

# Synthese von [10-<sup>13</sup>C]Secologanin<sup>[\*]</sup>

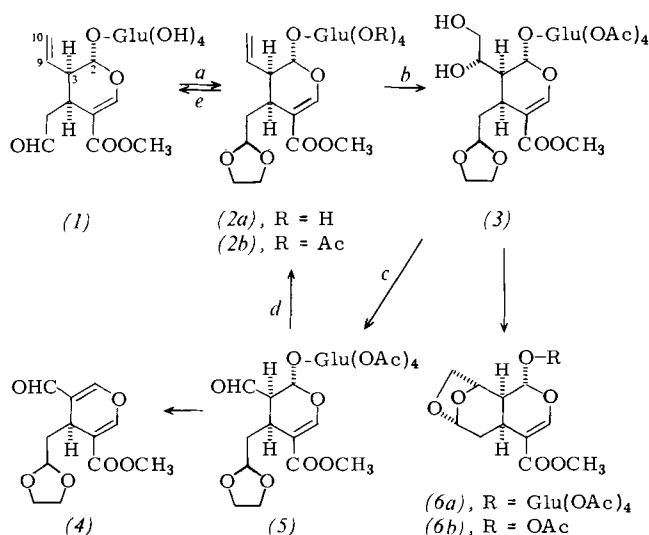
Von Lutz-F. Tietze und Stephan Henke<sup>[\*]</sup>

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

Das Monoterpenglycosid Secologanin (*1*) nimmt eine Schlüsselstellung in der Biogenese der Indol-, Cinchona-, Ipecacuanha- und Pyrrolochinolin-Alkaloide<sup>[1]</sup> sowie der Secoiridoide<sup>[2]</sup> ein. Die Biosynthese-Untersuchungen wurden hierbei überwiegend mit [<sup>3</sup>H]- und [<sup>14</sup>C]-markierten Vorstufen durchgeführt. Eine Identifizierung nicht isolierter Zwischenstufen ist mit dieser Methode jedoch im allgemeinen nicht möglich. Hierzu ist es erforderlich, die Umsetzungen [<sup>13</sup>C]-markierter Vorstufen mit zellfreien Enzymsystemen oder isolierten Enzymen <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch zu verfolgen<sup>[3]</sup>.

Wir beschreiben nun ein Verfahren zur Synthese von [10-<sup>13</sup>C]Secologanin [10-<sup>13</sup>C]-(*1*) aus natürlichem Secologanin (*1*)<sup>[4]</sup>. Für die Markierung wurde C-10 gewählt, da dieses Zentrum bei den meisten biologischen Umwandlungen von (*1*) beteiligt ist.

Säure-katalysierte Reaktion von (*1*) mit Ethylenglycol zu (*2a*) und nachfolgende Acetylierung mit Acetanhydrid/Pyridin ergeben nahezu quantitativ das peracetylierte Acetal (*2b*). Das analog hergestellte Dimethylacetal ist für die weiteren Umsetzungen nicht stabil genug. Oxidation von (*2b*) mit äquimolaren Mengen Osmiumtetroxid<sup>[5]</sup> in Pyridin führt in 31% Ausbeute zum Diol (*3*). Das andere Diastereomer entsteht nicht. Zusätzlich werden 30% Tetraacetylglucose<sup>[6]</sup>, 3% (*6a*) und 29% Edukt (*2b*) isoliert. Zur Bestimmung der Konfiguration an C-9 wandelt man (*3*) mit Perchlorsäure/Essigsäure in den Tricyclus (*6a*) um (75% Ausbeute), der durch Solvolyse, Glycosidspaltung und Acetylierung mit 82% Gesamtausbeute das Acetat (*6b*) (Fp = 119 °C) ergibt. (*6b*) wird durch Vergleich mit authentischem Material identifiziert<sup>[7]</sup>.



