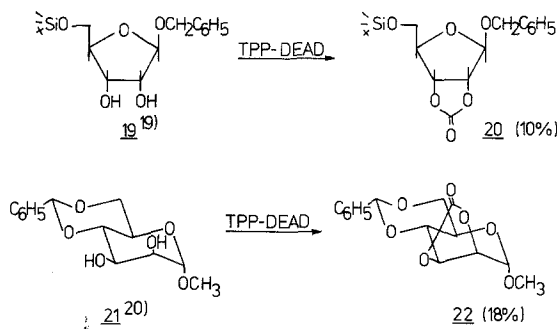
Schema 5



Aus der Tatsache, daß das 2,3-Dimethylcholestan-2 α ,3 α -diol **18¹⁸** unter dem Einfluß von *TPP/DEAD* keine CH_3 -Wanderung erleidet (Schema 5), kann man zur Zeit schließen, daß pentakovalente *cis*-fusionierte 1,3-Dioxaphosphorane nur dann in ein Cycloketon umgelagert werden, wenn ein axial orientierter Wasserstoff hierfür zur Verfügung steht. Die im Schema 5 noch angeführte Umwandlung von **13¹⁵** in **14¹⁶** und **15¹⁶** bedarf keiner weiteren Erörterung. Hingegen

verdient noch angemerkt zu werden, daß **16**¹⁷ bei der Umsetzung mit *TPP/DEAD* überhaupt keine Carbonylverbindung liefert, sondern nur geringe Mengen des cyclischen Carbonats **17**.

Schema 6



Schema 6 zeigt, daß auch die konformativ verschiedenen Kohlenhydratderivate **19**¹⁹ und **21**²⁰ keine entsprechenden Desoxyketo Zucker liefern, sondern neben Ausgangsmaterial jeweils nur in geringen Mengen die entsprechenden cyclischen Kohlensäureester **20** und **22**.

Alle in der vorliegenden Arbeit angeführten Strukturen stehen in Übereinstimmung mit den dem experimentellen Teil zu entnehmenden NMR-Spektren, Analysen und sonstigen analytischen Daten.

Experimenteller Teil

Die Schmelzpunkte wurden mit einem *Kofler*-Gerät bestimmt und sind, wenn nicht anders vermerkt, unkorrigiert. Für die Dünnschichtchromatographie (DC) wurden Fertigplatten mit Kieselgel 60 F-254 (Fa. Merck) verwendet. Die Sichtbarmachung der Substanzen erfolgte durch Besprühen mit einer 2% Cer(IV)-Nitratlösung in 2 N-H₂SO₄ und Erhitzen auf einer Heizplatte. Zur Säulenchromatographie (SC) wurde Kieselgel (0,063—0,2 mm) bzw. Mitteldrucksäulen der Fa. Merck verwendet. Die Aufnahmen der ¹H-NMR-Spektren erfolgten mit einem Varian-Gerät EM 360 bzw. XL-100, für die Massenspektren diente ein Spektrometer CH-7, für die IR-Spektren wurde ein Perkin-Elmer-377-Spektrometer verwendet.

Käufliches Triphenylphosphan wurde einmal aus Ethanol umkristallisiert und bei 50 °C/0,1 Torr getrocknet. Azodicarbonsäurediethylether wurde nach „Organic Synthesis“ (New York: Wiley & Sons 1963, Vol. 4, S. 411), die benzolische HN₃-Lösung nach „Organic Reactions“ (Wiley & Sons 1955, Vol. 3, S. 327) hergestellt.

Alle Reaktionen wurden mit absol. Lösungsmitteln unter Feuchtigkeitsausschluß in Gegenwart von Molekularsieb (3 Å) durchgeführt.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Steroiddiole mit TPP/DEAD

1 mmol Diol wird in 20 ml Benzol absol. in einem Kolben mit Molekularsieb (3 Å) und Serumkappe gelöst. Eine Lösung aus 1,2 mmol Azodicarbonsäurediethylester in 15 ml absol. Benzol und 1,2 mmol Triphenylphosphan über Molekularsieb (3 Å) wird mittels Injektionsspritze zugegeben. Die Mischung wird dann 12 bis 15 h auf 80 °C gehalten. Anschließend filtriert man und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der Rückstand wird mit dem jeweils angegebenen Laufmittel aufgenommen und an 80 g Kieselgel über eine Stufensäule (5 Stufen zu je 14 cm, Außendurchmesser 3,0, 2,0, 1,5, 1,2 und 0,8 cm) chromatographiert.

