

BIBLIOGRAPHIE

- [1] J. M. J. Tronchet, E. Mihaly & M. Geoffroy, *Helv.* 58, 1187 (1975).
 [2] H. Beyer, H. Höhn & W. Lässig, *Ber.* 85, 1122 (1952); H. Beyer, G. Henseke & W. Liebenow, *ibid.* 86, 10 (1953); H. Beyer & U. Schultz, *ibid.* 87, 78 (1954); G. Henseke & U. Krüger, *ibid.* 88, 1640 (1955); J. B. Lee & B. F. Scanlon, *Tetrahedron* 25, 3413 (1969).
 [3] H. Ohle & E. Dickhauser, *Ber.* 58, 2593 (1925).
 [4] Y. A. Zhdanov & V. A. Polenov, *Carbohydrate Res.* 16, 466 (1971).
 [5] K. E. Pfitzner & J. G. Moffatt, *J. Amer. chem. Soc.* 85, 3027 (1963); *ibid.* 87, 5661 (1965); J. G. Moffatt, *J. org. Chemistry* 36, 1909 (1971).
 [6] W. E. Truce, G. H. Birum & E. T. McBee, *J. Amer. chem. Soc.* 74, 3594 (1952); L. A. Paquette, *ibid.* 86, 4089 (1964).
 [7] J. R. Byers & J. B. Dickey in A. H. Blatt 'Organic Syntheses, Collective volume 2', John Wiley, New York N.Y., (8ème édition 1957) p. 31.
 [8] M. Pesez & P. Poirier, *Méthodes et réactions de l'analyse organique. III. Réactions colorées et fluorescences*, Masson et Cie, Paris, 1954, p. 112 et 121.
 [9] M. Pesez & P. Poirier, *Méthodes et réactions de l'analyse organique. III. Réactions colorées et fluorescences*, Masson et Cie, Paris 1954, pp. 118.
 [10] G. Schwarz in E. C. Horning 'Organic Syntheses, Collective volume 3', John Wiley, New York, N.Y., 1955, p. 332.
 [11] J. M. J. Tronchet, R. Graf & J. Tronchet, *Helv.* 58, 1497 (1975).
 [12] J. M. J. Tronchet & J. Tronchet, *Helv.* 53, 1174 (1970).
 [13] B. Loev & M. M. Goodman, *Chemistry & Ind.* 1967, 2026.

166. Synthese von 15,16-Dimethoxy-8-oxo-*cis*-erythrinan-6-carbonsäureäthylester

von Heinrich J. Wilkens und Franz Troxler

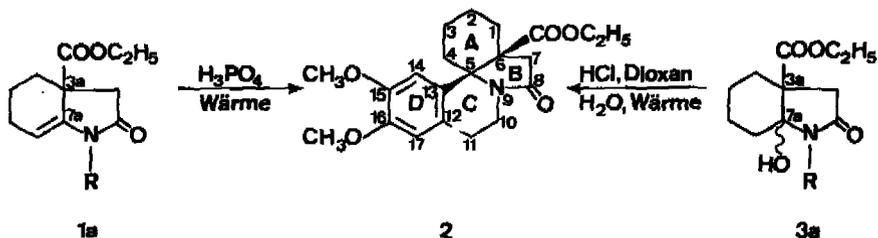
Sandoz AG, Pharma Departement, Chemische Forschung, Basel, Schweiz

(11. VI. 75)

Summary. The cyclisation of either **1a** or **3a** with acid yielded the *cis*-fused erythrinanone **2**; no *trans*-isomer could be detected. The structure of this unexpected product was determined by NMR. and confirmed by an X-ray analysis. Various tetrahydro- and hexahydro-2-indolinones were prepared to facilitate the interpretation of the NMR.-spectrum of **2**.

Synthesen. – Werden das Tetrahydro-2-indolinon **1a** oder dessen Wasseranlagerungsprodukt **3a** in der Hitze mit Mineralsäure behandelt, so entsteht in Ausbeuten bis zu 93% ein einheitliches Cyclisierungsprodukt **2** (Schema 1).

