56. Anwendung der α-Alkinon-Cyclisierung: Totalsynthese von (±)-Alben

von **Giuseppe G. G. Manzardo**[1]), **Martin Karpf** und **André S. Dreiding**

Organisch-Chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstr. 190, CH-8057 Zürich

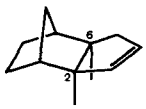
(11.I.83)

Application of the α-Alkynone Cyclization: Total Synthesis of (±)-Albene

Summary

A synthesis of the racemic form of the natural tricyclic hydrocarbon albene (**1**) from the *Diels-Alder* adduct **2** of tiglyl chloride and cyclopentadiene is described (24% yield). The key step **5**→**6** involves a thermal α-alkynone cyclization *(Scheme 3)*, which is able to establish a new quarternary C-atom at an unactivated position with a high degree of regiospecificity.

1. Einleitung. – Der carbotricyclische Naturstoff (–)-Alben ((–)-**1**) wurde 1962 erstmals aus den Wurzelstöcken von *Petasites albus* (L.) GAERTN. isoliert [1] und später auch in weiteren *Petasites*-Arten [2] sowie in *Adenostyles alliariae* (GOUAN) KERN. [3] vorgefunden. Trotz der relativen Einfachheit konnte die Struktur dieses Trisnor-sesquiterpens **1** nur mühsam hergeleitet werden [4–7]: Die relative Konfiguration an C(2) und C(6) ergab sich erst 1978, als *Kreiser et al.* [6] [7] die synthetischen Arbeiten von *Lansbury & Boden* [5] richtig interpretierten. Betreffend die absolute Konfiguration bestehen allerdings noch Zweifel [8]. Neben den erwähnten synthetischen Arbeiten [5–7] sind Totalsynthesen von (±)-**1** von *Baldwin & Barden* [9] und von *Trost & Renaut* [10] bekannt.

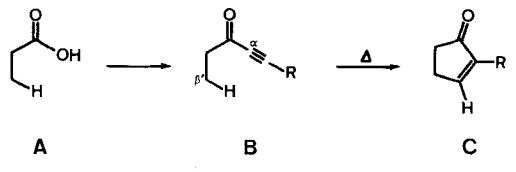


1

Für den Aufbau des Kohlenstoffgerüstes von Alben (**1**) bot sich die α-Alkinon-Cyclisierung [11] an, eine thermische Umwandlung von α-acetylenischen Ketonen (**B**) zu 2-Cyclopentenonen (**C**). Da diese Cyclisierung zu einem nicht-aktivierten C-Atom (in β'-Stellung) hin stattfindet und da das Alkinon **B** aus der Carbonsäure **A** zugänglich ist, benötigt sie als Vorläuferfunktionalität nur eine Carboxyl-

[1]) Teil der geplanten Dissertation von *G. G. G. M.*, Universität Zürich.

Schema 1



A B C

R = H, CH_3, $Si(CH_3)_3$

gruppe. Diese Sequenz von Reaktionen *(Schema 1)* wurde bereits für den Aufbau der Kohlenstoffgerüste von Modhephen [12] und $\Delta^{9(12)}$-Capnellen [13] verwendet.

Der Schlüsselschritt unseres Syntheseplans, die α-Alkinon-Cyclisierung, verwendet die bereits in anderen Arbeiten [12] [14] beobachtete Spezifität zur bevorzugten Ausbildung quartärer[2]) Kohlenstoffzentren (für eine Zusammenfassung weiterer Methoden siehe [15]).

2. Synthese und Thermolyse des α-Alkinons 5. – Die als Ausgangsmaterial für unsere Synthese verwendete Carbonsäure **2** ist aus Cyclopentadien und Tiglylchlorid auf dem *Diels-Alder*-Weg mit bevorzugter *exo*-Spezifität und leicht in isomerenreiner Form zu erhalten (s. [16]). Aus **2** wurde das α-Alkinon **5** entsprechend der in [12] beschriebenen allgemeinen Methode über das Säurechlorid **3** und das Trimethylsilylalkinon **4** in einer Gesamtausbeute von 88% über alle drei Stufen hergestellt *(Schema 2)*.

