

- 5 R. A. Firestone, N. S. Maciejewicz, R. W. Ratcliffe und B. G. Christensen, *J. Org. Chem.* **39**, 437 (1974).
- 6 K. Kühlein und H. Jensen, *Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 369; T. Durst und M. J. LeBelle, *Can. J. Chem.* **50**, 3196 (1972).
- 7 Unseres Wissens ist bisher über Reaktionen mit Elektrophilen am Sauerstoff des Enolats nichts berichtet worden.
- 8 R. L. Gay, S. Boatman und C. R. Hauser, *Chem. Ind. (London)* **1965**, 1789.
- 9 Das Dianion ist bereits in der Literatur postuliert, jedoch konnten bisher nur C-3 subst. Produkte isoliert werden. Siehe dazu: T. Durst, R. van der Elzen und R. Legault, *Can. J. Chem.* **52**, 3206 (1974).
- 10 Dissertation *H.-J. Bergmann*, Freiburg 1984.
- 11 D. Reuschling, H. Pietsch und A. Linkies, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 615.
- 12 H.-H. Otto und R. Mayrhofer, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1162.
- 13 D. J. Ager, *Synthesis* **1984**, 384.
- 14 Tetrabutylammoniumfluorid auf Kieselgel, Fluka Nr. 86786.
- 15 E. Pretsch, Th. Clerc, J. Seibl und W. Simon, *Strukturaufklärung Organischer Verbindungen*, S. H215, Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York 1976.
- 16 (a) Lit. 1, S. 145; (b) P. F. Hudrlik und D. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 1464 (1975); (c) P. F. Hudrlik, D. Peterson und R. J. Rona, *J. Org. Chem.* **40**, 2263 (1975).
- 17 R. Mayrhofer und H.-H. Otto, *Synthesis* **1980**, 247.
- 18 H.-H. Otto, R. Mayrhofer und H. J. Bergmann, *Liebigs Ann. Chem.* **1983**, 1152.
- 19 F. Dardoize, J.-L. Moreau und M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **10**, 3841 (1972).
- 20 M. S. Manhas und S. J. Jeng, *J. Org. Chem.* **32**, 1246 (1967).
- 21 **3e** wird in Lit.<sup>2e)</sup> bereits beschrieben, jedoch nicht rein dargestellt, sondern als Rohprodukt weiterverarbeitet.

[Ph 38]

---

Arch. Pharm. (Weinheim) **319**, 216-226 (1986)

## Zur Reaktion von 4-Phenyl-2-azetidinon mit Aldehyden

Hans-Joachim Bergmann und Hans-Hartwig Otto\*

Pharmazeutisches Institut, LS Pharmazeutische Chemie, der Universität Freiburg, Hermann-Herder-Str. 9, D-7800 Freiburg  
Eingegangen am 14. Januar 1985

---

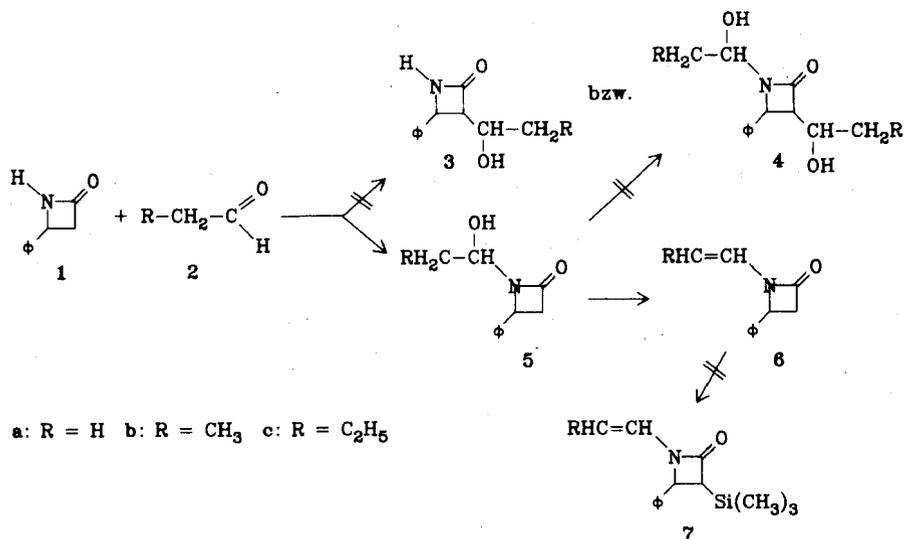
4-Phenyl-2-azetidinon (**1**) reagiert mit aliphatischen Aldehyden unter Bildung von *N*-( $\alpha$ -Hydroxyalkyl)-Derivaten **5**, aus denen durch Dehydratisierung *N*-Vinyl- $\beta$ -Lactame **6** entstehen. Mit aromatischen Aldehyden entstehen Amidole **9**, aus denen die Derivate **10** durch Acylierung zugänglich sind.

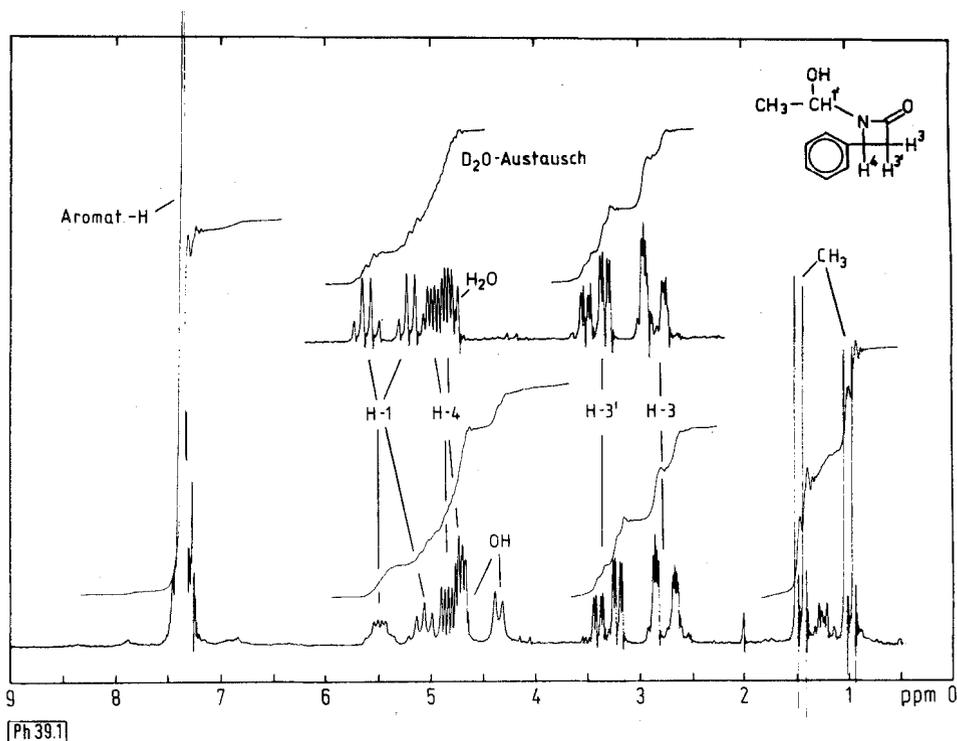
### The Reaction of 4-Phenyl-2-azetidinone with Aldehydes