2 α ,3 α -Carbonato-5 α -cholestan (3)

$R_F = 0,19$ mit Petrolether/Aceton (10 : 1) entsteht aus 5 α -Cholestan-2 α ,3 α -diol **17** $R_F = 0,07$ neben 44% 5 α -Cholestan-2-on **28** $R_F = 0,40$. Ausb. 20%. Schmp. 172—174 °C (aus Aceton/Methanol). IR (CHCl₃): 1800 cm⁻¹ (C=O). ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 0,67$ (s; 3 H, C-18), 0,77 (s; 3 H, C-19), 4,7 (m; 2 H, C-2, C-3). MS (70 eV, 80 °C): $m/e = 430$ (14%, M^+), 386 (32%, $M-44$), 57 (100%).

C₂₈H₄₆O₃ (430,7). Ber. C 78,09, H 10,76.
Gef. C 78,00, H 10,72.

Die Umsetzung von 5 α -Cholestan-2 β ,3 β -diol **59** liefert 5 α -Cholestan-3-on **610** $R_F = 0,60$ mit Petrolether/Aceton (3 : 1) in einer Ausbeute von 32% neben Ausgangsmaterial **5** $R_F = 0,31$, 34%.

Die Umsetzung von Cholestan-5 α ,6 α -diol **711** liefert folgende Produkte: 4% 5 α -Cholestan-6-on **11**^{12, 13, 14} $R_F = 0,41$, 5 β -Cholestan-6-on (Koprostan-6-on) **8**^{12, 13} $R_F = 0,34$, Ausb. 24%, 5 α -Cholest-4-en-6 α -ol **9**¹³ $R_F = 0,16$, Ausb. 28% und 11% Ausgangsmaterial **7** $R_F = 0,05$. Verwendetes Laufmittelgemisch: Petrolether/Essigester (10 : 1).

Die Reaktion von Cholestan-5 β ,6 β -diol **107c** mit TPP/DEAD ergibt nach Trennung durch SC mit dem Gemisch Petrolether/Essigester (10 : 1) 5 α -Cholestan-6-on **11**^{12, 13, 14} $R_F = 0,41$, Ausb. 45%, 7% 5 α -Cholest-4-en-6 β -ol **12**¹³ $R_F = 0,19$ und 9% Ausgangsmaterial **10** $R_F = 0,05$.

Die Umsetzung von 3 β -Methyl-5 α -cholestan-2 α ,3 α -diol **13**¹⁵ gibt 3 β -Methyl-5 α -cholestan-2-on **15**¹⁶ $R_F = 0,47$ mit Petrolether/Essigester (10 : 1) in einer Ausb. von 14%, 3 α -Methyl-5 α -cholestan-2-on **14**¹⁶ $R_F = 0,38$, Ausb. 30%, eine Substanz mit $R_F = 0,19$ in sehr geringer Menge, die nicht näher untersucht wurde, und 16% Ausgangsmaterial **13** $R_F = 0,04$.

16 α ,17 α -Carbonatoandrostan (17)

$R_F = 0,14$ mit Petrolether/Aceton (10 : 1) entsteht aus Androstan-16 α ,17 α -diol **16**¹⁷ $R_F = 0,05$. Ausb. 20%, Schmp. 188—190 °C (korr.). IR (CHCl₃): 1800 cm⁻¹ (C=O). ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 0,76$ (s; 3 H, C-18), 0,83 (s; 3 H, C-19), 4,6 (d; 1 H, C-17), 5,1 (m; 1 H, C-16). MS (70 eV, 90 °C): $m/e = 318$ (80%, M^+), 303 (28%, $M-15$), 290 (29%, $M-28$), 262 (41%, $M-56$), 261 (78%, $M-57$), 217 (100%, $M-101$).

C₂₀H₃₀O₃ (318,5). Ber. C 75,43, H 9,49.
Gef. C 75,78, H 9,67.

Umsetzung der Verbindung **17** mit *TPP/DEAD* und HN_3 : 1 mmol der Verbindung **1** gelöst in 15 ml absol. Benzol wird mit 1,2 mmol HN_3 [benzolische HN_3 -Lösung: 1,14 mmol/ml über Molekularsieb (3 Å)] versetzt. Dazu wird eine Lösung von 1,2 mmol Azoester und 1,2 mmol *TPP* in 10 ml absol. Benzol unter Rühren zugegeben. Die Mischung wird zunächst 3 h bei Raumtemp., dann 9 h bei 80 °C gehalten. Anschließend wird filtriert, das Lösungsmittel verjagt und an einer Mitteldrucksäule der Größe B (Fa. Merck) mit dem Laufmittel Petrolether/Aceton (10 : 1) chromatographiert. Neben Cholestan-2-on **28** $R_F = 0,46$, Ausb. 30% und Ausgangsmaterial **1** $R_F = 0,06$, 44% erhält man:

3β-Azido-2α-hydroxy-5α-cholestan (4)

$R_F = 0,28$, Ausb. 19%, Schmp. 124–125 °C (aus Ether/Methanol). IR (CHCl_3): 3 590 (OH), 2 100 cm^{-1} (N_3). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , *TMS*): $\delta = 0,65$ (s; 3 H, C-18), 0,83 (s; 3 H, C-19), 3,4 (m; 2 H, C-2, C-3). MS (70 eV, 100 °C): $m/e = 429$ (35%, M^+), 401 (12%, $M-28$), 383 (35%, $M-46$), 82 (100%).