Schema 1. a: 1. HOCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH, CH<sub>3</sub>CN, IR 120 (H<sup>+</sup>), Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 5 °C/24 h, 94% (*2a*); 2. Ac<sub>2</sub>O/Pyridin, 20 °C/24 h, 91% (*2b*), Fp = 131.5 °C. - b: OsO<sub>4</sub>/Pyridin, 20 °C/72 h; NaHSO<sub>3</sub>, 5 min, 31% (*3*), Fp = 138 °C; 30% Tetraacetylglucose; 29% (*2b*); 3% (*6a*). - c: Pb(OAc)<sub>4</sub>, CHCl<sub>3</sub>, 60 °C, 30 min, 96% (*5*), Fp = 145 °C. - d: Ph<sub>3</sub>PCH<sub>3</sub> I<sup>+</sup>, nBuLi, Tetrahydrofuran, -30 °C/30 min, 20 °C/3 h, 60 °C/12 h, 12% (*2b*), Fp = 131.5 °C; 48% (*4*). - e: 1. MeOH/NaOMe, 20 °C/6 h, 96% (*2a*); 2. H<sub>2</sub>O, CH<sub>3</sub>CN, IR 120 (H<sup>+</sup>), 5 °C/6 d, 81% (*1*). - Die Ausbeuten beziehen sich auf isolierte und analysenreine Produkte.

[\*] Prof. Dr. L.-F. Tietze, Dipl.-Chem. S. Henke  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Oxidative Spaltung von (*3*) mit Bleitetraacetat führt in 96% Ausbeute zum Aldehyd (*5*), der sehr leicht unter Eliminierung von Tetraacetylglucose das Pyran (*4*) bildet. Zur Einführung der markierten C<sub>1</sub>-Einheit wird (*5*) mit (Triphenylphosphonio)[<sup>13</sup>C]methanid umgesetzt, das sich leicht aus Triphenylphosphan und [<sup>13</sup>C]H<sub>3</sub>I herstellen läßt<sup>[8]</sup>. Das gewünschte [10-<sup>13</sup>C]-(*2b*) kann allerdings auch bei breiter Variation der Reaktionsbedingungen nur mit 20% Ausbeute erhalten werden; als Hauptprodukt entsteht stets das Pyran (*4*). Basische Solvolyse der Acetatgruppen in [10-<sup>13</sup>C]-(*2b*) und nachfolgende säurekatalysierte Spaltung des Acetals ergibt mit 78% Ausbeute [10-<sup>13</sup>C]Secologanin [10-<sup>13</sup>C]-(*1*) (Schema 1).

Die Einführung der C<sub>1</sub>-Einheit<sup>[9]</sup> in (*5*) gelingt auch mit 45% Ausbeute über eine Grignard-Reaktion mit Methylmagnesiumiodid. Der gebildete sekundäre Alkohol reagiert jedoch nach Umwandlung in das Methansulfonat mit 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en nur zu einem *E*-konfigurierten Isomer von (*2b*) mit Doppelbindung zwischen C-3 und C-9 (38% Ausbeute).

Eingegangen am 31. März 1981 [Z 889b]

- [1] G. A. Cordell, *Lloydia* 37, 219 (1974), zit. Lit.; A. R. Battersby, R. J. Parry, *Chem. Commun.* 1971, 901; C. R. Hutchinson, A. H. Heckendorf, P. E. Daddona, E. Hagaman, E. Wenkert, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5609 (1974).
- [2] H. Inouye, S. Ueda, Y. Takeda, *Heterocycles* 4, 527 (1976).
- [3] U. Séguin, A. I. Scott, *Science* 186, 101 (1974); M. Tanabe, *Spec. Period. Rep. Biosynthesis* 4, 204 (1976), *Chem. Soc. London*.
- [4] Secologanin wurde aus *Symphoricarpos rivularis* isoliert.
- [5] Oxidation mit katalytischen Mengen OsO<sub>4</sub> in Gegenwart von KClO<sub>3</sub> führte nur zu 11% (*3*).
- [6] Die Bildung der Tetraacetylglucose läßt sich über eine Reaktion von OsO<sub>4</sub> an der CC-Doppelbindung im Dihydropyran-Ring erklären. Tetraacetylglucose ließ sich schwer nachweisen, da sie bei Chromatographie an Silicagel in nahezu allen Laufmittelsystemen die gleichen R<sub>F</sub>-Werte wie (*2b*) ergab. Die Trennung gelang mit *tert*-Butyl(methyl)ether/Cyclohexan (3:1).
- [7] L.-F. Tietze, K.-H. Gläsenkamp, unveröffentlicht.
- [8] Zur Ausarbeitung der Methode wurde Methyltriphenylphosphoniumiodid mit natürlichem Isotopengehalt verwendet.
- [9] Versuche, mit metalliertem Chlormethyltrimethylsilan die C<sub>1</sub>-Einheit einzuführen, ergaben nicht die gewünschten Produkte; D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* 33, 780 (1968); T. H. Chan, E. Chang, *ibid.* 39, 3264 (1974).