The title compound **1** reacts with aliphatic aldehydes to yield *N*-(1-hydroxyalkyl) derivatives **5**, which can be dehydrated to *N*-vinyl- $\beta$ -lactams **6**. The reaction of **1** with aromatic aldehydes gives amidols **9**, from which the derivatives **10** are obtained by acylation.

Seit der Isolierung und Synthese des Thienamycins<sup>1)</sup> finden Aldol-Reaktionen am  $\beta$ -Lactam-Ring zunehmendes Interesse<sup>2)</sup>, obwohl es sich in manchen Fällen als vorteilhaft erwiesen hat, die Hydroxyethylseitenkette bereits vor dem Ringschluß auf anderem Wege einzuführen<sup>3,4)</sup>. Wir haben vor kurzem zeigen können, daß 4-Phenyl-2-azetidinon (**1a**) sowohl am Stickstoff als auch an C-3 und auch an beiden Positionen mit Trimethylchlorsilan reagiert<sup>5)</sup>, wobei die *N*-Silylgruppe sehr leicht hydrolytisch abgespalten werden kann. Die Bildung des von *Durst*<sup>6)</sup> postulierten Dianions **1D** konnte damit nachgewiesen werden. Bei der Umsetzung dieses Dianions mit Elektrophilen konnte *Durst* jedoch nur C-3-alkylierte Produkte isolieren, was von *Shibuya*<sup>7)</sup> in einem ähnlichen Beispiel bestätigt wurde, aber in direktem Gegensatz zu unseren Untersuchungen zur Reaktion von **1** mit verschiedenen Aldehyden steht, worüber im folgenden berichtet werden soll.

Wird zu einer Lösung von 2 Äquiv. *n*-Butyllithium (Buli) bei  $-78^\circ$  1 Äquiv. **1a** und anschließend 10 Äquiv. Acetaldehyd (**2a**) gegeben, so erhält man nach wäßriger Aufarbeitung ein öliges Produkt, dessen spektroskopische Daten erkennen lassen, daß trotz Bildung des Dianions **1D** und trotz 10-fachen Überschusses an Acetaldehyd nur Reaktion am Stickstoff zu **5a** erfolgt ist. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (Abb. 1) ist das AMX-System der Protonen H-3, H-3' und H-4, wie es für das Spektrum von **1a** charakteristisch ist<sup>5)</sup>, unverändert vorhanden. Zusätzlich finden sich die Signale der *N*-Hydroxyethyl-Gruppe, und der doppelte Signalsatz zeigt das erwartete Diastereomeren-Verhältnis von etwa 1:1, d. h. eine Selektivität ist bei dieser Reaktion nicht zu beobachten. Bei dem Versuch **5a** durch Vakuum-Destillation zu reinigen, beobachteten





**Abb. 1:** <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>, 80 MHz) von 1-(1-Hydroxyethyl)-4-phenyl-2-azetidinon (**5a**)

wir Dehydratisierung zu dem *N*-Vinyl-β-lactam **6a**. Quantitativ wird diese Reaktion in Gegenwart von wenig *p*-Toluolsulfonsäure. Analog verlaufen die Umsetzungen mit Propion- (**2b**) und Butyraldehyd (**2c**). **5b** und **5c** wurden dabei nicht isoliert, sondern direkt in **6b** und **6c** überführt, die beide als Isomerenmische *E/Z* etwa 9:1 vorliegen. Zahlreiche Variationen der Versuchsbedingungen, wobei z. T. exakt nach Literaturvorschriften von *Durst*<sup>6)</sup>, *Shibuya*<sup>7)</sup> oder *Kende*<sup>8)</sup> gearbeitet wurde, ergaben stets nur *N*-Substitution. Selbst bei einer Reaktion mit 5 Äquiv. Lithiumdiisopropylamid (LDA) und 20 Äquiv. **2a** bei 0° über 24 h konnte keine C-3 oder Disubstitution erreicht werden. Eine Umsetzung von **5** oder **6** mit Basen und Aldehyd zu **4** gelang ebensowenig, wie die Reaktion mit LDA/Trimethylchlorsilan zu dem auf anderem Wege<sup>5)</sup> zugänglichen **7**. In allen Fällen trat mehr oder weniger vollständige Verharzung ein, was mit der Neigung von Vinylgruppen zu anionischer Polymerisation in Gegenwart von metallorganischen Basen im Einklang steht<sup>9)</sup>.

Durch Reaktion von **1** mit aromatischen Aldehyden **8** unter gleichen Bedingungen entstehen Aldole **9**, die keine Möglichkeit der Dehydratisierung zeigen, und deren Stabilität durch die Substituenten am Aromaten beeinflussbar ist. So entstehen mit 4-Nitrobenzaldehyd die kristallinen Aldole **9a** und **9b**, die selbst bei wäßriger Aufarbeitung keine Hydrolyse zeigen. Mit 4-Chlor-, 4-Brombenzaldehyd und Pyridin-2-aldehyd



Die IR-Spektren von **10** sind charakterisiert durch eine im Vergleich zu **1** ( $1735\text{ cm}^{-1}$ ) deutlich zu höheren Wellenzahlen verschobene Lactam-Carbonyl-Bande bei  $1760\text{--}1780\text{ cm}^{-1}$ . Im Vergleich dazu tritt in den freien Aldolen **9** mit  $1735\text{ cm}^{-1}$  keine Beeinflussung auf. Die Estercarbonylbande findet sich bei  $1715\text{--}1750\text{ cm}^{-1}$ . In den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 1) sind als charakteristische Signale neben denen der aromati-