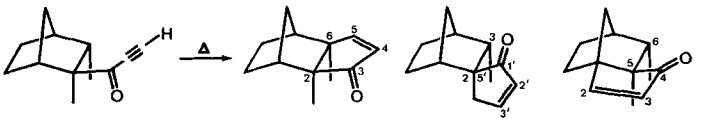
Schema 2

2 X = OH **4** R = $Si(CH_3)_3$

3 X = Cl **5** R = H

Die Thermolyse des α-Alkinons **5** bei 580° unter vermindertem Druck im N_2-Strom [17] lieferte ein Gemisch von Ketonen das nach gas-chromatographischer Analyse hauptsächlich **6** und daneben noch wenig **7** und **8** (Verhältnis 91:6:3) enthielt *(Schema 3)*.

Schema 3



5 **6** **7** **8**

Präparative HPLC. erlaubte die Trennung der drei Komponenten, von denen das Hauptprodukt **6** (45%) durch Vergleich seiner Eigenschaften mit den in [9] beschriebenen Daten identifiziert wurde. Die UV.-, IR.- und NMR.-Spektren weisen

[2]) Die Redaktion empfiehlt für vierfach substituierte C- und N-Atome den Ausdruck «quaternär» (= 4fach(substituiert)) zu verwenden und nicht «quartär» (= zum Vierten gehörend, was hier nicht zutrifft). Hier ist der Ausdruck «quartär» stehen geblieben, weil die Autoren es verlangt haben. In der chemischen Literatur sind (leider) beide Ausdrücke gebräuchlich.

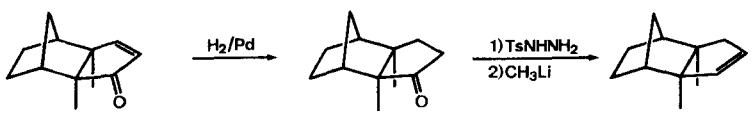
auch in den beiden Nebenprodukten **7** (0,5%) und **8** (0,2%) auf 2-Cyclopentenon-Teilstrukturen hin. Ihre Strukturzuordnung basiert auf der Multiplizität der Olefin-H-Signale und der Anzahl und Multiplizität der Methyl-H-Signale in den ^{1}H-NMR.-Spektren und erfolgt in Übereinstimmung mit unserer bisherigen Erfahrung [14], dass die thermische α-Alkinon-Cyclisierung ohne Gerüstumlagerung verläuft und dass dabei die relativen Konfigurationen der übrigen Chiralitätszentren in **5** beim Übergang zu den Produkten unverändert bleiben.

Um die Spezifitäten dieser α-Alkinon-Cyclisierung mit den bisher gefundenen [14] vergleichen zu können, haben wir die isolierten Produkte **6**, **7** und **8** nochmals den Bedingungen ihrer Entstehung unterworfen, denn die im Vergleich zu anderen α-Alkinon-Cyclisierungen etwas kleinere Ausbeute könnte auf eine thermische Instabilität dieser Produkte hinweisen. Alle drei Produkte wurden aber in 70–80proz. Ausbeuten zurückgewonnen, so dass das Verhältnis der Cyclisierungsprodukte **6**, **7** und **8** (91:6:3) als ungefähres Mass für die Insertionstendenzen angenommen werden darf.

Unsere bisherigen Untersuchungen über die Spezifität der α-Alkinon-Cyclisierung [14] zeigen, dass die jeweils zu Fünfringen führende Cyclisierung von zwei Faktoren geleitet ist: *a)* Die für die Insertion zur Verfügung stehende H,C(β')-Bindung muss eine möglichst synplanare Anordnung zur Propioloylseitenkette einnehmen können; *b)* Die Insertion findet bevorzugt zum höher substituierten C-Atom statt. Bei der Ausbildung des Alben-Kohlenstoffgerüstes (**6**) sind beide Faktoren optimal, bei derjenigen von **7** ist nur Faktor *a* optimal. Das Verhältnis **6**/**7** entspricht also dem früher gefundenen [14] Verhältnis der Insertion in eine tertiäre und eine primäre H,C-Bindung. Dass nur sehr wenig (3%) Produkt **8** durch eine Insertion an C(1) von **5** gebildet wurde, obwohl Faktor *b* optimal ist, ist wohl dem nicht optimalen Faktor *a* zuzuschreiben (nach Stereomodellen ist der Torsionswinkel H–C(1)–C(2)–C(=O) in **5** etwa 60°).