## Der Zerfall der Gelben Form des Thiamins<sup>[\*\*]</sup>

Von Rudolf F. W. Hopmann und Gian Pietro Brugnoni<sup>[\*]</sup>

Wird Thiamin (Vitamin B<sub>1</sub>) in stark alkalischem Medium gelöst, tritt sofort Gelbfärbung ein; es bildet sich die „Gelbe Form“ YF<sup>−</sup>, die spektroskopisch<sup>[1]</sup> und kinetisch<sup>[2]</sup> untersucht worden ist<sup>[3]</sup>. Wir schlagen einen neuen Mechanismus für die Alkali-induzierte Transformation des Thiamins vor.

Innerhalb weniger Minuten entfärbt sich die gelbe Lösung, ein Verhalten, das sich auch in den zeitabhängigen UV-Spektren (Abb. 1) darstellt. Mit A1 ist das Spektrum von YF<sup>−</sup>, mit A9 jenes der Thiolform TS<sup>−</sup> bezeichnet. TS<sup>−</sup> ist das in alkalischen Lösungen thermodynamisch stabile Produkt der Alkali-induzierten Transformationen von Thiamin, dessen Spektrum Kurve B in Abbildung 1 zeigt. Die zeitabhängigen UV-Spektren laufen durch isosbestische

[\*] Dr. R. F. W. Hopmann

Abt. Biophysikalische Chemie, Biozentrum der Universität  
Klingelbergstraße 70, CH-4065 Basel (Schweiz)

Dr. G. P. Brugnoni

Department für Pflanzenphysiologie, Ciba-Geigy AG  
Schwarzwaldallee 215, CH-4058 Basel (Schweiz)

[\*\*] Thiamin-Katalyse, 3. Mitteilung. - 2. Mitteilung: [2].

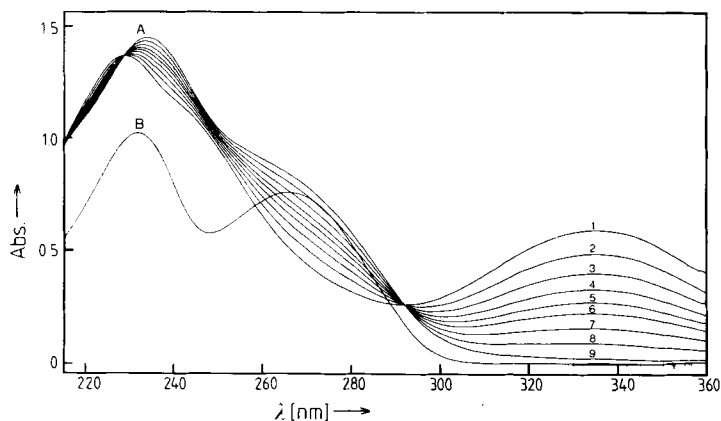


Abb. 1. Zeitabhängige UV-Spektren für den Zerfall der Gelben Form des Thiamins. Thiaminkonzentration:  $9.3 \times 10^{-5}$  M in 0.1 N NaOH, pH=12.61. Kurven A1-A9: Registrierbeginn nach 0, 100, 200, 300, 400, 500, 700, 1000 bzw. 1750 s (Vor- und Rücklauf dauern zusammen 100 s). Kurve B: Thiamin gleicher Konzentration in  $\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Puffer, pH=6.95. Temperatur: 22.5°C; Dämpfung 1 s, 2 nm  $\text{s}^{-1}$ , 0.5 mm Spaltbreite, Autogain mit dem Cary 118 CX.

Punkte, was darauf hindeutet, daß kein Intermediat in größerer Konzentration auftritt.

