

- 4 P. Fresenius, *Arzneim. Forsch.* 1, 128 (1951).
- 5 E. Klug, *Z. Rechtsmed.* 71, 27 (1972).
- 6 A. Brandström, *Acta Chem. Scand.* 4, 1315 (1950).
- 7 Vgl. K. Winterfeld in: *Praktikum der organisch präparativen pharmazeutischen Chemie*, 6. Aufl., S. 229, Verlag Theodor Steinkopff, Dresden-Leipzig 1965.
- 8 Ed. Geistlich AG für Chemische Industrie (Erf. J.C. Somogyi, E. Hofstetter), *Swiss* 275620 (1. Sept. 1951); *C.A.* 47, 1745 (1953).
- 9 Farbwerke Hoechst AG, vorm. Meister Lucius & Brüning, (Erf. H. Herrmann, R. Böcker, W. Gmelin), *D. P.* 951366 (25. Okt. 1956); *C. A.* 53, 4305 (1959).
- 10 Farbwerke Hoechst, *DRP* 206637 (3. Okt. 1907); *C.* 1909 I, 806.
- 11 Shibahara Hideo (Erf. S. Aonuma, T. Hiramori), *Japan. Kokai* 76 16664 (10. Febr. 1976); *Appl.* 75/10969 (29. Jul. 1971), *Division of Japan, Kokai* 73 22461; *C. A.* 85, 192723 (1976).
- 12 A. S. Angeloni und M. Tramontini, *Ann. Chim., Rome* (b) 54, 754 (1964).
- 13 G. Rücker, R. Mrongovius und M. Neugebauer, *Eur. J. Med. Chem. Chim. Ther.*, in Vorbereitung.
- 14 G. Rücker und U. Molls, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 313, 237 (1980).
- 15 E.H. Kroecker und S.M. McElvin, *J. Am. Chem. Soc.* 56, 1171 (1934).
- 16 K. Bodendorf und G. Koralewski, *Arch. Pharm. (Weinheim)* 271, 101 (1933).
- 17 H. de Graef, J. Ledrut und G. Combès, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 61, 331 (1952).
- 18 Ed. Geistlich AG für chemische Industrie (Erf. J. C. Somogyi, E. Hofstetter), *Swiss* 285030 (16. Dez. 1952); *C. A.* 48, 184 (1953).
- 19 I. Ito, *J. Pharm. Soc. Jpn.* 76, 820 (1956); *C. A.* 51, 1148 (1957).

[Ph 506]

Arch. Pharm. (Weinheim) 315, 846–851 (1982)

Methylgruppen-Umlagerungen an Triterpenoiden, 2. Mitt.¹⁾

Aromatisierung des Ringes A

Carl Heinz Brieskorn* und Manfred Seifert²⁾

Institut für Pharmazie und Lebensmittelchemie der Universität Würzburg,
Am Hubland, D-8700 Würzburg
Eingegangen am 7. Oktober 1981

Aus Oleanolsäure-methylester (**1**) wird durch Umlagerung der 24- und 25-Methylgruppen und durch Aromatisierung 1,3-Dimethyl-24,25-dinoroleana-1,3,5(10),12-tetraen-28-säure-methylester (**10a**) erhalten.