Schema 1



R = Homoveratryl

Von der *trans*-Verbindung **8** und der Konformation **6B** der *cis*-Verbindung wäre zwischen dem Proton an C(7a) und dem axialen Proton an C(7) eine Kopplungskonstante von *ca.* 11 Hz zu erwarten [4]. Die in Tabelle 1 wiedergegebenen Konstanten $J = 3,5-4,5$ sind nur mit Konformation **6A** der *cis*-Hexahydroindolinone vereinbar.

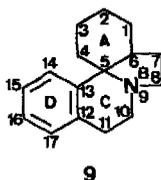
Tabelle 1. δ -Werte in ppm und Kopplungskonstanten J in Hz für H—C(7a)

Verb.	Lsgm.	MHz	δ (Aufspaltung)	J
6	CDCl ₃	100	4,08 (<i>t</i>) ^{a)}	3,0 bzw. 4,0
7b	CDCl ₂	100	3,8 (<i>t</i>)	4,5
7c	CDCl ₃	60	4,6 (<i>t</i>)	4,5

a) Leicht asymmetrisches Triplett.

Die Konfiguration der hydratisierten 2-Indolinone **3a-c** (Schema 2) wurde von uns nicht abgeklärt¹⁾. Die stereochemische Verknüpfung der Ringe A und B im Erythrinanringssystem **9** war lange Zeit Gegenstand zahlreicher Arbeiten [7]. Während man anfangs noch auf Modellbetrachtungen angewiesen war, konnten *Mondon & Seidel* [2] die Zuordnung der Erythrinane zur *cis*- oder *trans*-Reihe aus den NMR.-Spektren ablesen, indem bei der *trans*-Base das Proton an C(14) bei tieferem Feld erscheint als bei der *cis*-Base (Schema 4).

Schema 4



9

In unseren Arbeiten erwies sich nun die Äthoxycarbonylgruppe an C(6) in **2** als besonders nützlicher Rest für die stereochemische Zuordnung. Während die Methyl- bzw. Methylengruppe in den untersuchten Äthylestern (Tabelle 2) normalerweise bei 1,17–1,35 bzw. 4,08–4,26 erscheinen, kommen die entsprechenden Signale der Verbindung **2** bei 0,82 bzw. 3,63 und 3,67 ppm. Diese Verschiebungen zu höherem Feld lassen sich durch einen Ringstromeffekt erklären, was voraussetzt, dass der Benzolring *cis*-ständig zur Äthoxycarbonylgruppe an C(5) gebunden ist. Zur Erhärtung dieser Befunde wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt²⁾. Danach ist der Äthylrest räumlich so angeordnet, dass die Methylgruppe über dem Zentrum von Ring D liegt.

1) Vgl. die Arbeiten von *Fritz et al.* über die stereospezifische Synthese von N-Formyl-carbinolaminen der Carbazolreihe [5] und ihre Konfigurationsermittlung [6].

2) Wir danken Herrn Dr. *T. J. Petcher* und Dr. *H. P. Weber* bestens für die Durchführung dieser Analyse (Veröffentlichung in Vorbereitung).

Tabelle 2. δ -Werte in ppm der Methyl- und Methylenprotonen der Äthoxycarbonylgruppe (Lösungsmittel: $CDCl_3$)

Verbindung	MHz	CH_3	CH_2
1a	100	1,23 (t)	4,14 (q)
1b	100	1,17 (t)	4,08 (q)
1c	100	1,28 (t)	4,20 (q)
3a	100	1,30 (t)	4,20 (q)
3b	90	1,25 (t)	4,20 (q)
3c	100	1,32 (t)	4,26 (q)
5	60	1,35 (t)	4,23 (q)
6	100	1,28 (t)	4,18 (q)
7b	100	1,23 (t)	4,14 (q)
7c	60	1,28 (t)	4,25 (q)
2	100	0,82 (t)	3,63 & 3,67 ($d \times q$)