Die Umwandlung von  $\text{YF}^\ominus$  in  $\text{TS}^\ominus$  ist eine pseudo-unimolekulare Reaktion. Bei Auftragung der logarithmierten Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{obs}}$  gegen den pH-Wert entsteht in Übereinstimmung mit den früheren Befunden<sup>[1]</sup> eine Lorentz-Kurve (Abb. 2, unterer Teil). Die Deutung, daß die Geschwindigkeit der Transformation bei niedrigem pH durch die Konzentration der  $\text{OH}^\ominus$ -Ionen, bei hohem pH durch die der  $\text{H}^\oplus$ -Ionen limitiert sei, trägt nicht der gut untersuchten Thiazoliumhydrolyse<sup>[4]</sup> bei pH-Werten zwischen 9.0 und 11.5 Rechnung.

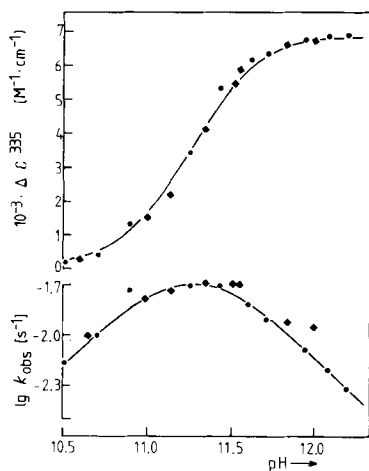


Abb. 2. pH-Geschwindigkeitsprofil und Amplituden des Zerfalls der Gelben Form des Thiamins. Puffer:  $\blacklozenge$  Borat,  $\bullet$  Glycinat, Ionenstärke 0.1 M, 22°C.  $\Delta\epsilon_{335}$  ist die Änderung der Extinktion ( $\Delta\epsilon = \epsilon_{\text{Produkte}} - \epsilon_{\text{Edukte}}$ ) bei 335 nm.

Die Lorentz-Kurve muß daher als Änderung des Reaktionsmechanismus gedeutet werden. Als einzige Information über dem Zerfall von  $\text{YF}^\ominus$  bei hohem pH-Wert läßt sich aus dem abfallenden Ast der Lorentz-Kurve eine Geschwindigkeitskonstante von  $8 \times 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ableiten, die einer diffusionskontrollierten Protonenübertragungsreaktion entsprechen würde<sup>[5]</sup>. Die beobachteten Amplituden (Abb. 2, oberer Teil) liefern keine Information über diesen

Reaktionsschritt, da sie der viel rascheren Bildung von  $\text{YF}^\ominus$  zuzuordnen sind.

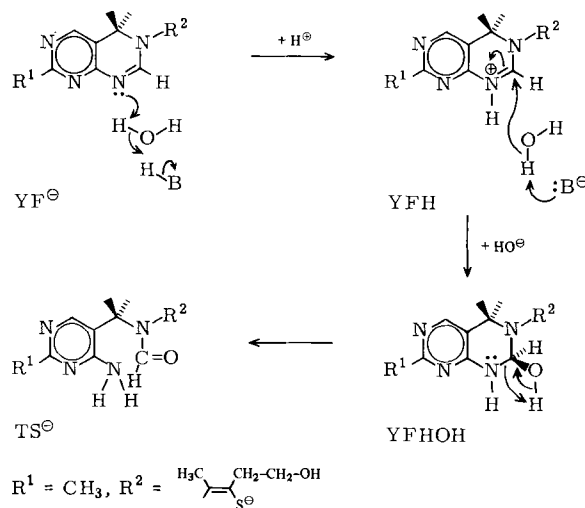
Die Reaktion ist kaum von der Pufferkonzentration abhängig, jedoch von der Ionenkonzentration. Unter Zugrundelegung der Gleichung<sup>[6]</sup>