Tab. 1:  $^1\text{H-NMR}$ -Daten der Verbindungen **5a**, **9** und **10**

1. Zeile  $4R^*\alpha S^*$ -Isomer; 2. Zeile  $4R^*\alpha R^*$ -Isomer

	H-3	H-3'	H-4	H- $\alpha$	Protonen d. Säurerestes	O-H
<b>5a</b>	2.75* dd	3.33* dd	4.84 dd	5.04* m	---	4.35* m
	2.78* dd	3.30* dd	4.70 dd	5.45* m	---	4.70* m
<b>9a</b>	2.87 dd	3.47 dd	4.92 dd	6.40 d	---	6.91 d
	---	---	---	---	---	---
<b>9b</b>	2.78* dd	3.38* dd	4.83 dd	6.24* d	---	6.71* d
	2.82* dd	3.33* dd	4.35 dd	6.39* d	---	6.83* d
<b>10a</b>	2.94* dd	3.73 dd	4.83 dd	b)	6.59–8.35* m	---
	2.94* dd	3.38 dd	4.50 dd	b)	6.59–8.35* m	---
<b>10b</b>	2.91 dd	3.55 dd	5.08 dd	b)	8.50 s	---
	3.00 dd	3.49 dd	4.61 dd	b)	7.63–8.43 m	---
<b>10c</b>	2.98 dd	3.48 dd	4.80 dd	b)	1.28 s	---
	3.00 dd	3.42 dd	4.43 dd	b)	1.10 s	---
<b>10d</b>	2.88 dd	3.53* dd	5.01 dd	6.38 s	6.94–8.50* m	---
	3.00 dd	3.53* dd	4.50 dd	6.16 s	6.94–8.50* m	---
<b>10e</b>	2.91 dd	3.45 dd	4.80 dd	b)	8.33 s	---
	2.94 dd	3.38 dd	4.45 dd	b)	7.66–8.26 m	---
<b>10f</b>	2.91 dd	3.46 dd	4.79 dd	b)	8.33 s	---
	2.99 dd	3.40 dd	4.46 dd	b)	7.50–8.27 m	---
<b>10g</b>	2.93 dd	3.55 dd	5.00 dd	b)	8.40 s	---
	2.97 dd	3.47 dd	4.71 dd	b)	7.60–8.23 m	---
<b>10h</b>	3.03* dd	3.60* dd	4.84 dd	6.53* s	8.32 s	---
	3.04* dd	3.54* dd	5.24 dd	6.99* s	7.58–8.26 m	---
<b>10i</b>	2.88 dd	3.54 dd	4.98 dd	6.18 s	7.15–8.49*	---
	a)		4.50 dd	6.27 s	7.15–8.49* m	---

a) aus dem Spektrum des Rohproduktes; b) im Bereich der Aromaten-Resonanzen; \* nicht eindeutig zuzuordnen

schen Protonen die AMX-Systeme der Ringprotonen zu erkennen, während die Singulets der  $\alpha$ -Methinprotonen außer bei **10d**, **10h** und **10i** im Aromatenbereich nicht eindeutig identifiziert werden können. **10c** zeigt zusätzlich ein Singulett für die Methylgruppen des Pivaloylesters. Wie für die Aldole **5a** und **9** sind auch für die Acyloxymethyl-Derivate **10** Diastereomere zu erwarten. Alle Substanzen wurden entsprechend als Diastereomerengemische isoliert, wobei der Anteil der Diastereomere durch Integration der doppelte Signalsätze zeigenden NMR-Spektren ermittelt wurde. Von **10a**, **10d** und **10g** konnte aufgrund unterschiedlicher Löslichkeiten das Hauptisomer rein erhalten werden. Bei **10i** zeigt das Rohprodukt zwei Isomere, von denen jedoch nur eines kristallin erhalten werden konnte. Eine Konfigurationsbestimmung der Isomere aus den  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren ist wegen fehlender Kopplungen der Protonen an den isolierten Chiralitätszentren nicht mit Sicherheit möglich. Die trotzdem vorgenommene Zuordnung (Tab. 1) stützt sich im wesentlichen auf folgende Effekte: Die Signale von H-4 der Diastereomere unterscheiden sich deutlich, wobei bei allen **10** ein Signal (Hauptisomer) annähernd gleiche Verschiebung ( $\text{CDCl}_3$  etwa 4.8 ppm,  $\text{D}_6$ -DMSO etwa 5.0 ppm) erfährt; d. h. dieses H-4 wird durch die Substituenten wenig beeinflusst. Jeweils bei dem gleichen Isomer tritt im Falle der 4-Nitrobenzoyl-ester **10b** und **10e-10h** für die Protonen des Nitroaromaten ein Singulett auf, während das andere Isomer jeweils durch ein deutliches AA'BB'-System dieser Protonensignale gekennzeichnet ist. Das läßt darauf schließen, daß im Hauptisomer der Nitroaromat nicht durch die übrigen Molekülteile beeinflusst wird<sup>10,11</sup>. Aus *Dreiding*-Modellen erkennt man, daß eine Beeinflussung des H-4 durch den Aldehydrest in der Form **I** (Abb. 2) erfolgen kann. Bei **10h** ist die Tieffeldverschiebung als

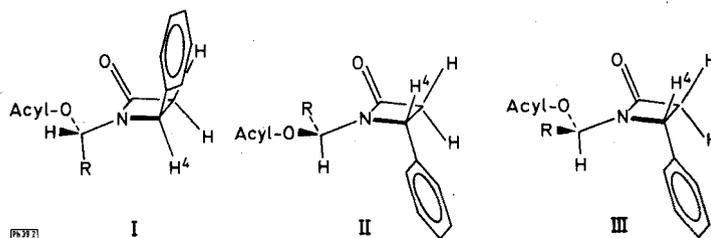


Abb. 2: Denkbare Konfigurationen und Konformationen von **10**

Dipoleffekt der Trichlormethylgruppe verständlich<sup>12</sup>). Der Acylrest hingegen kann durch das Lactam-Carbonyl beeinflusst werden, sofern die  $\alpha R^*4R^*$ -Konfiguration **III** vorliegt. Dem anderen Isomer – kein Einfluß auf H-4 und den Säurerest – käme dann  $\alpha S^*4R^*$  Konfiguration **II** zu.

Wir danken der Lonza AG, Basel, für eine Chlorsulfonylisocyanat-Spende und dem Fonds der Chemischen Industrie für die uns gewährte Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Allgemeine Angaben: siehe vorstehende Mitt.