Experimenteller Teil

Allgemeines. Die Smp. wurden im Hüchi-Schmelzpunktbestimmungsapparat nach Dr. Tottoli bestimmt und sind nicht korrigiert. NMR.-Spektren sind bei 100 MHz (ausser Verbindungen **5** und **7c** bei 60 MHz und **3b** bei 90 MHz) in $CDCl_3$ aufgenommen; interner Standard Tetramethylsilan = 0 ppm; Anordnung der Daten: chemische Verschiebung in ppm/Multiplizität/Kopplung J /Anzahl Protonen/Zuordnung; Multiplizitäten: *s* = Singulett, *d* = Dublett, *t* = Triplett, *q* = Quadruplett, $d \times q$ = Doppelquadruplett, *m* = Multipllett. Alle Bruttoformeln sind durch Analysenresultate (C, H, N, O) bestätigt, die innerhalb der Fehlergrenzen liegen. Übliche Aufarbeitung bedeutet: Eine Lösung des Produktes in Chloroform, Benzol, Xylol oder Äther wird mit 10proz. Kaliumhydrogencarbonatlösung geschüttelt, mit Magnesiumsulfat getrocknet und eingedampft. Dünnschichtchromatographie wurde auf Fertigplatten, Polygram SIL G/UV₂₅₄ (Marchery-Nagel & Co., Düren) ausgeführt in den Systemen Benzol/Alkohol 10:1 (Umsetzungen zu **1c**, **2**, **3b**, **4**, **5**, **6**, **7b** und **7c**), Chloroform/Methanol/konz. wässrigem Ammoniak 20:4:0,57 (Umsetzung zu **3c**) und Äther (Umsetzungen zu **1a**, **1b**, **2** und **3a**). Sichtbarmachung der Substanzen erfolgte mit UV.-Licht und/oder Jod-Dämpfen. - Bei Petroläther handelte es sich um ein Alkangemisch vom Sdp. 40-65°.

Die gas-chromatographischen Untersuchungen erfolgten an einem Varian Aerograph Serie 1700/Detektor: FII/Glassäule: 3 m lang und 2 mm im Durchmesser/Träger: Chromosorb Q, 80-100 mesh/stat. Phase: OV 225 (1,5%)/Trägergas: 30 ml N_2 pro Min./Temperatur: 240° (Einspritzblock), 70-280° (Säule) und 250° (Detektor).

1. 1-(3,4-Dimethoxyphenäthyl)-2-oxo-3a,4,5,6-tetrahydro-3a-indolincarbonsäureäthylester (**1a**). Eine Mischung aus 250 g 2-[(Äthoxycarbonyl)methyl]-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester [3] und 405 ml Homoveratrylamin wird 3½ Std. auf 180° erhitzt. Die abgekühlte Mischung wird bei 10-20° mit 1300 ml 2N Salzsäure 10 Min. verrührt. Nach üblicher Aufarbeitung: 288 g (79%) farbloses Öl vom Sdp. 225-248°/0,15 Torr. Nach Kristallisation: 184 g (50%), Smp. 80-81° (Äther). $C_{21}H_{27}NO_5$ (373,4). - IR. (Nujol): u. a. Banden bei 1715 (COOEt), 1678 (O=C-N), 1589 cm^{-1} . - NMR.: 1,23(t)/J = 7/3 H/COO-C-CH₃; 1,3-3,6(m)/10 H/C-(CH₂)₃ C & N-(CH₂)₂-C₆H₃; 2,42(d)/J = 17/11/11C(3) bzw. 2,77(d)/J = 17/11H/HC(3); 3,84(s)/3H/OCH₃ bzw. 3,89(s)/3H/OCH₃; 4,14(q)/J = 7/2H/COO-CH₂-C; 5,03(t)/J = 3,5/1H/HC(7); 6,8(s)/3H/arom. H.