$$\lg k_{\text{obs}} = \lg k^0 + 1.018 z_A z_B A \sqrt{\mu}$$

wobei  $k^0$  die auf die Ionenstärke 0 extrapolierte Geschwindigkeitskonstante,  $z_A$  und  $z_B$  die jeweilige Ladung der Reaktanden und A eine Konstante ist, fanden wir:  $k^0 = 0.0254 \text{ s}^{-1}$ ,  $z_A z_B = -1$  und  $A = 0.115$  (Arsenatpuffer,  $4 \times 10^{-4}$  M, pH 11.55,  $\mu$  eingestellt mit NaCl/ $\text{H}_2\text{O}$  bei konstanter Pufferkonzentration). Da  $z_A z_B$  negativ ist, muß aufgrund der negativen Ladung von  $\text{YF}^\ominus$  der Reaktionspartner positiv geladen sein: Es ist das Proton. Durch Synthese des Ringgerüsts von  $\text{YF}^\ominus$ ,  $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$ , durch seine Methylierung und Bestimmen der pK-Werte dieser und anderer Verbindungen konnte wahrscheinlich gemacht werden<sup>[7]</sup>, daß der Stickstoff N1 des Dihydropyrimidinringes der Protonenacceptor ist. Es wurde ein pK-Wert von 6.38 gefunden, während die pK-Werte des Pyrimidinringes von TS und Thiamin bei 6.13<sup>[7]</sup> bzw. 4.85<sup>[8]</sup> liegen.

Es war angenommen worden, daß  $\text{YF}^\ominus$  das kinetisch,  $\text{TS}^\ominus$  das thermodynamisch kontrollierte Produkt der Transformationen sei, wobei Thiamin mit  $\text{YF}^\ominus$  im Gleichgewicht stehe ( $\text{pK}_{\text{av}} = 11.4$ ) und Thiamin bei jedem pH-Wert durch die hydrolytische Öffnung seines Thiazoliumringes in  $\text{TS}^\ominus$  umgewandelt werde<sup>[1]</sup>. Wir postulieren, daß  $\text{YF}^\ominus$  in einer säurekatalysierten Reaktion unmittelbar in  $\text{TS}^\ominus$  umgewandelt werden kann (Schema 1). Aus den pK-Werten der in Frage kommenden protolytischen Reaktionen läßt sich eine Verteilung der sich im Gleichgewicht befindenden Reaktanden Thiamin,  $\text{YF}^\ominus$  und  $\text{YFH}$  bei gegebenen pH-Wert berechnen, und mit entsprechenden Geschwindigkeitskonstanten die Reaktionsgeschwindigkeiten für die von Maier und Metzler<sup>[1]</sup> sowie von uns vorgeschlagenen Reaktionswege abschätzen<sup>[9]</sup>. Es ergibt sich ein Verhältnis von ca.  $10^{-10}:1$ , wobei die berechnete Umwandlungsgeschwindigkeit für den direkten Zerfall von  $\text{YF}^\ominus$  zu  $\text{TS}^\ominus$  mit der gemessenen (Abb. 2) in der Größenordnung gut übereinstimmt, ein unsere Annahme stark stützendes Ergebnis.

Da  $\text{TS}^\ominus$  und  $\text{YF}^\ominus$  negativ geladen sind,  $\text{YF}^\ominus$  aber zu  $\text{YFH}$  protoniert wird, muß der Protonierung eine Deprotonierung folgen. Dem entspricht formal auch die Anlagerung eines  $\text{OH}^\ominus$ -Ions (Bildung der Pseudobase  $\text{YFHOH}$ ).  $\text{YF}^\ominus$  zerfällt also über eine ähnliche Ringöffnung wie die



Schema 1.

Thiazoliums Salze. Tatsächlich wird beim Dihydropyrimido-pyrimidin der Dihydropyrimidinring hydrolytisch leicht geöffnet<sup>[7]</sup>.

Wegen der geringen Basizität und Nucleophilie der NH<sub>2</sub>-Gruppe in TS<sup>⊖</sup> ist die Rückbildung von Thiamin aus TS<sup>⊖</sup> via YF<sup>⊖</sup> nicht möglich. Die Sequenz YF<sup>⊖</sup> → TS<sup>⊖</sup> ist deshalb irreversibel.