### 4-(4-Bromphenyl)-2-azetidinon (**1b**)

a) 4-(4-Bromphenyl)-2-azetidinon-*N*-sulfonylchlorid: 8.5 g (60 mmol) Chlorsulfonylisocyanat werden in 15 ml Ether gelöst und 10 g (55 mmol) 4-Bromstyrol langsam zugetropft. Die Lösung wird 30 min auf 40° erhitzt, wobei sie langsam gelb wird. Man läßt abkühlen und rührt noch 8 h bei Raumtemp., dann wird mit Eiswasser gekühlt und durch Reiben zur Kristallisation gebracht; Ausb. 9.6 g (54 %) weiße Kristalle; Schmp. 72° (Ether). – IR: 3060, 3020, 2970 (CH), 1815 (CO), 1600, 1495 (Aromat), 1405, 1180 cm<sup>-1</sup> (SO<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR: δ (ppm) = 3.28 (dd, J = 4 und –16.5 Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.87 (dd, J = 7 und –16.5 Hz, 1H, H-3 *cis*), 5.35 (dd, J = 4 und 7 Hz, 1H, H-4), 7.27–7.87 (m, 4H, Aromaten-H). C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>BrClNO<sub>2</sub>S (324.6) Ber. C 33.3 H 2.17 Br 24.6 Cl 10.9 N 4.3 S 9.9 Gef. C 33.0 H 2.39 Br 24.4 Cl 10.8 N 4.1 S 9.6.

b) 4-(4-Bromphenyl)-2-azetidinon (**1b**): Zu einer Mischung von 10 ml Methanol und 2 ml Wasser werden 2 g (30 mmol) Zinkpulver gegeben. Unter Rühren werden bei Eiskühlung 8 g (25 mmol) des *N*-Sulfonylchlorids in Anteilen so dazu gegeben, daß die Temp. 30° nicht überschreitet. Nach vollständiger Zugabe wird 30 min auf 60° erhitzt, überschüssiges Zink von der heißen Lösung abfiltriert und diese dann mit 30 ml siedendem Wasser versetzt. Man hält die Lösung 15 min siedend und saugt dann durch eine heiße Nutsche vom ausgefallenen Zinksulfit ab. Nach Erkalten kristallisiert das Lactam aus. Es wird in 20 ml Methylenchlorid gelöst, das abgeschiedene Wasser abgetrennt, die organische Phase getrocknet und i. Vak. eingedampft. Aus Toluol Ausb. 4.7 g (83 %) farblose Kristalle; Schmp. 105°. – IR: 3220 (NH), 3090, 2920 (CH), 1790 (CO), 1590, 1480 cm<sup>-1</sup> (Aromat). – <sup>1</sup>H-NMR: δ (ppm) = 2.83 (ddd, J = 2.9, –15 und 0.9 Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.50 (ddd, J = 5.3, –15 und 2.7 Hz, 1H, H-3 *cis*), 4.75 (dd, J = 2.9 und 5.3 Hz, 1H, H-4), 7.00 (m, 1H, N-H), 7.20–7.77 (m, 4H, Aromaten-H). C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>BrNO (226.1) Ber. C 47.8 H 3.57 Br 35.3 N 6.2 Gef. C 48.1 H 3.71 Br 35.1 N 6.3.

1-(1-Hydroxyethyl)-4-phenyl-2-azetidinon (**5a**): Zu einer Lösung von 1.28 g (20 mmol) Butyllithium (15proz. Suspension in Hexan) in 10 ml THF wird bei –78° eine Lösung von 1.47 g (10 mmol) **1a** langsam zugetropft. Nach 10 min Rühren wird tropfenweise eine Lösung von 4.4 g (0.1 mol) Acetaldehyd in 50 ml THF zügig zugegeben und 2 h bei –78° gerührt. Das kalte Reaktionsgemisch wird in 100 ml ges. NaCl-Lösung gegeben, die organische Phase abgetrennt, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und i. Vak. eingengt; der Rückstand wird sc getrennt; Merck Kieselgel 60, 0.2–0.5 mm, (1. CHCl<sub>3</sub>, 2. Ethylacetat/Hexan 6 : 4); Ausb. 260 mg (15 %). – IR: 3400 (OH), 3060, 3040, 2990, 2930 (CH), 1750 (CO), 1595 cm<sup>-1</sup> (Aromat). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz): δ (ppm) = 0.98/1.48 (d, J = 6 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.75/2.78 (dd, J = 3 und –14.4 Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.30/3.33 (dd, J = 5.6 und –14.4 Hz, 1H, H-3 *cis*), 4.35 (m, 0.5H, OH), 4.70/4.84 (dd, J = 3 und 5.6 Hz, 1.5 H, H-4 und OH), 5.04/5.45 (m, 1H, H-α), 7.18–7.56 (m, 5H, Aromaten-H); Bei Doppelwerten entspricht die Gesamtintegration der angegebenen Protonenzahl. Der unterstrichene Wert ist dem αS\*-Isomer zuzuordnen.

4-Phenyl-1-vinyl-2-azetidinon (**6a**): Darst. wie vorstehend **5a**, jedoch wird der Rückstand nicht sc aufgetrennt, sondern in wenig CHCl<sub>3</sub> gelöst, mit einer katalyt. Menge 4-Toluolsulfonsäure versetzt und im Kugelrohr destilliert; Ausb. 1 g (58 %) gelbliches Öl; Sdp. 121°/0.7 Torr. – IR (Film): 3070, 3040, 2955, 2920 (CH), 1760 (CO), 1630 (C=C), 1500 cm<sup>-1</sup> (Aromat). – <sup>1</sup>H-NMR: δ (ppm) = 2.88 (dd, J = 2.9 und –15 Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.52 (dd, J = 5.5 und –15 Hz, 1H, H-3 *cis*), 4.30 (d, J = 16 Hz, 1H, CH=CH<sub>2</sub> *trans*), 4.39 (d, J = 9.2 Hz, 1H, CH=CH<sub>2</sub> *cis*), 4.87 (dd, J = 2.9 und 5.5 Hz, 1H, H-4), 6.78 (dd, J = 9.2 und 16 Hz, 1H, CH=CH<sub>2</sub>), 7.37 (m, 5H, Aromaten-H). C<sub>11</sub>H<sub>11</sub>NO (173.2) Ber. C 76.3 H 6.40 N 8.1 Gef. C 76.0 H 6.54 N 7.9.