3. Umwandlung von *6* in (±)-Alben. – Zur Umwandlung von **6** in (±)-**1** wählten wir den Weg über die katalytische Hydrierung der C,C-Doppelbindung in **6** zum gesättigten Keton **9**, gefolgt von einer *Shapiro*-Modifikation [18] der *Bamford-Stevens*-Olefinierung [19] des Tosylhydrazons von **9** *(Schema 4)*. Das in 61% Ausbeute aus **6** erhaltene (±)-Alben **1** zeigte dieselben spektroskopischen Eigenschaften, die in [9] für racemisches (±)-**1** und in [7] für optisch aktives (–)-**1** angegeben worden sind. (±)-Alben ist somit in 24% Ausbeute aus dem *Diels-Alder*-Addukt **2** erhältlich.

Schema 4



6 **9** **1**

Diese Arbeit wurde vom *Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung* unterstützt. Wir danken auch der Firma *Sandoz AG*, Basel, für grosszügige Forschungsbeiträge.

Experimenteller Teil

1. *Allgemeines.* Vgl. [12]. Zusätzlich oder abweichend davon gilt: Nach einer Thermolyse wurde das Thermolysat jeweils in Äther aufgenommen, über die 5fache Menge Kieselgel filtriert und das Filtrat zur Bestimmung der Rohausbeute i.RV. bei 14 Torr eingedampft; Präparative HPLC.: *Zorbax SIL* (25 cm × 21,2 mm, Korngrösse 5–6 µm) und *870 Pump Module* der Firma *Du Pont Instruments; Waters Associates Differential-Refraktometer R 403;* Fluss: 20 ml/Min.; Angaben über getrennte Komponenten erfolgen in der Reihenfolge ihrer Eluierung; Analytische Gas-Chromatographie (anal. GC.): *Hewlett-Packard Modell 5880A* ausgerüstet mit *WCOT* 12 m × 0,3 mm, OV-1 und FI-Detektor; Trägergas H_2; Angaben über Komponenten und deren Anteil am Gesamtintegral erfolgen in der Reihenfolge aufsteigender Retentionszeiten.

2. *Herstellung von (1R*,2S*,3S*,4S*)-2,3-Dimethylbicyclo[2.2.1]heptan-2-carbonsäurechlorid* (**3**). Ein Gemisch von 2,52 g (15,0 mmol) (1*R**,2*S**,3*S**,4*S**)-2,3-Dimethylbicyclo[2.2.1]carbonsäure (**2**) (hergestellt nach [16]) und 3,6 ml (*ca.* 50 mmol) $SOCl_2$ wurde 2 Std. unter Rückfluss erhitzt und der Überschuss an $SOCl_2$ bei Normaldruck abdestilliert. Kugelrohrdestillation des gelblichen Rückstandes lieferte bei 150°/14 Torr 2,71 g (97%) **3** als farbloses Öl. – IR. ($CHCl_3$): 2960*s*, 2880*m*, 1780*s* (C=O), 1710*m*, 1470*m*, 1110*m*, 920*s*, 900*s*. – ^{1}H-NMR. (80 MHz, $CDCl_3$): 2,7–2,0 (*m*, 3 H); 1,8–1,3 (*m*, 6 H); 1,22 (*s*, 3 H, H_3C–C(2)); 0,96 (*d*, *J* = 7,2, 3 H, H_3C–C(3)). – MS. (70 eV): 123 (13, $M^+ - COCl$), 122 (17), 107 (13), 94 (85), 79 (100), 67 (18), 53 (15), 39 (33).