Eingegangen am 15. Dezember 1980,  
in geänderter Form am 29. Juli 1981 [Z 892]

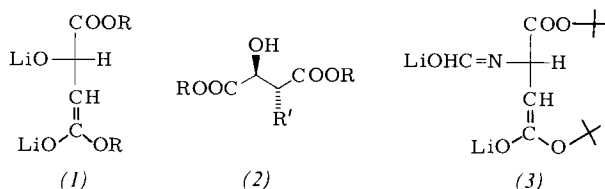
- [1] G. D. Maier, D. E. Metzler, J. Am. Chem. Soc. 79, 4386 (1957).
- [2] R. Hopmann, G. P. Brugnoli, B. Fol, J. Am. Chem. Soc., im Druck.
- [3] Zur Struktur vgl. Y. Asahi, E. Mizuta, Talanta 19, 567 (1972).
- [4] A. Watanabe, Y. Asahi, J. Pharm. Soc. 75, 1050 (1955); P. Haake, J. M. Duclos, Tetrahedron Lett. 1970, 461; Y. Asahi, M. Nagaoka, Chem. Pharm. Bull. 19, 1017 (1971); H. Nogami, J. Hasegawa, T. Rikihisa, ibid. 21, 858 (1973); J. M. Duclos, P. Haake, Biochemistry 13, 5358 (1974).
- [5] M. Eigen, Angew. Chem. 75, 489 (1963); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 3, 1 (1964).
- [6] C. Capellos, B. H. J. Bielski: Kinetik Systems, Wiley-Interscience, New York 1972, S. 119 ff.
- [7] R. Hopmann, B. Fol, noch unveröffentlicht.
- [8] A. M. Chauvet-Monges, Y. Martin-Borrel, A. Crevat, J. Fournier, Biochimie 56, 1269 (1974).
- [9] R. Hopmann, Ann. N. Y. Acad. Sci., im Druck.

## Alkylierung von Aminosäuren ohne Verlust der optischen Aktivität: α- und β-Alkylierung eines Asparaginsäure-Derivates

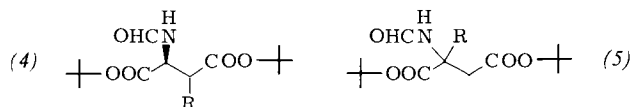
Von Dieter Seebach und Daniel Wasmuth<sup>[\*]</sup>

Professor Leopold Horner zum 70. Geburtstag gewidmet

Äpfelsäuremethyl- oder -ethylester wird durch zwei Äquivalente Lithiumdiisopropylamid (LDA) zum Dilithium-Derivat (1) doppelt deprotoniert; dessen Umsetzung mit verschiedenartigen Elektrophilen führt zu *erythro*-konfigurierten Produkten (2)<sup>[1]</sup>.



Um diese α-Alkylierung β-heterosubstituierter Carbonylverbindungen auf Asparaginsäure zu übertragen, versuchten wir, den (S)- oder (R)- oder L-(+)-N-Formyl-asparaginsäure-*tert*-butylester<sup>[2]</sup> zu (3) doppelt zu deprotonieren. Während dies mit LDA nur sehr schlecht gelang, erhielten wir durch Einwirkung von Lithiumdiethylamid (THF, -78 °C, 2 h) und Alkylierung mit Iodmethan, Iodethan, Allylbromid, oder Benzylbromid (-78 °C, 12 h) jeweils ein Gemisch aus β- und α-substituiertem Asparaginsäure-Derivat (4) bzw. (5) im Verhältnis von ca. 7 : 2 und in Gesamtausbeuten zwischen 60 und 70%. Die Isomerenpaare (4)/(5) lassen sich



(a), R = H; (b), R = CH<sub>3</sub>; (c), R = C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>; (d), R = CH<sub>2</sub>CH=CH<sub>2</sub>;  
(e), R = CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

[\*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl. sc. nat. D. Wasmuth  
Laboratorium für Organische Chemie  
der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
ETH-Zentrum, Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