(*E/Z*)-1-(1-Propenyl)-4-phenyl-2-azetidion (**6b**): Darst. analog **6a** aus 1.47 g (10 mmol) **1a** und 2.9 g (50 mmol) Propionaldehyd; Ausb. 1.15 g (62 %), farbloses Öl; Sdp. 100°/0.07 Torr; Isomerenverhältnis *E* : *Z* = 9 : 1. – IR (Film): 3080, 3040, 2940, 2930, 2880 (CH), 1755 (CO), 1655 (C=C), 1495 (Aromat), 945 cm<sup>-1</sup> (RHC=CHR *trans*). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz): *E*-Form: δ (ppm) = 1.54 (dd, *J* = 6.6 und -1.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.78 (dd, *J* = 2.75 und -15 Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.40 (dd, *J* = 5.5 und -15 Hz, 1H, H-3 *cis*), 4.70 (dd, *J* = 2.75 und 5.5 Hz, 1H, H-4), 4.88 (m, *J* = 6.6 und 14.5 Hz, 1H, HC=CHCH<sub>3</sub>), 6.45 (dq, *J* = 14.5 und -1.5 Hz, 1H, CH=CHR), 7.14–7.60 (m, 5H, Aromaten-H); *Z*-Form: δ (ppm) = 1.48 (dd, *J* = 6 und -1.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 2.78 (dd, 1H, H-3 *trans*), 3.44 (dd, 1H, H-3 *cis*), 4.70 (dd, 1H, H-4), 4.88 (m, 1H, HC=CHCH<sub>3</sub>), 6.11 (dq, *J* = 9 und -1.5 Hz, 1H, CH=CHR), 7.14–7.60 (m, 5H, Aromaten-H). C<sub>12</sub>H<sub>13</sub>NO (187.2) Ber. C 77.0 H 7.00 N 7.5 Gef. C 77.1 H 7.13 N 7.7.

(*E/Z*)-1-(1-Butenyl)-4-phenyl-2-azetidion (**6c**): Darst. analog **6a**, aus 1.47 g (10 mmol) **1a** und 3.6 g (50 mmol) Butyraldehyd; Ausb. 1.15 g (58 %), gelbliches Öl; Sdp.: 125°/0.3 Torr; Isomerenverhältnis *E* : *Z* = 9 : 1. – IR (Film): 3070, 3040, 2960, 2920, 2890 (CH), 1755 (CO), 1660 (C=C), 1605, 1500 (Aromat), 940 RHC=CHR *trans*). – <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz): *E*-Form: δ (ppm) = 0.88 (t, *J* = 7.5 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.94 (m, *J* = 7.5, 7 und -1 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.80 (dd, *J* = 2.5 und -15 Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.31 (dd, *J* = 6 und -15 Hz, 1H, H-3 *cis*), 4.74 (dd, *J* = 2.5 und 6 Hz, 1H, H-4), 4.92 (m, *J* = 7 und 14.5 Hz, 1H, C=CHCH<sub>2</sub>), 6.48 (dt, *J* = 14.5 und -1 Hz, 1H, N-CH=C), 7.20–7.61 (m, 5H, Aromaten-H); *Z*-Form: δ (ppm) = 0.70 (t, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.41 (m, 2H, CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>), 2.80 (dd, 1H, H-3 *trans*), 3.37 (dd, 1H, H-3 *cis*), 4.74 (dd, 1H, H-4), 4.92 (m, 1H, *J* = 9 Hz, 1H, C=CH-CH<sub>2</sub>), 6.14 (dt, *J* = 9 und -1.5 Hz, 1H, N-CH=C), 7.20–7.61 (m, 5H, Aromaten-H). C<sub>13</sub>H<sub>15</sub>NO (201.3) Ber. C 77.6 H 7.63 N 6.9.

(4*R*\*, α*S*\*)-1-[(Hydroxy)(4-nitrophenyl)methyl]-4-phenyl-2-azetidion (**9a**): Zu einer Lösung von 0.77 g (12 mmol) *n*-Butyllithium (15proz. Lösung in Hexan) in 10 ml THF wird bei -78° eine Lösung von 1.47 g (10 mmol) **1a** in 50 ml THF innerhalb 20 min zugetropft. Nach weiteren 10 min wird eine Lösung von 1.8 g (12 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd in 30 ml THF langsam zugetropft und 1 h bei -78° gerührt. Die kalte Lösung wird in 100 ml ges. NaCl-Lösung gegeben, die organische Schicht abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und i.Vak. eingeengt. Der Rückstand wird mit Isopropanol ausgekocht; Ausb. 2.45 g (82 %) gelbe Kristalle; Schmp. 123–124° (Isopropanol). – IR: 3310 (OH), 3110, 3080, 3030, 3000, 2930, 2840 (CH), 1735 (CO), 1605, 1495 (Aromat), 1515, 1340 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR: δ (ppm) = 2.87 (dd, *J* = 3 und -15 Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.47 (dd, *J* = 5.5 und -15 Hz, 1H, H-3 *cis*), 4.92 (dd, *J* = 3 und 5.5 Hz, 1H, H-4), 6.4 (d, *J* = 4 Hz, 1H, CH-OH), 6.91 (d, *J* = 4 Hz, 1H, OH), 6.72–7.30 (m, 5H, Aromaten-H), 7.40–8.15 (m, 4H, Aromaten-H). C<sub>10</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (298.3) Ber. C 64.4 H 4.73 N 9.4 Gef. C 64.3 H 4.67 N 9.5.

(4*R*\*)-1-[(*R*\*, *S*\*)-(Hydroxy)(4-nitrophenyl)methyl]-4-(4-bromphenyl)-2-azetidion (**9b**): Darst. analog **9a** aus 2.26 g (10 mmol) **1b** und 1.8 g (12 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd; Ausb. 2.8 g (74 %) gelbe Kristalle; Schmp. 148–149° (Methanol); Isomerenverhältnis 1 : 1. – IR: 3300 (OH), 3100, 2960, 2940 (CH), 1735 (CO), 1605, 1490 (Aromat), 1515, 1345 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>). – <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]DMSO, 80 MHz): δ (ppm) = 2.78/2.81 (dd, *J* = 3 und -15 Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.33/3.38 (dd, *J* = 5.5 und -15 Hz, 1H, H-3 *cis*), 4.35/4.83 (dd, *J* = 3 und 5.5 Hz, 1H, H-4), 6.24/6.39 (d, *J* = 4 Hz, 1H, CH-OH), 6.71/6.83 (d, *J* = 4 Hz, 1H, OH), 6.89–8.33 (m, 8H, Aromaten-H). Bei Doppelwerten entspricht das Gesamtintegral der angegebenen Protonenzahl. Der unterstrichene Wert ist dem Isomer 4*R*\*, α*S*\* zuzuordnen. C<sub>16</sub>H<sub>13</sub>BrN<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (377.2) Ber. C 51.0 H 3.47 Br 21.2 N 7.4 Gef. C 50.9 H 3.47 Br 21.0 N 7.5.

#### Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der 1-[(Acyloxy)(aryl)methyl]-4-phenyl-2-azetidione (**10**)

Zu einer Lösung von 0.77 g (12 mmol) *n*-Butyllithium (15proz. Suspension in Hexan) in 10 ml THF wird bei -78° eine Lösung von 1.47 g (10 mmol) **1a** in 50 ml THF innerhalb 10 min zugetropft. Nach 10 min Rühren wird eine Lösung von 12 mmol des entsprechenden Aldehyds in 20 ml THF langsam

zugetroppt und 15 min bei  $-78^{\circ}$  gerührt. Dann wird eine Lösung von 12 mmol des entsprechenden Säurechlorids in 20 ml THF in einer Portion zugegeben und noch 10 min bei  $-78^{\circ}$  gerührt. Die kalte Lösung wird in 100 ml ges. NaCl-Lösung gegeben, die organische Phase abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Der Rückstand wird kurz in kaltem Isopropanol gerührt und die verbleibenden Kristalle abgetrennt.

*(4R\*)-1-[ (R\*, S\*)-(Benzoyloxy)(4-nitrophenyl)methyl]-4-phenyl-2-azetidinon (10a) (Isomerengemisch):* Aus 1.47 g (10 mmol) **1a**, 1.8 g (12 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd und 1.69 g (12 mmol) Benzoylchlorid; Ausb. 2.6 g (65 %) weiße Kristalle; Schmp.  $115\text{--}116^{\circ}$  (Isopropanol); Isomerenverhältnis  $\alpha S^* : \alpha R^* = 5 : 1$ . – IR: 3070, 3040 (CH), 1770, 1750 (CO Lactam), 1715 (CO Ester), 1590, 1500 (Aromaten), 1530,  $1350\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz):  $\delta$  (ppm) = 2.94 (dd,  $J = 2.5$  und  $-15$  Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.38/3.73 (dd,  $J = 5.75$  und  $-15$  Hz, 1H, H-3 *cis*), 4.50/4.83 (dd,  $J = 2.5$  und  $5.75$  Hz, 1H, H-4), 6.59–8.35 (m, 15H, N-CH-OR und Aromaten-H). – Bei Doppelwerten entspricht die Gesamtintegration der angegebenen Protonenzahl. Die unterstrichenen Werte sind dem Hauptisomer mit der Konfiguration  $4R^*, \alpha S^*$  zuzuordnen. – Nach Einengen der Mutterlauge kristallisiert das Hauptisomer ( $4R^*, \alpha S^*$ ) aus; Schmp.  $115^{\circ}$ . – IR:  $1760\text{ cm}^{-1}$  (C=O Lactam). – Die  $^1\text{H-NMR}$ -Daten entsprechen den oben genannten.  $\text{C}_{23}\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_5$  (402.4) Ber. C 68.7 H 4.51 N 7.0 Gef. C 68.9 H 4.48 N 7.0.

*(4R\*)-1-[ (R\*, S\*)-(4-Nitrobenzoyloxy)(4-nitrophenyl)methyl]-4-phenyl-2-azetidinon (10b) (Isomerengemisch):* Aus 1.47 g (10 mmol) **1a**, 1.8 g (12 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd und 2.24 g (12 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid; Ausb. 3.4 g (76 %) weiße Kristalle; Schmp.  $147\text{--}148^{\circ}$  (Isopropanol); Isomerenverhältnis  $\alpha S^* : \alpha R^* = 2 : 1$ . – IR: 3110, 3080, 3020, 2960, 2850 (CH), 1765 (CO Lactam), 1725 (CO Ester), 1605, 1490 (Aromaten), 1520,  $1350\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 80 MHz):  $\delta$  (ppm) = 2.91/3.00 (dd,  $J = 3$  und  $-15$  Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.49/3.55 (dd,  $J = 5.5$  und  $-15$  Hz, 1H, H-3 *cis*), 4.61/5.08 (dd,  $J = 3$  und  $5.5$  Hz, 1H, H-4), 6.96–8.54 (m, 14H, N-CH-OR und Aromaten-H). – Bei Doppelwerten entspricht die Gesamtintegration der angegebenen Protonenzahl. Die unterstrichenen Werte sind dem Hauptisomer ( $4R^*, \alpha S^*$ ) zuzuordnen.  $\text{C}_{27}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_7$  (447.4) Ber. C 61.8 H 3.83 N 9.4 Gef. C 61.8 H 3.86 N 9.5.

*(4R\*)-1-[ (R\*, S\*)-(4-Nitrophenyl)(pivaloyloxy)methyl]-4-phenyl-2-azetidinon (10c) (Isomerengemisch):* Aus 1.47 g (10 mmol) **1a**, 1.8 g (12 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd und 1.45 g (12 mmol) Pivaloylchlorid; Ausb. 1.5 g (39 %) weiße Kristalle; Schmp.  $132\text{--}133^{\circ}$  (Isopropanol); Isomerenverhältnis  $\alpha S^* : \alpha R^* = 4 : 1$ . – IR: 3060, 3010, 2980, 2870 (CH), 1780 (CO Lactam), 1735 (CO Ester), 1610 (Aromaten), 1525,  $1350\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz):  $\delta$  (ppm) = 1.10/1.28 (s, 9H,  $\text{CH}_3$ ), 2.98/3.00 (dd,  $J = 5.5$  und  $-15.7$  Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.42/3.48 (dd,  $J = 5.5$  und  $-15.7$  Hz, 1H, H-3 *cis*), 4.43/4.80 (dd,  $J = 3$  und  $5.5$  Hz, 1H, H-4), 6.92–8.32 (m, 10 H, Aromaten-H und N-CH-OR). – Bei Doppelwerten entspricht die Gesamtintegration der angegebenen Protonenzahl. Die unterstrichenen Werte sind dem Hauptisomer ( $4R^*, \alpha S^*$ ) zuzuordnen.  $\text{C}_{21}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}_5$  (382.4) Ber. C 66.0 H 5.80 N 7.3 Gef. C 65.7 H 5.80 N 7.5.