Rearrangement of Methyl Groups in Triterpenoids, II¹⁾: Aromatization of Ring A

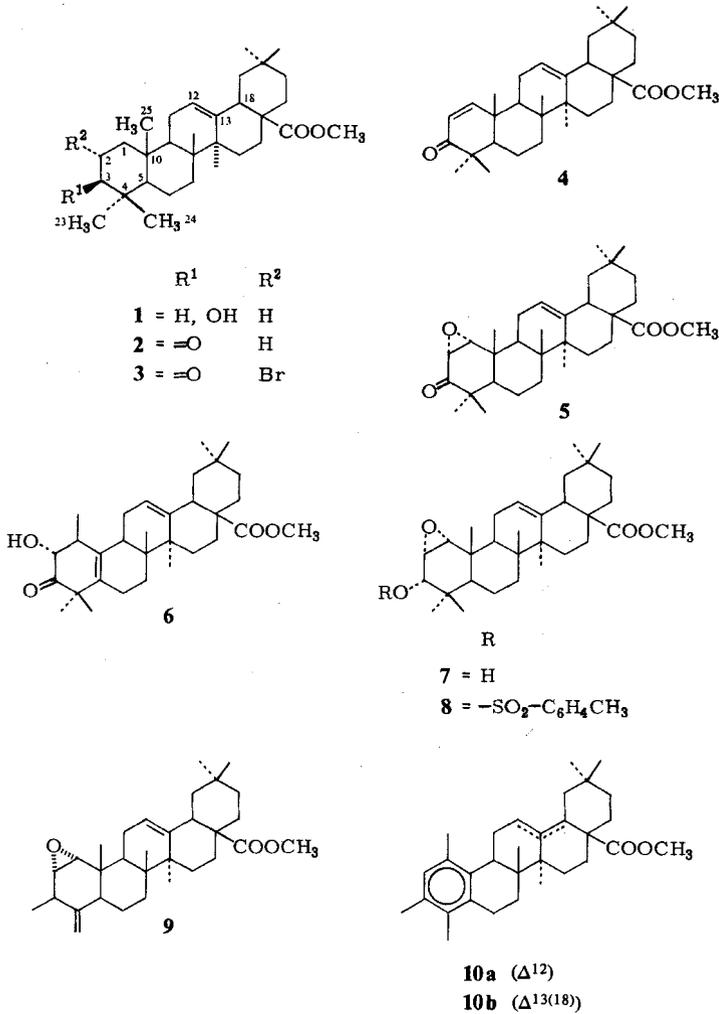
Methyl oleanolate (**1**) was transformed by shift of the 24- and 25-methyl groups and by aromatization into methyl 1,3-dimethyl-24,25-dinoroleana-1,3,5(10),12-tetraen-28-oate (**10a**).

Östradiol mit seinem benzoiden Ring A wirkt als weibliches, Testosteron mit seinem nichtaromatischen Ring A als männliches Sexualhormon. Die Synthese von Östradiol erfolgt aus Steroiden, deren Ring A nach verschiedenen Verfahren aromatisiert wird.

Triterpenoide sind den Steroiden im Aufbau sehr ähnlich. Ausgehend von Oleanolsäure beschrieben wir in einer 1. Mitt.¹⁾ einen Weg, auf dem durch Methylgruppen-Umlagerung die Aromatisierung des Ringes E gelang. Gegenstand der vorliegenden Veröffentlichung sind die daran anschließenden Versuche, eine Aromatisierung des Ringes A im Triterpengerüst herbeizuführen. Theoretischen Überlegungen folgend, mußten dafür die Umlagerungen der angulären 25-Methylgruppe von C-10 nach C-1 sowie einer der geminalen 23- oder 24-Methylgruppen von C-4 nach C-3 erreicht werden.

Als Ausgangsmaterial wurde 3 β -Hydroxyolean-12-en-28-säure-methylester (Oleanolsäure-methylester) (**1**) eingesetzt mit dem nächstliegenden Ziel, für die erforderlichen *Wagner-Meerwein*-Umlagerungen eine weitere Sauerstofffunktion neben der äquatorialen, β -ständigen 3-Hydroxylgruppe in den Ring A einzuführen. Mit *Jones*-Reagens oxidierten wir zunächst **1** zum 3-Oxoolean-12-en-28-säure-methylester (**2**)³⁾. Die Bromierung von **2** mit Brom/Essigsäure⁴⁾ verlief glatt und einheitlich zum 2 α -Brom-3-oxoolean-12-en-28-säure-methylester (**3**). **3** wurde anschließend mit Calciumcarbonat/Dimethylformamid⁵⁾ zum 3-Oxoolean-1,12-dien-28-säure-methylester (**4**) dehydrobromiert. Die Konstitution von **4** konnte durch die Lage der Keton-Carbonylbande im IR-Spektrum bei 1670 cm⁻¹ und durch ein AB-System bei $\delta = 7.12$ und 5.58 ppm im ¹H-NMR-Spektrum gesichert werden. **4** oxidierten wir mit Hydrogenperoxid in alkalischem Medium⁶⁾ zum 1 α , 2 α -Epoxy-3-oxoolean-12-en-28-säure-methylester (**5**). **5** sollte die für Umlagerungen vorgesehene Zwischenverbindung sein. Mit katalytischen Mengen Bortrifluorid in Benzol⁷⁾ konnte in **5** die anguläre 25-Methylgruppe von C-10 nach C-1 verlagert werden, wobei 2 α -Hydroxy-1 β -methyl-3-oxo-25-norolean-5(10),12-dien-28-säure-methylester (**6**) entstand. Es mißlangen jedoch alle Versuche, durch Dehydratisieren von **6** ein definiertes Reaktionsprodukt zu erhalten.