2. 1-Benzyl-2-oxo-3a,4,5,6-tetrahydro-3a-indolincarbonsäureäthylester (**1b**). Eine Mischung aus 51,1 g 2-[(Äthoxycarbonyl)methyl]-cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester, 1000 ml Xylol, 19 g *p*-Toluolsulfonsäure-monohydrat und 107 g Benzylamin wird 18 Std. am Wasserabscheider unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach üblicher Aufarbeitung: 48 g (72%) farbloses Öl vom Sdp. 160-165°/0,2 Torr. $C_{18}H_{21}NO_3$ (299,4). IR. (Film): u. a. Banden bei 1722 (COOEt), 1682 (O=C-N), 1412 cm^{-1} . - NMR.: 1,17(t)/J = 7/3H/COO-C-CH₃; 1,3-2,5(m)/6H/C (CH₂)₃ C; 2,46(d)/J = 17/2H/HC(3) bzw. 2,82(d)/J = 17/2H/HC(3); 4,08(q)/J = 7/2H/COO-CH₂-C; 4,42(d)/J = 16/1H/CHC₆H₅ bzw. 4,87(d)/J = 16/1H/CHC₆H₅; 4,90(t)/J = 4/1H/HC(7); 7,26(s)/5H/arom. H.

3. *2-Oxo-1-phenyl-3a,4,5,6-tetrahydro-3a-indolincarbonensäureäthylester (1c)*. Herstellung wie bei Verbindung **1b** (mit 93 g Anilin): 46 g (70%) farbloses Öl vom Sdp. 160–165°/0,2 Torr. $C_{19}H_{25}NO_4$ (285,3). - IR. (Film): u. a. Banden bei 1721 (COOEt), 1680 (O=C-N), 1596 cm^{-1} . - NMR.: $1,28/t/J = 7/3H/COO-C-CH_3$; $1,3-2,65/m/6H/C-(CH_2)_3-C$; $2,62/d/J = 17/1H/HC(3)$ bzw. $2,9/d/J = 17/1H/HC(3)$; $4,2/q/J = 7/2H/COO-CH_2-C$; $4,94/t/J = 3,5/1H/HC(7)$; $7,36/s/5H/arom. H$.

4. *15,26-Dimethoxy-8-oxo-cis-erythrinan-6-carbonsäureäthylester (2)*. A) Eine Mischung aus 96 g **1a** und 192 g 99proz. Phosphorsäure wird unter Röhren in einem Ölbad von 105° 15 Min. erhitzt, wobei die Innentemperatur bis auf 130° steigt. Nach Addition von 875 ml Wasser bei 90° wird die abgekühlte Mischung 2mal mit Benzol extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung wird die eingeeengte benzolische Lösung vorsichtig mit Petroläther versetzt: 89 g (93%) dünnflüssig- und gas-chromatographisch einheitliche Kristalle vom Smp. 138–141,5°. $C_{21}H_{27}NO_5$ (373,4). - IR. (Nujol): u. a. Banden bei 1717 (COOEt), 1682 (O=C-N), 1522, 1131, 1103, 1052, 876, 802 cm^{-1} . - NMR.: $0,82/t/J = 7/311/COO-C-CH_3$; $1,3-3,3/m/11H/C-(CH_2)_4-C$ & N $CHCH_2-C_6H_5$; $2,56/d/J = 16/1H/HC(7)$ bzw. $2,84/d/J = 16/1H/HC(7)$; $3,63$ bzw. $3,67/d \times q/J = 7/2H/COO-CH_2-C$; $3,84/s/3H/OCII_3$ bzw. $3,88/s/3H/OCH_3$; $4,32/m/1H/N-CH-C$; $6,58/s/11H/arom. H$ bzw. $6,83/s/1H/arom. H$.

B) Eine Mischung aus 0,99 g **3a** (siehe weiter unten), 8,4 ml Dioxan und 4,2 ml 2N Salzsäure wird unter Röhren 2 $\frac{1}{4}$ Std. zum Sieden erhitzt. Die Mischung wird mit 21 ml Wasser versetzt, mit 12 ml 10proz. Kaliumhydrogencarbonatlösung auf pH 7–8 gestellt und 3mal mit Chloroform extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung: 0,57 g (61%) weisse Kristalle, die in ihren physikalischen Daten mit denen gemäss A erhaltenen identisch sind.