*1-[ (2-Nitrophenylsulfenyl)oxy)(4-nitrophenyl)methyl]-4-phenyl-2-azetidinon (10d):* Aus 1.47 g (10 mmol) **1a**, 1.8 g (12 mmol) 4-Nitrobenzaldehyd und 2.28 g (12 mmol) 2-Nitrobenzolsulfensäurechlorid, ( $4R^*, \alpha S^*$ )-Isomer: Die Substanz fällt während der Reaktion aus und wird mit Isopropanol gewaschen; Ausb. 1.4 g (32 %) gelbe Kristalle; Schmp.  $126^{\circ}$  (Isopropanol). – IR: 3080, 3040, 3010, 2930 (CH), 1770 (CO Lactam), 1595, 1505 (Aromaten), 1525,  $1350\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 80 MHz,  $50^{\circ}$ ):  $\delta$  (ppm) = 2.88 (dd,  $J = 3$  und  $-15.5$  Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.53 (dd,  $J = 6$  und  $-15.5$  Hz, 1H, H-3 *cis*), 5.01 (dd,  $J = 3$  und  $6$  Hz, 1H, H-4), 6.38 (s, 1H, N-CH-OR), 6.94–7.18 (m, 5H, Aromaten-H), 7.28–8.46 (m, 8H, Aromaten-H).  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$  (451.5) Ber. C 58.5 H 3.80 N 9.3 S 7.1 Gef. C 58.8 H 3.91 N 9.4 S 7.0.

*(4R\*,  $\alpha S^*$ , R\*)-Isomerengemisch:* Nach Abtrennen der ausgefallenen Kristalle wird nach der allg. Vorschrift aufgearbeitet; Ausb. 1.7 g (38 %) gelbe Kristalle; Schmp.  $122\text{--}124^{\circ}$  (Isopropanol);

Isomerenverhältnis  $\alpha S^* : \alpha R^* = 1 : 1$ . –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO, 80 MHz, 50°):  $\delta$  (ppm) = 2.88/3.00 (dd,  $J = 3$  und  $-15.5$  Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.53 (dd,  $J = 6$  und  $-15.5$  Hz, 1H, H-3 *cis*), 4.50/5.01 (dd,  $J = 3$  und 6 Hz, 1H, H-4), 6.16/6.38 (s, 1H, N-CH-OR), 6.94–8.50 (m, 13H, Aromaten-H). – Bei Doppelwerten entspricht die Gesamtintegration der angegebenen Protonenzahl. Die unterstrichenen Werte sind dem Isomer ( $4R^*, \alpha S^*$ ) zuzuordnen.  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_6\text{S}$  (451.5) Ber. C 58.5 H 3.80 N 9.3 S 7.1 Gef. C 58.8 H 3.85 N 9.2 S 7.0.

( $4R^*$ )-1-[( $R^*, S^*$ )-(4-Chlorphenyl)(4-nitrobenzoyloxy)methyl]-4-phenyl-2-azetidinon (**10e**) (Isomerenmischung): Aus 1.47 g (10 mmol) **1a**, 1.69 g (12 mmol) 4-Chlorbenzaldehyd und 2.24 g (12 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid; Ausb. 3 g (69 %) weiße Kristalle; Schmp. 119–120° (Isopropanol); Isomerenverhältnis  $\alpha S^* : \alpha R^* = 10 : 1$ . – IR: 3110, 3030, 2960 (CH), 1765 (CO Lactam), 1725 (CO Ester), 1610, 1495 (Aromaten), 1525, 1350  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz):  $\delta$  (ppm) = 2.91/2.94 (dd,  $J = 3$  und  $-16$  Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.38/3.45 (dd,  $J = 6$  und  $-16$  Hz, 1H, H-3 *cis*), 4.45/4.80 (dd,  $J = 3$  und 6 Hz, 1H, H-4), 6.90–8.30 (m, 14H, N-CH-OR und Aromaten-H). – Bei Doppelwerten entspricht die Gesamtintegration der angegebenen Protonenzahl. Die unterstrichenen Werte sind dem Hauptisomer ( $4R^*, \alpha S^*$ ) zuzuordnen.  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{ClN}_2\text{O}_5$  (436.9) Ber. C 63.2 H 3.92 Cl 8.2 N 6.4 Gef. C 63.0 H 4.05 Cl 8.0 N 6.3.

( $4R^*$ )-1-[( $R^*, S^*$ )-(4-Bromphenyl)(4-nitrobenzoyloxy)methyl]-4-phenyl-2-azetidinon (**10f**) (Isomerenmischung): Aus 1.47 g (10 mmol) **1a**, 2.22 g (12 mmol) 4-Brombenzaldehyd und 2.24 g (12 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid; Ausb. 3.1 g (64 %) weiße Kristalle; Schmp. 126–127° (Isopropanol); Isomerenverhältnis  $\alpha S^* : \alpha R^* = 3 : 1$ . – IR: 3120, 3080, 3030 (CH), 1765 (CO Lactam), 1720 (CO Ester), 1605, 1490 (Aromaten), 1525, 1350  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz):  $\delta$  (ppm) = 2.91/2.99 (dd,  $J = 3$  und  $-15.5$  Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.40/3.46 (dd,  $J = 6$  und  $-15.5$  Hz, 1H, H-3 *cis*), 4.46/4.79 (dd,  $J = 3$  und 6 Hz, 1H, H-4), 6.91–8.90 (m, 14H, N-CH-OR und Aromaten-H). – Bei Doppelwerten entspricht die Gesamtintegration der angegebenen Protonenzahl. Die unterstrichenen Werte sind dem Hauptisomer ( $4R^*, \alpha S^*$ ) zuzuordnen.  $\text{C}_{23}\text{H}_{17}\text{BrN}_2\text{O}_5$  (481.3) Ber. C 57.4 H 3.56 Br 16.6 N 5.8 Gef. C 57.2 H 3.63 Br 16.4 N 5.8.

( $4R^*$ )-1-[( $R^*, S^*$ )-(4-Nitrobenzoyloxy)(2-pyridyl)methyl]-4-phenyl-2-azetidinon (**10g**) (Isomerenmischung): Aus 1.47 g (10 mmol) **1a**, 1.29 g (12 mmol) Pyridin-2-aldehyd und 2.24 g (12 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid; Ausb. 3.3 g (82 %) gelbliche Kristalle; Schmp. 141–143° (Isopropanol); Isomerenverhältnis  $\alpha S^* : \alpha R^* = 7 : 3$ . – IR: 3120, 3060, 3040, 2990, 2960 (CH), 1765 (CO Lactam), 1730 (CO Ester), 1595, 1500 (Aromaten), 1525, 1325  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO, 80 MHz):  $\delta$  (ppm) = 2.93/2.97 (dd,  $J = 3$  und  $-15.5$  Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.47/3.55 (dd,  $J = 5.5$  und  $-15.5$  Hz, 1H, H-3 *cis*), 4.71/5.00 (dd,  $J = 3$  und 5.5 Hz, 1H, H-4), 6.93–8.78 (m, 14H, N-CH-OR und Aromaten-H). – Bei Doppelwerten entspricht die Gesamtintegration der angegebenen Protonenzahl. Die unterstrichenen Werte sind dem Hauptisomer ( $4R^*, \alpha S^*$ ) zuzuordnen.  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5$  (403.4) Ber. C 65.5 H 4.25 N 10.4 Gef. C 65.8 H 4.30 N 10.7.