Wir prüften daher, ob es nicht günstiger ist, zunächst eine der geminalen Methylgruppen an C-4 umzulagern. Mit Natriumborhydrid⁸⁾ wurde **5** einheitlich zum 1 α , 2 α -Epoxy-3 α -hydroxyolean-12-en-28-säure-methylester (**7**) reduziert. **7** ließ sich mit p-Toluolsulfonylchlorid/Pyridin⁹⁾ zum 1 α , 2 α -Epoxy-3 α -(p-tolylsulfonyloxy)olean-12-en-28-säure-methylester (**8**) umsetzen. Beim Erhitzen von **8** mit basischem Aluminiumoxid lagert die 24-Methylgruppe nach C-3 um. Die Konstitution des isolierten 1 α , 2 α -Epoxy-3 β -methyl-24-norolean-4(23),12-dien-28-säure-methylesters (**9**) wird insbesondere durch die Singulets bei $\delta = 4.77$ und 4.56 ppm im ¹H-NMR-Spektrum sowie die IR-Absorptionen bei 3090, 1645 und 890 cm⁻¹ bewiesen. Ein Zusatz katalytischer Mengen p-Toluolsulfonsäure bzw. Bortrifluorid zu Lösungen von **9** in Essigsäure bzw. Benzol bewirkte neben einer spontanen Dehydratisierung und Methylgruppenumlagerung von C-10 nach C-1 auch die Isomerisierung der $\Delta^{4(23)}$ -Doppelbindung. Trotz der chromatographisch nicht völlig zu erzielenden Reinheit des Reaktionsproduktes **10** ließ sich NMR-spektroskopisch die Konstitution einer im Ring A aromatisierten Verbindung feststellen. Den unmittelbaren Beweis lieferten die Singulets eines aromatischen Protons bei $\delta = 6.90$ sowie drei aromatischer Methylgruppen bei $\delta = 2.32$, 2.25 und 2.15 ppm.



Bei der Umsetzung mit *p*-Toluolsulfonsäure findet offensichtlich auch eine teilweise Isomerisierung der Δ¹²-Doppelbindung statt, was sich durch die verringerte Intensität des 12-H-Multipletts bei δ = 5.50 und durch die Doppelsignale bei δ = 6.90 und 6.85 (Gesamtintensität 1H) sowie bei δ = 2.32 und 2.28 ppm (Gesamtintensität 3H) bemerkbar macht. Von **10** dürften demnach zwei durch die Lage der Doppelbindung in den Ringen C/D sich unterscheidende Verbindungen vorliegen: **10a** = 1,3-Dimethyl-24,25-dinoroleana-1,3,5(10),12-tetraen-28-säure-methylester und **10b** = 1,3-Dimethyl-24,25-dinoroleana-1,3,5(10), 13(18)-tetraen-28-säure-methylester. Die auf chromatographischem Weg nicht trennbaren Verbindungen **10a/b** absorbierten im UV-Spektrum bei 268 nm. Das IR-Spektrum ist wegen des hohen Substitutionsgrades am aromatischen

Ring A nur durch eine ausgeprägte =C-H-“out of plane“-Schwingung bei 790 cm^{-1} gekennzeichnet.