5. *1-(3,4-Dimethoxyphenäthyl)-7a-hydroxy-2-oxo-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-3a-indolincarbonensäureäthylester (3a)*. Eine Mischung aus 11,2 g **1a**, 100 ml Dioxan und 50 ml 2N Salzsäure wird 3 Tage bei Raumtemperatur (RT.) gerührt. Nach Addition von 50 ml Wasser in einer Portion wird die Mischung rasch mit ca. 300 ml 10proz. Kaliumhydrogencarbonatlösung auf pH 7–8 gestellt. Nach 3maliger Extraktion mit Chloroform wird wie üblich aufgearbeitet: 7,5 g (64%), Smp. 88,5–89,5° (Äther). $C_{21}H_{29}NO_6$ (391,5). - IR. (Nujol): u. a. Banden bei 3357 (OH), 1712 (COOEt), 1672 (O=C-N), 1591 cm^{-1} . - NMR.: $1,3/t/J = 7/3H/COO-C-CH_3$; $1,2-2,2/m/8H/C-(CH_2)_4-C$; $2,7-3,7/m/4H/N-(CH_2)_2-C_6H_5$; $2,23/d/J = 16/1H/HC(3)$ bzw. $3,02/d/J = 16/1H/HC(3)$; $3,75/s/1H/OH$; $3,84/s/3H/OCH_3$ bzw. $3,88/s/3H/OCII_3$; $4,2/q/J = 7/2H/COO-CH_2-C$; $6,78/s/3H/arom. H$.

6. *1-Benzyl-7a-hydroxy-2-oxo-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-3a-indolincarbonensäureäthylester (3b)*. Eine Mischung aus 20,6 g **1b**, 180 ml Dioxan, 9,24 g Phosphoroxychlorid und 1,2 ml Wasser wird 12 Tage bei RT. gerührt, wobei am 2. und 3. Tage weitere 12 und 168 ml Wasser addiert werden. Das Produkt wird 3mal mit Äther extrahiert. Nach üblicher Aufarbeitung: 11 g (58%), Smp. 108–109° (Benzol/Petroläther). $C_{18}H_{23}NO_4$ (317,4). - IR. (Nujol): u. a. Banden bei 3383 (OH), 1724 (COOEt), 1682 (O=C-N), 1247 cm^{-1} . - NMR.: $1,25/t/J = 7/311/COO-C-CH_3$; $1,1-2,1/m/8H/C-(CH_2)_4-C$; $2,3/d/J = 17/1H/HC(3)$ bzw. $3,1/d/J = 17/1H/HC(3)$; $3,6/s/1H/OH$; $4,2/q/J = 7/2H/COO-CH_2-C$; $4,3/d/J = 15/1H/CHC_6H_5$ bzw. $4,7/d/J = 15/1H/CHC_6H_5$; $7,3/s/5H/arom. H$.

7. *7a-Hydroxy-2-oxo-1-phenyl-3a,4,5,6,7,7a-hexahydro-3a-indolincarbonensäureäthylester (3c)*. In einem Sulfurkolben wird eine Mischung aus 23 g öligem **1c** und 250 ml 1N Salzsäure 20 Std. bei RT. heftig gerührt. Die Kristalle werden abfiltriert, mit Wasser neutral gewaschen und aus 2-Propanol umkristallisiert: 14,5 g (69%), Smp. 148–150° (2-Propanol). $C_{17}H_{19}NO_3$ (285,3). - IR. (Nujol): u. a. Banden bei 3365 (OH), 1718 (COOEt), 1674 (O=C-N), 1596 cm^{-1} . - NMR.: $1,32/t/J = 7/3H/COO-C-CH_3$; $1,0-2,3/m/8H/C-(CH_2)_4-C$; $2,37/d/J = 17/1H/HC(3)$ bzw. $3,21/d/J = 17/1H/HC(3)$; $3,81/s/1H/OH$; $4,26/q/J = 7/211/COO-CH_2-C$; $7,38/s/5H/arom. H$.