( $4R^*, \alpha S^*$ )-Isomer: Das vorstehend beschriebene Isomerenmischung wird in wenig  $\text{CHCl}_3$  gerührt, die nicht gelösten Kristalle abgetrennt und die Chloroform-Lösung eingeeengt; es kristallisiert das Isomer ( $4R^*, \alpha S^*$ ) aus; Ausb. 1.8 g (48 %) gelbliche Kristalle; Schmp. 140–141° (Chloroform). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]$ DMSO, 80 MHz):  $\delta$  (ppm) = 2.93 (dd,  $J = 3$  und  $-15.5$  Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.55 (dd,  $J = 5.5$  und  $-15.5$  Hz, 1H, H-3 *cis*), 5.00 (dd,  $J = 3$  und 5.5 Hz, 1H, H-4), 6.95–7.75 (m, 10 H, N-CH-OR und Aromaten-H), 8.30–8.58 (m, 4H, Aromaten-H). –  $\text{C}_{22}\text{H}_{17}\text{N}_3\text{O}_5$  (403.4) Ber. C 65.5 H 4.25 N 10.4 Gef. C 65.4 H 4.32 N 10.3.

( $4R^*$ )-1-[( $R^*, S^*$ )-(Trichlormethyl)(4-nitrobenzoyloxy)methyl]-4-phenyl-2-azetidinon (**10h**) (Isomerenmischung): Aus 1.47 g (10 mmol) **1a**, 1.77 g (12 mmol) Chloral und 2.24 g (12 mmol) 4-Nitrobenzoylchlorid; Ausb. 2.9 g (66 %) weiße Kristalle; Schmp. 152–153° (Isopropanol); Isomerenverhältnis  $\alpha S^* : \alpha R^* = 1 : 1$ . – IR: 3120, 3100, 3070, 3050, 2960 (CH), 1780 (CO Lactam), 1750 (CO Ester), 1615 (Aromaten), 1545  $\text{cm}^{-1}$  ( $\text{NO}_2$ ).  $^1\text{H-NMR}$  (80 MHz):  $\delta$  (ppm) = 3.03 (dd,  $J =$

2.7 und -15.5 Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.04 (dd, J = 3.2 und -15.5 Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.54 (dd, J = 5.7 und -15.5 Hz, 1H, H-3 *cis*), 3.60 (dd, J = 5.9 und -15.5 Hz, 1H, H-3 *cis*), 4.84 (dd, J = 3.2 und 5.9 Hz, 1H, H-4), 5.24 (dd, J = 2.7 und 5.7 Hz, 1H, H-4), 6.53 (s, 1H, N-CH-OR), 6.99 (s, 1H, N-CH-OR), 7.00-7.55 (m, 10 H, Aromaten-H), 7.58-8.26 (m, 4H, Aromaten-H), 8.32 (s, 4H, Aromaten-H). - Die unterstrichenen Werte sind dem Isomer (4*R*\*, $\alpha$ S\*) zuzuordnen. C<sub>18</sub>H<sub>13</sub>Cl<sub>3</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (443.7) Ber. C 48.7 H 2.95 Cl 24.0 N 6.3 Gef. C 49.0 H 3.08 Cl 23.7 N 6.4.

(4*R*\*, $\alpha$ S\*)-1-[(2-Nitrobenzolsulfonyloxy)(2-pyridyl)methyl]-4-phenyl-2-azetidinon (**10i**): Aus 1.47 g (10 mmol) **1a**, 1.29 g (12 mmol) Pyridin-2-aldehyd und 2.28 g (12 mmol) 2-Nitrobenzolsulfensäurechlorid; Ausb. 1.8 g (43 %) gelbe Kristalle; Schmp. 101-102° (Isopropanol). - IR: 3100, 3070, 3010, 2940 (CH), 1770 (CO Lactam), 1595 (Aromaten), 1505, 1310 cm<sup>-1</sup> (NO<sub>2</sub>). - <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz):  $\delta$  (ppm) = 2.88 (dd, J = 3 und -15.5 Hz, 1H, H-3 *trans*), 3.54 (dd, J = 5.5 und -15.5 Hz, 1H, H-3 *cis*), 4.98 (dd, J = 3 und 5.5 Hz, 1H, H-4), 6.18 (s, 1H, N-CH-OR), 6.83-8.49 (m, 13 H, Aromaten-H). C<sub>21</sub>H<sub>17</sub>N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>S (407.5) Ber. C 61.9 H 4.21 N 10.3 S 7.9 Gef. C 61.6 H 4.15 N 10.5 S 7.7.

### Literatur

- 1 G. Albers-Schönberg, K. Hoogsteen und R. W. Ratcliffe, J. Am. Chem. Soc. *100*, 6491 (1978).
- 2 A. B. Hamlet und T. Durst, Can. J. Chem. *61*, 411 (1983).
- 3 z. B. (a) M. Ihara, Y. Haga, M. Yonekura, T. Ohsawa, K. Fukumoto und T. Kametani, J. Am. Chem. Soc. *105*, 7345 (1983); (b) C. J. Ashcroft, J. Brennen, C. E. Newall und S. M. Roberts, Tetrahedron Lett. *25*, 877 (1984).
- 4 T. Kametani, Heterocycles, *17*, 463 (1982).
- 5 H.-J. Bergmann, R. Mayrhofer und H.-H. Otto, Arch. Pharm. (Weinheim), Ph 38.
- 6 T. Durst, R. van den Elzen und R. Legault, Can. J. Chem. *52*, 3206 (1974).
- 7 M. Shibuya, M. Kuretani und S. Kubota, Tetrahedron *38*, 2659 (1982).
- 8 A. S. Kende und J. C. Hodges, Synth. Commun. *12*, 1 (1982).
- 9 R. T. Morrison und R. N. Boyd, Lehrbuch der Organischen Chemie, S. 1118, Verlag Chemie, Weinheim 1974.
- 10 L. M. Jackman und S. Sternhell, Application of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Organic Chemistry, S. 201, Pergamon Press, Oxford 1969.
- 11 C. J. Pouchert und J. R. Campbell, The Aldrich Library of NMR-Spectra, Vol. VII, 35 C,D, Aldrich Chem. Comp., Wisconsin 1974.
- 12 T. Clerc und A. Pretsch, Kernresonanzspektroskopie Teil I, S. 13, Akad. Verlagsges., Frankfurt 1973.

[Ph 39]