Die Gesamtausbeute von **10a/b** über alle Stufen betrug weniger als 1 %. Das Gemisch war von lackartiger Konsistenz. Nach längerem Aufbewahren machte sich auch bei Licht- und Luftabschluß eine leichte Gelbfärbung und eine im DC erkennbare langsame Polymerisation bemerkbar.

Experimenteller Teil

Allg. Angaben vgl. ¹⁾.

3 β -Hydroxyolean-12-en-28-säure-methylester (1)

Nach Isolierung der *3 β -Hydroxyolean-12-en-28-säure* (Oleanolsäure) aus Gewürznelken wird in üblicher Weise mit Diazomethan methyliert. Aus Methanol kristallisieren farblose Nadeln von **1**, Schmp. $200\text{--}201^\circ$ (Lit.³⁾ $200\text{--}201^\circ$).

3-Oxoolean-12-en-28-säure-methylester (2)

2.0 g (4.25 mmol) **1** in 200 ml Aceton/Ether (8:2) werden bei 10° mit 2.0 ml Jones-Reagens (2.67 g CrO_3 , 2.3 ml H_2SO_4 ad 10 ml H_2O) oxidiert. Nach 5 min wird mit Wasser ausgefällt, der Niederschlag gewaschen und getrocknet. Nach SC (30 g SiO_2 , Petrolether/Ether 7+3) kristallisieren aus Ether 1.9 g (96 %) **2** in langen, farblosen Nadeln, Schmp. $184\text{--}185^\circ$ (Lit.³⁾ $184\text{--}185^\circ$). IR (KBr): 1720 cm^{-1} (C=O, Ester), 1700 cm^{-1} (C=O, Keton). – $^1\text{H-NMR-60-MHz}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 5.30 (m, 1H, 12-H), 3.60 (s, 3H, OCH_3), 2.45 (mc, 2H, 2-H₂), 1.12, 1.08, 1.02(2), 0.91 (2), 0.78 (7 CH_3). – MS (70 eV): m/e = 468 (39 %, M^+), 409 (13 %), 408 (15 %), 262 (57 %), 249 (21 %), 205 (13 %), 203 (100 %), 189 (28 %), 133 (16 %). $\text{C}_{31}\text{H}_{48}\text{O}_3$ (468.7) Ber. C 79.4 H 10.32, Gef. C 79.5 H 10.28.

2 α -Brom-3-oxoolean-12-en-28-säure-methylester (3)

2.0 g (4.27 mmol) **2** in 20.0 ml Essigsäure werden während 30 min tropfenweise mit 25 ml 3proz. Brom/Essigsäure⁴⁾ versetzt. Nach weiteren 30 min bei Raumtemp. wird der Reaktionsansatz in Eiswasser eingegossen, der Niederschlag säurefrei gewaschen und getrocknet. 1.1 g (47 %) **3** fallen als amorphes Pulver an.

IR (KBr): 1720 cm^{-1} (C=O, Ester, Keton). – $^1\text{H-NMR-60-MHz}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 5.30–4.88 (m, 2H, 2-, 12-H), 3.60 (s, 3H, OCH_3), 1.20 (2), 1.10 (2), 0.92 (2), 0.78 (7 CH_3). – MS (70 eV): m/e = 548/546 (8/8 %, M^+), 466 (100 %), 451 (22 %), 407 (34 %), 406 (20 %), 262 (65 %), 249 (29 %), 133 (19 %). $\text{C}_{31}\text{H}_{47}\text{O}_3\text{Br}$ (548.7) Ber. C 68.0 H 8.65 Gef. C 67.9 H 8.64.