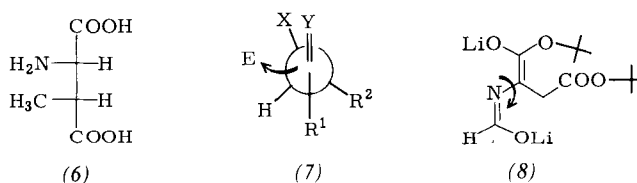
chromatographisch (Silicagel, Diethylether/Pentan) trennen. Die β-alkylierten α-Aminosäureester (4b)–(4e) sind nach ihrem chromatographischen Verhalten, ihrem Schmelzpunkt und/oder spezifischem Drehwert sowie <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren diastereomeren- und enantiomerenrein, liegen in Lösung aber – wie das Edukt (4a) selbst – in zwei rotameren Formen vor<sup>[3]</sup>. – Zu unserer Überraschung sind auch die α-alkylierten α-Aminosäureester (5b)–(5e) optisch aktiv. Durch fraktionierende Kristallisation konnte bei (5c)–(5e) ein Enantiomer angereichert werden; aus den so maximal erreichbaren Drehwerten und aus <sup>1</sup>H-NMR-Messungen mit chiralem Verschiebungsreagens Eu(tfc)<sub>3</sub> schließen wir auf einen Enantiomerenüberschuß von ca. 60% in den ursprünglich gebildeten Estern (5). – In Tabelle 1 sind einige charakteristische Daten der Verbindungen (4) und (5) angegeben.

Tabelle 1. Charakteristische physikalische Daten der umkristallisierten oder destillierten, analysenreinen β- und α-alkylierten Asparaginsäure-Derivate (4) bzw. (5). Außer bei (5b) sind die spezifischen Drehungen der Produkte (5) nach Abtrennung des racemischen Anteils angegeben.

Verbindung	Kp [°C/Torr] [a] Fp [°C]	[α] <sub>D</sub> <sup>20</sup> (c, CHCl <sub>3</sub> )
(4a) = (5a)	130/0.01	+ 44.4 (1.14)
(4b)	84–85	+ 16.8 (1.22)
(5b)	140/0.01	– 15.3 (1.27) [b]
(4c)	150/0.005	+ 1.0 (1.36)
(5c)	150/0.01	– 17.0 (1.07)
(4d)	140/0.005	+ 24.6 (1.05)
(5d)	77–78	+ 17.2 (1.00)
(4e)	102–103	+ 43.0 (1.45)
(5e)	106	+ 61.1 (1.05)

[a] Luftbadtemperatur bei Kugelrohrdestillation. [b] Ohne Enantiomerenanreicherung, nach Chromatographie (farbloses Öl).

Die Konfiguration des Methyl-Derivats (4b) haben wir bewiesen: Hydrolyse der *tert*-Butylester- und der Formamidgruppe liefert *erythro*- oder (2S,3R)-3-Methylasparaginsäure (6) ([α]<sub>D</sub><sup>20</sup> + 38.7 (c = 1.83, 5 N HCl; Lit. <sup>[4]</sup> [α]<sub>D</sub><sup>24</sup> + 35 (c = 2, 5 N HCl)). Wir nehmen an, daß alle Alkylierungsprodukte (4) *erythro*-konfiguriert sind; dies läßt sich mit der von uns für andere Reaktionen aufgestellten Regel<sup>[1a,5]</sup> erklären (vgl. (7), R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CO<sub>2</sub>*t*Bu,



X = NCHOLi, Y = C(OLi)(O-*t*Bu)). – Aus der α-Alkylierung des N-Formyl-asparaginsäureesters folgt, daß sich neben dem gewünschten Enolat (3) auch das Dilithium-Derivat (8) gebildet haben muß. Ob (8), das man als 6-Atom-8-Elektronen-π-System auffassen kann<sup>[6]</sup>, aufgrund axialer Chiralität – siehe die durch einen Pfeil hervorgehobene Bindung –, oder aber weil es mit dem chiralen (3) gemischte Aggregate<sup>[7]</sup> bildet, zu optisch aktiven α-Alkylierungsprodukten führt, muß durch weitere Untersuchungen geklärt werden. Falls die zuerst genannte Deutung sich als richtig erweisen sollte, könnten auch einfache Aminosäuren über Derivate vom Typ (8) (R statt CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>-*t*Bu) ohne Racemisierung alkylierbar sein<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 19. Juni 1981 [Z 894]

[1] a) D. Seebach, D. Wasmuth, Helv. Chim. Acta 63, 197 (1980); M. Züger, T. Weller, D. Seebach, ibid. 63, 2005 (1980); b) vgl. auch G. Fräter, ibid.