$C_{10}H_{15}ClO$ (186,68) Ber. C 64,34 H 8,10 Cl 18,99% Gef. C 63,99 H 8,27 Cl 18,80%

3. *Herstellung von [(1R*,2S*,3S*,4S*)-2,3-Dimethylbicyclo[2.2.1]-2-heptyl]-trimethylsilyläthinylketon* (**4**). Behandlung von 1,67 g (8,9 mmol) **3** mit 1,53 g (9,0 mmol) Bis(trimethylsilyl)acetylen und 1,25 g (9,4 mmol) $AlCl_3$ nach [11] ergab nach Eindampfen und Kugelrohrdestillation des dunkelbraunen Rückstandes bei 170°/14 Torr 2,05 g (93%) **4** als gelbliches Öl. – IR. ($CHCl_3$): 2960*s*, 2880*m*, 2150*w* (C≡C), 1660*s* (C=O), 1470*m*, 1250*s*, 1085*m*, 1055*s*, 1035*m*, 1020*s*, 860*s*, 850*s*. – ^{1}H-NMR. (80 MHz, $CDCl_3$): 2,6–1,9 (*m*, 3 H); 1,6–1,1 (*m*, 6 H); 1,08 (*s*, 3 H, H_3C–C(2)); 0,91 (*d*, *J* = 7,2, 3 H, H_3C–C(3)); 0,24 (*s*, 9 H, $(H_3C)_3Si$). – MS. (70 eV): 123 (100, $M^+ - C_6H_9OSi$), 81 (39), 67 (30).

$C_{15}H_{24}OSi$ (248,44) Ber. C 72,52 H 9,74% Gef. C 72,25 H 9,91%

4. *Herstellung von Äthinyl-[(1R*,2S*,3S*,4S*)-2,3-dimethylbicyclo[2.2.1]-2-heptyl]-keton* (**5**). Behandlung von 3,10 g (12,5 mmol) **4** mit wässr. $Na_2B_4O_7$-Lösung nach [12] ergab nach Eindampfen und Kugelrohrdestillation des gelblichen Rückstandes bei 150°/14 Torr 2,16 g (98%) **5** als leicht gelbliches Öl. – UV. (Äthanol): 211 (4600); 218 *S* (3500). – IR. ($CHCl_3$): 3300*s* (H–C≡), 2960*s*, 2880*s*, 2090*s* (C≡C), 1670*s* (C=O), 1465*m*, 1440*m*, 1380*m*, 1080*m*, 1045*m*, 1020*s*. – ^{1}H-NMR. (80 MHz, $CDCl_3$): 3,17 (*s*, 1 H, H–C≡); 2,7–2,3 (*m*, 2 H); 2,2–2,0 (*m*, 1 H); 1,7–1,2 (*m*, 6 H); 1,10 (*s*, 3 H, H_3C–C(2)); 0,91 (*d*, *J* = 7,2, 3 H, H_3C–C(3)). – MS. (70 eV): 123 (100, $M^+ - C_3HO$), 81 (51), 67 (42), 55 (14), 41 (21).

$C_{12}H_{16}O$ (176,26) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,77 H 9,30%

5. *Thermolyse von* **5**. Die Thermolyse von 1053 mg (6,0 mmol) **5** in der in [17] beschriebenen Apparatur (N_2-Strom: 12 ml/Min.) bei 580°/14 Torr[3]) lieferte innert 3 Std. 682 mg (65 Gew.-%) gelbliches Öl, das nach anal. GC. aus einem Gemisch von *(1R*,5R*,6S*,7S*)-5,6-Dimethyltricyclo[5.2.1.0^{1,5}]-2-decen-4-on* (**8**), *(1R*,2S*,6S*,7S*)-2,6-Dimethyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]-4-decen-3-on* (**6**)[4]) und *(1R*,2S*,3S*,4S*)-3-Methyl-bicyclo[2.2.1]heptan-2-spiro-5'-cyclopent-2-en-1-on* (**7**) im Verhältnis von 3:91:6 bestand. Die Trennung dieses Gemisches durch präp. HPLC. (Hexan/Essigester 19:1) ergab 5 mg (0,5%) **7** als farbloses Öl, 2 mg (0,2%) **8** (nach anal. GC. 10% **7** enthaltend) und 475 mg (45%) **6**, die beiden letzteren als weisse Festkörper.