3-Oxooleana-1,12-dien-28-säure-methylester (4)

2.0 g (3.65 mmol) **3** in 20 ml Dimethylformamid werden mit 3.0 g (30.0 mmol) Calciumcarbonat 1 h unter Stickstoff rückfließend erhitzt. nach 1 h trennt man vom Calciumcarbonat ab, fällt durch Wasserzugabe aus und filtriert ab. Nach SC (30 g SiO_2 , Petrolether/Ether 8 + 2) kristallisieren 1.2 g (70 %) **4** in farblosen Nadeln, Schmp. $166\text{--}168^\circ$ (Lit.³⁾ $166\text{--}167^\circ$). UV (CHCl_3): λ_{max} (lge) = 228 nm (4.05). – IR (KBr): 3020 (=C-H), 1725 (C=O, Ester), 1670 (C=O, Keton), 1620 (C=C), 825 cm^{-1} (=C-H). – $^1\text{H-NMR-60-MHz}$ (CDCl_3): δ (ppm) = 7.12 (d, J = 9.8 Hz, 1H, 1-H), 5.58 (d, J = 9.8 Hz, 1H, 2-H), 5.35 (m, 1H, 12-H), 3.66 (s, 3H, OCH_3), 1.15 (3), 1.10, 0.94, 0.90, 0.82 (7 CH_3). – MS (70 eV): m/e = 466 (26 %, M^+), 407 (15 %), 406 (12 %), 262 (31 %), 203 (100 %), 189 (39 %), 133 (24 %). $\text{C}_{31}\text{H}_{46}\text{O}_3$ (466.7) Ber. C 79.8 H 9.93 Gef. C 79.0 H 9.56.

1 α ,2 α -Epoxy-3-oxoolean-12-en-28-säure-methylester (5)

1.0 g (2.14 mmol) **4** in 20 ml Methanol/Dioxan (1 + 1) wird mit 0.1 g (1.78 mmol) Kaliumhydroxid und tropfenweise mit 1.2 ml (12.3 mmol) 35-proz. Hydrogenperoxid versetzt. Nach 4–6 h (DC-Kontrolle) läßt man das Lösungsmittel abdunsten und nimmt den Rückstand in Ether auf. Die etherische Lösung wird mit Wasser gewaschen, getrocknet, der Ether anschließend i. Vak. abgezogen. Aus Petrol-ether/Ether kristallisieren 0.9 g (87 %) **5** in kleinen, farblosen Nadeln vom Schmp. 212–214° (Lit.³) 214–216°. IR (KBr): 1720 (C=O, Ester), 1700 (C=O, Keton), 880 cm⁻¹ (C-O-C). – 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 5,28 (m, 1H, 12-H), 3,58 (s, 3H, OCH₃), 3,37 (q, J = 4.5 Hz; 2H, 1-, 2-H), 2,10 (m, 2H, 11-H₂), 1,19, 1,09, 0,98, 0,95 (2), 0,90, 0,79 (7 CH₃). – MS (70 eV): m/e = 482 (7 %, M⁺), 262 (37 %), 249 (10 %), 203 (100 %), 189 (45 %), 133 (35 %). C₃₁H₄₆O₄ (482.7) Ber. C 77.1 H 9.60 Gef. C 76.9 H 9.47.

2 α -Hydroxy-1 β -methyl-3-oxo-25-noroleana-5(10),12-dien-28-säure-methylester (6)

1.0 g (2.07 mmol) **5** in 30 ml Benzol wird mit 10 ml frisch destilliertem Bortrifluorid versetzt. Nach 1 h bei Raumtemp. schüttelt man mit Wasser aus, trennt die Benzolphase ab und arbeitet in üblicher Weise auf. Aus einem Stoffgemisch trennt man durch SC (30 g SiO₂, Petrolether/Ether 7 + 3), 0.45 g (45 %) **6** (RF-Wert 0.33) ab. Aus Aceton kristallisieren farblose Nadeln vom Schmp. 157–160°. IR (KBr): 3500 br (OH), 1720 cm⁻¹ (C=O, Ester, Keton). – 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 5.40 (m, 1H, 12-H), 4.50 (d, J = 6 Hz; 1H, 2-H)*, 3.62 (s, 3H, OCH₃), 3.35 (d, J = 6 Hz; 1H, 2-OH)**), 1.38 (d, J = 6 Hz; 3H, 1-CH₃), 1.20, 1.12, 0.92 (2), 0.79 (2) (6 CH₃). – MS (70 eV): m/e = 482 (65 %, M⁺), 464 (6 %), 423 (13 %), 422 (16 %), 405 (19 %), 249 (16 %), 219 (50 %), 189 (100 %), 133 (35 %). C₃₁H₄₆O₄ (482.7) Ber. C 77.1 H 9.60 Gef. C 77.2 H 9.62.