8. *2-Oxo-3a,4,5,6-tetrahydro-3a-indolincarbonensäureäthylester (5)*. Eine unter Stickstoff gerührte Mischung aus 64,5 g Natrium, 2400 ml abs. Benzol und 478 g Cyclohexanon-2-carbonsäureäthylester (**4**) wird vorsichtig 2 $\frac{1}{2}$ Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Dazu tropft man innerhalb 35 Min. ein Gemisch von 182 ml Chloracetonitril und 500 ml abs. Benzol. Nach 5stdg. Erhitzen zum Sieden rührt man noch bei RT. über Nacht. Unter Röhren werden 1200 ml 5proz. Schwefelsäure zugetropft. Nach üblicher Aufarbeitung: 386 g (66%) 2-Cyanmethylcyclohexanon-2-carbonsäureäthylester vom Sdp. 135–138°/0,2 Torr, die zusammen mit 175 ml Eisessig in einem

Autoklaven 18 Std. auf 180° erhitzt werden. Nach üblicher Aufarbeitung: 123 g (32%), Smp. 126–130° (Essigester). $C_{11}H_{15}NO_3$ (209,2). - IR. (Nujol): u. a. Banden bei 3203, 3103 (NH), 1715 (COOEt), 1685 (O=C-N), 1323 cm^{-1} . - NMR.: 1,35/t/J = 7/COO-C-CH₃; 1,4–2,7/m/6H/C-(CH₂)₃-C; 2,48/d/J = 16/1H/HC(3) bzw. 2,83/d/J = 16/1H/HC(3); 4,23/q/J = 7/2H/COO-CH₂-C; 5,1/t/J = 4/1H/HC(7); 9,3/br./1H/NH.

9. *cis*-2-Oxo-hexahydro-3a-indolincarbonensäureäthylester (6). Eine Mischung aus 58 g 2-Oxo-3a,4,5,6-tetrahydro-3a-indolincarbonensäureäthylester (5), 500 ml Eisessig und 2 g PtO₂ wird 16 Std. bei 60° und 20 Atm. Wasserstoffdruck hydriert. Nach Entfernen des Katalysators wird wie üblich aufgearbeitet: 35 g (59%) dünnsschicht- und gas-chromatographisch einheitliche Kristalle vom Smp. 101,5–102,5° (Benzol/Petroläther). $C_{11}H_{17}NO_3$ (211,3). - IR. (CH₂Cl₂): u. a. Banden bei 3425 (NH), 1725 (COOEt), 1710 (O=C-N), 1040 cm^{-1} . - NMR.: 1,28/t/J = 7/3H/COO-C-CH₃; 1,3–2,1/m/8H/C-(CH₂)₄-C; 2,22/d/J = 16/1H/HC(3) bzw. 2,7/d/J = 16/1H/HC(3); 4,08/asym. t/J = 3,0 und 4,0/1H/HC(7a); 4,18/q/J = 7/2H/COO-CH₂-C; 6,56/s/1H/NH.

10. *cis*-N-Benzyl-2-oxo-hexahydro-3a-indolincarbonensäureäthylester (7b). Eine unter Stickstoff gerührte Mischung aus 5,4 g feinst verteiltem Natrium, 200 ml abs. Benzol und 50,4 g *cis*-2-Oxo-hexahydro-3a-indolincarbonensäureäthylester (6) wird vorsichtig 2 Std. unter Rückfluss zum Sieden erhitzt. Nach dem Zutropfen von 28,5 ml Benzylbromid bei RT. wird 68 Std. gerührt. Die mit etwas Benzol verdünnte Mischung wird 3mal mit 10proz. Natriumchloridlösung gewaschen und wie üblich aufgearbeitet: 49,1 g farblores Öl vom Sdp. 169–175°/0,04 Torr, das aus Äther/Petroläther kristallisiert: 36,6 g (52%), Smp. 60–61°. $C_{18}H_{23}NO_3$ (301,4). - IR. (Nujol): u. a. Banden bei 1720 (COOEt), 1690 (O=C-N), 1083 cm^{-1} . - NMR.: 1,23/t/J = 7/3H/COO-C-CH₃; 1,2–2,2/m/8H/C-(CH₂)₄-C; 2,4/d/J = 16/1H/HC(3) bzw. 2,78/d/J = 16/1H/HC(3); 3,8/t/J = 4,5/1H/HC(7a); 3,97/d/J = 15/1H/CHC₆H₅ bzw. 4,97/d/J = 15/1H/CHC₆H₅; 4,14/q/J = 7/2H/COO-CH₂-C; 7,25/s/5H/ arom. H.