Daten von **6**. Smp. (geschlossene Kapillare): 130–131,5° ([4]: 125–135°; [9]: Öl). – UV. (Äthanol): 224 (8100) ([4]: 227 (8100), ohne Lösungsmittelangabe). – ^{13}C-NMR. (20 MHz, $CDCl_3$): 214,3 (*s*, C(3)); 169,5 (*d*, C(5)); 132,8 (*d*, C(4)); 53,7 und 52,4 (2 *s*, C(2) und C(6)); 43,9 und 42,9 (2 *d*, C(1)

---

[3]) Tiefste Temperatur für volle Konversion bei dieser Flussgeschwindigkeit und diesem Druck.

[4]) Für die Berichtigung der in [4] angegebenen relativen Konfigurationen von **6** und **9** siehe [6] [7].

und C(7)); 32,8, 22,2 und 21,4 (3 *t*, C(8), C(9) und C(10)); 15,5 und 13,2 (2 *qa*, 2 CH_3). – Die IR.-, ^{1}H-NMR.- und MS.-Daten stimmten mit den in [9] angegebenen überein.

Daten von **7**. – UV. (Äthanol): 220 (8800). – IR. ($CHCl_3$): 2960*s*, 2880*m*, 1690*s* (C=O), 1595*m* (C=C), 1460*m*, 1345*m*, 1190*m*, 1135*m*, 970*m*. – ^{1}H-NMR. (80 MHz, $CDCl_3$): 7,60 (*d*×*t*, *J* = 5,8 und 2,9, 1 H, H–C(3')); 6,04 (*d*×*t*, *J* = 5,8 und 2,1, 1 H, H–C(2')); 2,7–2,0 (*m*, 6 H); 1,6–1,0 (*m*, 5 H); 0,83 (*d*, *J* = 6,9, 3 H, H_3C–C(3)). – ^{13}C-NMR. (20 MHz, $CDCl_3$): 216,0 (*s*, C(1')); 163,4 (*d*, C(3')); 134,1 (*d*, C(2')); 56,1 (*s*, C(5')); 47,7, 43,5 und 42,5 (3 *d*, C(1), C(3) und C(4)); 37,9, 36,6, 27,8 und 21,9 (4 *t*, C(4'), C(5), C(6) und C(7)); 14,3 (*qa*, CH_3–C(3)). – MS. (70 eV): 176 (2, M^+), 109 (100), 91 (21), 80 (35), 67 (11), 53 (11), 39 (29).

$C_{12}H_{16}O$ (176,26) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,68 H 9,06%

Daten von **8**. Smp. 88–90°. – UV. (Äthanol): 234 (6100). – IR. (KBr): 2950*s*, 2880*m*, 1700*s* (C=O), 1570*m* (C=C), 1470*m*, 1460*m*, 1445*m*, 1380*m*, 1350*m*, 1305*m*, 1130*m*, 1100*m*, 1060*m*, 1050*m*, 830*m*, 820*m*. – ^{1}H-NMR. (80 MHz, $CDCl_3$): 7,49 (*d*, *J* = 5,9, 1 H, H–C(2)); 5,85 (*d*, *J* = 5,9, 1 H, H–C(3)); 2,3–2,1 (*m*, 2 H); 1,9–1,5 (*m*, 6 H); 0,99 (*d*, *J* = 6,9, 3 H, H_3C–C(6)); 0,98 (*s*, 3 H, H_3C–C(5)); sowie separat sichtbare Signale von geringerer Intensität von **7** bei 7,60, 6,04, 2,7–2,3, 1,5–1,3, 0,83. – ^{13}C-NMR. (20 MHz, $CDCl_3$, nur wenig Substanz): 215,6 (C(4)); 162,1 (*d*, C(2)); 130,5 (*d*, C(3)); 63,4, 57,7, 51,9, 46,7 und 39,8 (2 *d*, C(6) und C(7)); 25,6, 22,3, 18,0 und 11,9 (2 *qa*, CH_3–C(5) und CH_3–C(6)); sowie die separat sichtbaren Signale von **7** (ausser dem von C=O). – MS. (70 eV): 176 (36, M^+), 161 (13), 147 (100), 133 (16), 119 (27), 109 (35), 91 (36), 79 (22), 67 (13), 55 (21), 41 (28), 39 (27).