1 α ,2 α -Epoxy-3 α -hydroxyolean-12-en-28-säure-methylester (7)

1.0 g (2.07 mmol) **5** in 10 ml Methanol wird bei Raumtemp. mit 0.2 g (5.0 mmol) Natriumborhydrid reduziert. Nach 30 min erfolgt die Aufarbeitung analog **5**. Nach Entfernung des Ethers i. Vak. und SC (20 g SiO₂, Petrolether/Ether 7 + 3) kristallisieren aus Methanol 0.9 g (90 %) **7** in farblosen Nadeln, Schmp. 181–182°. IR (KBr): 3540 br (OH), 1720 (C=O), 1260, 885 cm⁻¹ (C-O-C). – 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 5.30 (m, 1H, 12-H), 3.60 (s, 3H, OCH₃), 3.60–3.40 (m, 1H, 3-H), 3.20–2.90 (m, 2H, 1-, 2-H), 2.10 (m, 2H, 11-H₂), 1.17, 1.09, 0.90 (3), 0.88, 0.74 (7 CH₃). – MS (70 eV): m/e = 484 (3 %, M⁺), 466 (8 %), 262 (42 %), 203 (100 %), 189 (33 %), 133 (24 %). C₃₁H₄₈O₄ (484.7) Ber. C 76.8 H 9.98 Gef. C 76.8 H 10.12.

1 α ,2 α -Epoxy-3 α -p-tolylsulfonyloxyolean-12-en-28-säure-methylester (8)

1.0 g (2.06 mmol) **7** in 10 ml Pyridin wird bei 0° mit 0.76 g (4.0 mmol) p-Toluolsulfonylchlorid umgesetzt. Nach 5 h fällt man durch Wasserzugabe aus und trocknet den Niederschlag. Aus Aceton kristallisieren 0.8 g (61 %) **8** in farblosen Nadeln, Schmp. 102–104°. IR (KBr): 1720 (C=O, Ester), 1600 (C=C), 1350, 1180 cm⁻¹ (SO₂-O). – 60-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 8.0–7.20 (m, 4H, C₆H₄), 5.28 (m, 1H, 12-H), 4.32 (s, 1H, 3-H), 3.60 (s, 3H, OCH₃), 2.90 (m, 3H, 1-, 2- und 18-H), 2.42 (s, 3H, CH₃, Tosylrest), 2.0 (mc, 2H, 11-H₂), 1.14, 1.07, 0.90 (2), 0.89, 0.85, 0.82 (7 CH₃). – MS (70 eV): m/e = 466 (13 %, M⁺ – 172), 448 (93 %), 407 (11 %), 399 (100 %). C₃₈H₅₄O₆S (638.9) Ber. C 71.4 H 8.52 Gef. C 71.9 H 8.75.

* Vereinfacht sich durch D₂O-Austausch zum Singulett.

** Verschwindet durch D₂O-Austausch.

1 α ,2 α -Epoxy-3 β -methyl-24-noroleana-4(23),12-dien-28-säure-methylester (9)

0.1 g (0.15 mmol) **8** in 10 ml Benzol wird mit 0.2 g basischem Aluminiumoxid unter Rückfluß erhitzt. Nach 10 min trennt man vom Aluminiumoxid ab und läßt das Lösungsmittel verdunsten. Der Rückstand wird durch SC (10 g SiO₂, Petrolether/Ether 8 + 2) aufgetrennt. Aus der Fraktion mit dem RF-Wert 0.35 kristallisieren aus Aceton 0.018 g (20 %) farblose Plättchen von **9**, Schmp. 157–160°. IR (KBr): 3090 (=CH₂), 1725 (C=O), 1645 (C=C), 890 (=CH₂), 850 cm⁻¹ (C-O-C). – 90-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 5.36 (m, 1H, 12-H), 4.77, 4.56 (2s, 2H, 23-H₂), 3.65 (s, 3H, OCH₃), 3.05 (m, 1-,2-H, teilweise 18-H), 2.10 (m, 2H, 11-H₂), 1.30–0.80 (6CH₃). – MS (70 eV): m/e = 466 (7%, M⁺), 448 (9%), 262 (48%), 203 (100%), 189 (25%), 133 (24%). C₃₁H₄₆O₃ (466.7) Ber. C 79.8 H 9.93 Gef. C 79.5 H 10.24.