11. *cis*-2-Oxo-1-phenyl-hexahydro-3a-indolincarbonensäureäthylester (7c). Eine Mischung aus 42,2 g 6, 160 ml N,N-Dimethylacetamid, 32 g Kupferpulver, 32 g Kaliumacetat und 120 g Brombenzol wird 66 Std. auf 140° erhitzt. Die Mischung wird heiss durch Hyflo filtriert, das Filtrat mit ca. 600 ml Chloroform versetzt und nochmals durch Hyflo filtriert. Das Filtrat wird wie üblich aufgearbeitet: 117 g öliger Eindampfrückstand, aus dem durch Destillation i. HV. etwa 60 g einer Mischung aus Brombenzol und N,N-Dimethylacetamid entfernt werden. Es verbleiben: 47,7 g (84%) braunes Öl, Smp. 71–74° (Äther/Petroläther). $C_{17}H_{21}NO_3$ (287,4). - IR. (Nujol): u. a. Banden bei 1705 (COOEt, O=C-N), 1595 cm^{-1} . - NMR.: 1,28/t/J = 7/3H/COO-C-CH₃; 1,2–2,2/m/8H/C-(CH₂)₄-C; 2,49/d/J = 16/1H/HC(3) bzw. 2,92/d/J = 16/1H/HC(3); 4,25/q/J = 7/COO-CH₂-C; 4,6/t/J = 4,5/1H/HC(7a); 7,37/s/5H/ arom. H.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *Tannabe Seyaku Co., Ltd.*, Derwent-Nr. 62,354 T (1972); *A. Mondon*, Chem. Ber. 92, 1472 (1959).
- [2] *A. Mondon & P.-R. Seidel*, Chem. Ber. 104, 2937 (1971); *A. Mondon*, Chem. Ber. 104, 2960 (1971).
- [3] *H. R. Snyder, I. A. Brooke & S. H. Shapiro*, Organic Syntheses, Coll. Vol. II, John Wiley and Sons, Inc., New York 1943, Seite 531 (Herausgeber: A. H. Blatt); *F. Ramirez & J. W. Sargent*, J. Amer. chem. Soc. 77, 6297 (1955).
- [4] *W. Döpke, M. Bienert, A. I. Burlingame, H. K. Schnoes, P. W. Jeffs & D. S. Farrier*, Tetrahedron Letters 1967, 451.
- [5] *H. Fritz & R. Oehl*, Liebigs Ann. Chem. 756, 79 (1972).
- [6] *H. Fritz & P. Uhrhan*, Liebigs Ann. Chem. 756, 87 (1972).
- [7] *V. Prelog, B. C. McKusick, J. R. Merchant, S. Julia & M. Wilhelm*, Helv. 39, 498 (1956); *A. Mondon*, Chem. Ber. 92, 1461 (1959); *A. Mondon & K. F. Hansen*, Tetrahedron Letters 1960 (14), 5; *A. Mondon, J. Zander & H.-U. Mens*, Liebigs Ann. Chem. 667, 126 (1963); *A. Mondon*, Liebigs Ann. Chem. 628, 123 (1959); *V. Prelog*, Angew. Chem. 69, 33 (1957); *V. Prelog, A. Langemann, O. Rodig & M. Ternbach*, Helv. 42, 1301 (1959); *V. Boekelheide, M. Müller, J. Jack, T. T. Grossnickle & M. Chang*, J. Amer. chem. Soc. 81, 3955 (1959); *M. Müller, T. T. Grossnickle & V. Boekelheide*, J. Amer. chem. Soc. 81, 3959 (1959).