$\text{C}_{27}\text{H}_{47}\text{N}_3\text{O}$ (429,7). Ber. C 75,47, H 11,02.

Gef. C 75,49, H 10,89.

Zur Zuordnung der Substituenten am C-2 und C-3 wurde die Verbindung **4** acetyliert.

Acetylierung von **4** zu **4a**: 0,12 mmol **4** wurde mit 1 ml absol. Pyridin und 1 ml Acetanhydrid 2 h bei 60 °C gerührt. Pyridin und Acetanhydrid wurden im Vak. entfernt und der Rückstand über 8 g Kieselgel entfernt.

3β-Azido-5α-cholestan-2α-yl-ethanoat (4a)

$R_F = 0,50$ mit Petrolether/Essigester (10 : 1), Ausb. 88%, Schmp. 100 °C (aus Ether/Methanol). $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , *TMS*): $\delta = 0,64$ (s; 3 H, C-18), 0,88 (s; 3 H, C-19), 2,1 (s; 3 H, $\text{H}_3\text{C-CO}$), 3,35 [m; 1 H, $\text{H}_\alpha\text{-C}(3)$], 4,9 [m, $J_{2\beta,3\alpha} = 12$ Hz, $J_{1\alpha,2\beta} = 12$ Hz, $J_{1\beta,2\beta} = 5$ Hz; 1 H, $\text{H}_\beta\text{-C}(2)$].

$\text{C}_{29}\text{H}_{49}\text{N}_3\text{O}_2$ (471,7). Ber. C 73,84, H 10,47.

Gef. C 73,81, H 10,29.

Allgemeine Vorschrift zur Umsetzung der Kohlenhydratderivate mit TPP/DEAD

1 mmol des umzusetzenden Zuckers und 1,1 mmol *TPP* werden in 10 ml absol. Xylol in Gegenwart von Molekularsieb (3 Å) gelöst. Dann wird 1,1 mmol Azoester zugegeben und 12 h auf 130 °C erhitzt. Dann wurde filtriert, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und über eine Mitteldrucksäule der Größe B (Fa. Merck) mit dem jeweils angegebenen Laufmittel chromatographiert.

*Benzyl-2,3-carbonato-5-O-(*t*-butyldimethylsilyl)-β-D-ribofuranosid (20)*

$R_F = 0,49$ mit Petrolether/Essigester (3 : 1) aus Benzyl-5-O-(*t*-butyldimethylsilyl)-β-D-ribofuranosid **19**¹⁹ $R_F = 0,17$. Ausb. 10%, Schmp. 64–66 °C (aus Methanol/ H_2O). IR (CHCl_3): 1 815 cm^{-1} (C=O). $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , CHCl_3): $\delta = 0,1$ [s; 6 H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_2$], 0,92 [s; 9 H, $\text{Si-C}(\text{CH}_3)_3$], 3,7 (m; 2 H, C-5), 4,5 (m; 3 H, C-2, C-3, C-4), 5,1 (m; 2 H, C-1'), 5,3 (s; 1 H, C-1), 7,35 (s; 5 H, Aromaten-H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_6\text{Si}$ (380,5). Ber. C 59,97, H 7,42.

Gef. C 59,60, H 7,45.

Methyl-4,6-O-benzyliden-2,3-carbonato- α -D-mannopyranosid (22)

$R_F = 0,26$ mit Petrolether/Essigester (3 : 1) aus **21**²⁰ $R_F = 0,11$. Ausb. 18%, Schmp. 124—126 °C (aus Ethanol/H₂O). IR (CHCl₃): Carbonylbanden bei 1820 und 1840 cm⁻¹. ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, TMS): $\delta = 3,4$ (s; 3 H, O—CH₃), 3,8 (m; 3 H, C-5, C-6), 4,6 (m; 3 H, C-2, C-3, C-4), 5,0 (s; 1 H, C-1), 5,6 (s; 1 H, C-1'), 7,4 (s; 5 H, Aromaten-H). MS (70 eV, 25 °C): $m/e = 308$ (1%, M^+), 265 (1%, $M-43$), 192 (18%, $M-116$), 105 (100%).

C₁₅H₁₆O₇ (308,3). Ber. C 58,44, H 5,23.

Gef. C 58,68, H 5,26.