Umsetzung von 9 mit Bortrifluorid:

0.1 g (0.21 mmol) **9** in 5 ml Benzol werden mit 1 ml frisch destilliertem Bortrifluorid versetzt. Nach 5 min schüttelt man mit Wasser aus, trennt die organische Phase ab und arbeitet analog **6** auf. Durch SC (10 g SiO₂, Petrolether/Ether 9 + 1) wird die unpolarste Fraktion (RF-Wert 0.75) abgetrennt. 90-MHz-¹H-NMR (CDCl₃) (wegen der nicht völlig zu erzielenden Reinheit werden nur die Protonen am aromatischen Ring A zugeordnet): δ (ppm) = 6.90 (s, 2-H), 2.32, 2.25, 2.15 (9H, 3 arom. CH₃).

1,3-Dimethyl-24,25-dinoroleana,1,3,5(10),12-tetraen-28-säure-methylester (10a);**1,3-Dimethyl-24,25-dinoroleana-1,3,5(10),13(18)-tetraen-28-säure-methylester (10b)**

0.1 g (0.21 mmol) **9** in 5 ml Essigsäure wird nach Zugabe einer Spatelspitze p-Toluolsulfonsäure 10 min auf 120° erhitzt. Nach dem Abkühlen fällt man durch Wasserzugabe aus und trocknet den Niederschlag an der Luft. Nach sc Abtrennung der unpolarsten Fraktion (10 g SiO₂, Petrolether/Ether 9 + 1) werden 40 mg (42 %) des Stoffgemisches **10a/b** von lackartiger Konsistenz, Schmp. 73–74°, erhalten. UV(CHCl₃): λ_{\max} (lg ϵ) = 268 nm (4.12). – IR (KBr): 1730 (C=O), 1650 (C=C), 790 cm⁻¹ (=C-H). – 90-MHz-¹H-NMR (CDCl₃): δ (ppm) = 6.90, 6.85 (2s, 2-H), 5.50 (m, 12-H), 3.65 (s, OCH₃), 2.32, 2.28, 2.25, 2.15 (4s, für 3 arom. CH₃), 1.20, 0.90 (2), 0.78 (4 CH₃). Auf eine Integration wurde wegen des vorliegenden binären Gemischs verzichtet. – MS (70 eV): m/e = 448 (9%, M⁺), 262 (33%), 203 (100%), 189 (29%), 185 (28%), 113 (29%), C₃₁H₄₄O₂ Ber. 448.3341 Gef. 448.3331 (MS).

Literatur

- Mitt.: C.H. Brieskorn und G. Unger, Chem. Ber. *111*, 1160 (1978).
- Teil der Dissertation M. Seifert, Würzburg 1980.
- Dissertation K. Münzhuber, Würzburg 1976.
- O.P. Arya und R.C. Cookson, J. Chem. Soc. *1957*, 972.
- L.H. Knox, J.A. Zderic, J.P. Ruelas, C. Djerassi und H.J. Ringold, J. Am. Chem. Soc. *82*, 1230 (1960).
- S.K. Kundu, A. Chatterjee und A.S. Rao, Chem. Ber. *101*, 3255 (1968).
- A.K. Ganguly, T.R. Govindachari, P.A. Mohamed, A.D. Rahimtulla und N. Viswanathan, Tetrahedron *22*, 1513 (1966).
- Organikum, 10. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1971.
- F. Kohen, B.K. Patnaik und R. Stevenson, J. Org. Chem. *29*, 2710 (1964).