$C_{12}H_{16}O$ (176,26) Ber. C 81,77 H 9,15% Gef. C 81,49 H 9,45%

Thermolyse von **6**. Die Thermolyse von 15 mg **6** bei 580°/14 Torr ergab 13 mg (87%) nach anal. GC. und ^{1}H-NMR. unverändertes **6**.

Thermolyse von **7**. Die Thermolyse von 16 mg **7** bei 580°/14 Torr ergab 14 mg (87%) nach anal. GC. und ^{1}H-NMR. unverändertes **7**.

Thermolyse von **8**. Die Thermolyse von 7 mg **8** (10% **7** enthaltend) bei 580°/14 Torr ergab 5 mg (71%) nach anal. GC. und ^{1}H-NMR. unverändertes **8** (10% **7** enthaltend).

6. *Herstellung von (1R*,2S*,6R*,7S*)-2,6-Dimethyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-3-on* (**9**)[4]. Eine Lösung von 400 mg (2,27 mmol) **6** in 20 ml Äthanol wurde in einer Niederdruck-Hydrierapparatur (System *Roche-Kühner, Typ NDH*) bei RT. über 100 mg 10proz. Pd/C bis zum Ende der H_2-Aufnahme (*ca.* 60 ml) gerührt. Filtration über *Celite* und Eindampfen lieferte 389 mg (96%) **9** als weissen Festkörper, Smp. (geschlossene Kapillare) 152–153° ([4]: 146–150°; [7]: Öl). – Die IR.-, ^{1}H-NMR.-, ^{13}C-NMR.- und MS.-Daten stimmten mit den in [7] für optisch aktives (–)-**9** angegebenen überein.

7. *Herstellung von (1R*,2S*,6R*,7S*)-2,6-Dimethyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]decan-3-on-tosylhydrazon* (**10**). Ein Gemisch von 250 mg (1,40 mmol) **9** und 248 mg (1,33 mmol) Tosylhydrazid in 0,4 ml Äthanol wurde mit einem Tropfen konz. Salzsäure versetzt und 2 Std. unter Rühren und unter Rückfluss erhitzt. Nach Abkühlen, wobei rohes **10** teilweise ausfiel, wurde das Gemisch eingedampft und der Rückstand nach Waschen mit Wasser aus 2,5 ml siedendem Methanol umkristallisiert; Ausbeute 374 mg (77%) **10** als weisse Nadeln, Smp. 138,5–140°. – UV. (Äthanol): 226 (12000). – IR. ($CHCl_3$): 3280*w*, 3220*w*, 2960*s*, 2880*m*, 1600*w*, 1465*m*, 1380*s*, 1340*s*, 1170*s*, 1090*m*, 1010*m*. – ^{1}H-NMR. (80 MHz, $CDCl_3$): 7,9–7,7 und 7,4–7,1 (2 *m*, je 2 H, 4 arom. H); 7,0 (br. *s*, 1 H, austauschbar mit D_2O, HN); 2,41 (*s*, 3 H, H_3C-Aromat); 2,3–2,0 (*m*, 3 H); 1,9–0,9 (*m*, 9 H); 0,88 und 0,84 (2 *s*, je 3 H, H_3C–C(2) und H_3C–C(6)). – MS. (70 eV): 346 (3, M^+), 191 (100), 133 (35), 105 (32), 91 (92), 79 (50), 67 (32), 41 (37).