Literatur

- ¹ 47. Mitt.: Hammerschmidt, F., Schneyder, E., Zbiral, E., Chem. Ber. **113**, 3891 (1980).
- ² a) Mitsunobu, O., Yamada, M., Bull. Chem. Soc. Jpn. **40**, 2380 (1967); b) Mitsunobu, O., Eguchi, M., Bull. Chem. Soc. Jpn. **44**, 3427 (1971); c) Bose, A. K., Bansilal, Hoffman, W. A., Manhas, M. S., Tetrahedron Lett. **1973**, 1619; d) Loibner, H., Zbiral, E., Helv. Chim. Acta **59**, 2100 (1976); e) Loibner, H., Zbiral, E., Helv. Chim. Acta **60**, 417 (1977); f) Snider, B., Corcoran, R., Breslow, R., J. Amer. Chem. Soc. **97**, 6580 (1975); g) Snider, B., Corcoran, R., Breslow, R., J. Amer. Chem. Soc. **96**, 6791, 6792 (1974).
- ³ a) Wojciechowska, H., Pawlowski, R., Andruszkiewicz, R., Grzybowska, J., Tetrahedron Lett. **42**, 4063 (1978); b) Wada, M., Sano, T., Mitsunobu, O., Bull. Chem. Soc. Jpn. **46**, 2833 (1973).
- ⁴ a) Mulzer, J., Brüntrup, G., Angew. Chem. **89**, 265 (1977), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **16**, 255 (1977); b) Mulzer, J., Brüntrup, G., Chucholowski, A., Angew. Chem. **91**, 654 (1979), Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **18**, 622 (1979); c) Mulzer, J., Pointner, A., Chucholowski, A., Brüntrup, G., J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1979**, 52.
- ⁵ a) Brandstetter, H. H., Zbiral, E., Helv. Chim. Acta **63**, 327 (1980); b) Mengel, R., Bartke, M., Angew. Chem. **90**, 725 (1978).
- ⁶ a) Mark, E., Zbiral, E., Mh. Chem. **112**, 215 (1981); b) Mark, E., Zbiral, E., Brandstetter, H. H., Mh. Chem. **111**, 289 (1980).
- ⁷ a) Becsi, F., Zbiral, E., Mh. Chem. **110**, 955 (1979); b) Henbest, H. B., Smith, M., J. Chem. Soc. **1957**, 926; c) Davey, C. W., McGinnis, E. L., McKeown, J. M., Meakins, G. D., Pemberton, M. W., Young, R. N., J. Chem. Soc. **C1968**, 2674; d) Shoppee, W., Jones, D. N., Summers, G. H. R., J. Chem. Soc. **1957**, 3100.
- ⁸ a) Fieser, L. F., Fieser, M., Steroide, S. 279 und 333. Weinheim: Verlag Chemie. 1961; b) Ayres, D. C., Kirk, D. N., Sawdaye, R., J. Chem. Soc. **B1970**, 505.
- ⁹ Mangoni, L., Adinolfi, M., Barone, G., Parrilli, M., Tetrahedron Lett. **45**, 4485 (1973).
- ¹⁰ Fieser, L. F., Dominguez, X. A., J. Amer. Chem. Soc. **75**, 1704 (1953).
- ¹¹ Fetizon, M., Golfier, M., Rens, J., Ann. Chim. (Paris) **8**, 161 (1973).
- ¹² Fieser, L. F., Fieser, M., Steroide, S. 214. Weinheim: Verlag Chemie. 1961.
- ¹³ Jones, D. N., Lewis, J. R., Shoppee, C. W., Summers, G. H. R., J. Chem. Soc. **1955**, 2876.
- ¹⁴ Shoppee, C. W., Summers, G. H. R., J. Chem. Soc. **1952**, 3361.

- ¹⁵ Bull, J. R., Tuinman, A., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, **1976**, 212.
- ¹⁶ Jones, J. B., Grayshan, R., Can. J. Chem. **50**, 810 (1972).
- ¹⁷ a) Burgstrahler, A. W., Boger, D. L., Nandkishor, C. N., Tetrahedron **31**, 309 (1976); b) Combe, M. G., Denny, W. A., Meakins, G. D., Morisawa, Y., Richards, E. E., J. Chem. Soc. **C1971**, 3200.
- ¹⁸ Fetizon, M., Golfier, M., Laszlo, P., Rens, J., Ann. Chim. (Paris) **8**, 93 (1973).
- ¹⁹ a) Ness, R. K., Diehl, H. W., Fletcher, jr., H. G., J. Amer. Chem. Soc. **76**, 763 (1954); b) Ogilvie, K. K., Can. J. Chem. **51**, 3799 (1973).
- ²⁰ Buchanan, J. G., Schwarz, J. C. P., J. Chem. Soc. **1962**, 4770.