$C_{19}H_{26}N_2O_2S$ (346,50) Ber. C 65,86 H 7,56 N 8,08% Gef. C 65,97 H 7,77 N 8,20%

8. *Herstellung von (1R*,2R*,6R*,7S*)-2,6-Dimethyltricyclo[5.2.1.0^{2,6}]dec-3-en ((±)-*Alben *(±)-***1**). Zu einer Lösung von 60 mg (0,17 mmol) **10** in 2 ml Äther wurden bei RT. unter Argon und unter Rühren 0,3 ml (*ca.* 0,6 mmol) 2,1M CH_3Li in Äther getropft und 30 Min. gerührt. Nach Zugabe von 2 ml Wasser wurde die organische Phase abgetrennt, mit 2 ml Wasser gewaschen, über $MgSO_4$ getrocknet und i.RV. bei RT./350 Torr eingedampft. Sublimierung des Rückstandes im evakuierten und zugeschmolzenen Kugelrohr bei 140° ergab 23 mg (82%) (±)-**1** als farblosen Festkörper, Smp. (geschlossene Kapillare) 110–111° ([7]: 113–115°). – Die IR.-, ^{1}H-NMR.-, ^{13}C-NMR.- und MS.-Daten stimmten mit den in [9] und für optisch aktives (–)-**1** in [7] angegebenen überein.

LITERATURVERZEICHNIS

[1] *J. Hochmannová, L. Novotný & V. Herout,* Collect. Czech. Chem. Commun. *27*, 2711 (1962).
[2] *L. Novotný, J. Toman & V. Herout,* Phytochem. *7*, 1349 (1968) und dort zitierte Lit.
[3] *J. Harmatha, Z. Samek, L. Novotný, V. Herout & F. Šorm,* Collect. Czech. Chem. Commun. *34*, 1739 (1969).
[4] *K. Vokáč, Z. Samek, V. Herout & F. Šorm,* Tetrahedron Lett. *1972*, 1665.
[5] *P. T. Lansbury & R. M. Boden,* Tetrahedron Lett. *1973*, 5017.
[6] *W. Kreiser & L. Janitschke,* J. Chem. Soc., Chem. Commun. *1977*, 269; *W. Kreiser, L. Janitschke & L. Ernst,* Tetrahedron *34*, 131 (1978); *W. Kreiser & L. Janitschke,* Tetrahedron Lett. *1978*, 601; *W. Kreiser, L. Janitschke, W. Voss, L. Ernst & W. S. Sheldrick*, Chem. Ber. *112*, 397 (1979); siehe auch *L. Janitschke*, Diss. TU Braunschweig, 1978.
[7] *W. Kreiser & L. Janitschke*, Chem. Ber. *112*, 408 (1979).
[8] *T. Money*, in 'Terpenoids and Steroids', Vol. 9, Specialist Periodical Report, The Chemical Society, London 1979, S. 94; *J. S. Roberts, ibid.*, Vol. 10, 1981, S. 20.
[9] *J. E. Baldwin & T. C. Barden,* J. Org. Chem. *46*, 2442 (1981).
[10] *B. M. Trost & P. Renaut,* J. Am. Chem. Soc. *104*, 6668 (1982).
[11] *M. Karpf & A. S. Dreiding,* Helv. Chim. Acta *62*, 852 (1979).
[12] *M. Karpf & A. S. Dreiding*, Helv. Chim. Acta *64*, 1123 (1981).
[13] *J. Huguet, M. Karpf & A. S. Dreiding*, Helv. Chim. Acta *65*, 2413 (1982).
[14] *M. Karpf, J. Huguet & A. S. Dreiding*, Helv. Chim. Acta *65*, 13 (1982).
[15] *S. F. Martin,* Tetrahedron *36*, 419 (1980).
[16] *K. Alder, R. Hartmann & W. Roth,* Chem. Ber. *93*, 2271 (1960); *S. Beckmann & H. Geiger,* Chem. Ber. *92*, 2411 (1959).
[17] *M. Karpf & A. S. Dreiding*, Helv. Chim. Acta *60*, 3045 (1977).
[18] *R. H. Shapiro*, Org. React. *23*, 405 (1976).
[19] *W. R. Bamford & T. S. Stevens*, J. Chem. Soc. *1952*, 4735.