

7,15-Dihydroxy[2.2](2,6)pyridinophan: Darstellung über selenoorganische Stufen und Aggregation durch Wasserstoff-Brückenbindungen[☆]

Jörg Breitenbach^a, Martin Nieger^b und Fritz Vögtle^{*a}

Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität Bonn^a,
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

Anorganisch-chemisches Institut der Universität Bonn^b,
Gerhard-Domagk-Straße 1, W-5300 Bonn 1

Eingegangen am 11. Juni 1991

Key Words: Pyridinophane / Pyridone-pyridol equilibrium / Selenaphane / Hydrogen bonding

7,15-Dihydroxy[2.2](2,6)pyridinophane: Synthesis via Organoselenium Compounds and Aggregation by Hydrogen Bonds^{*}

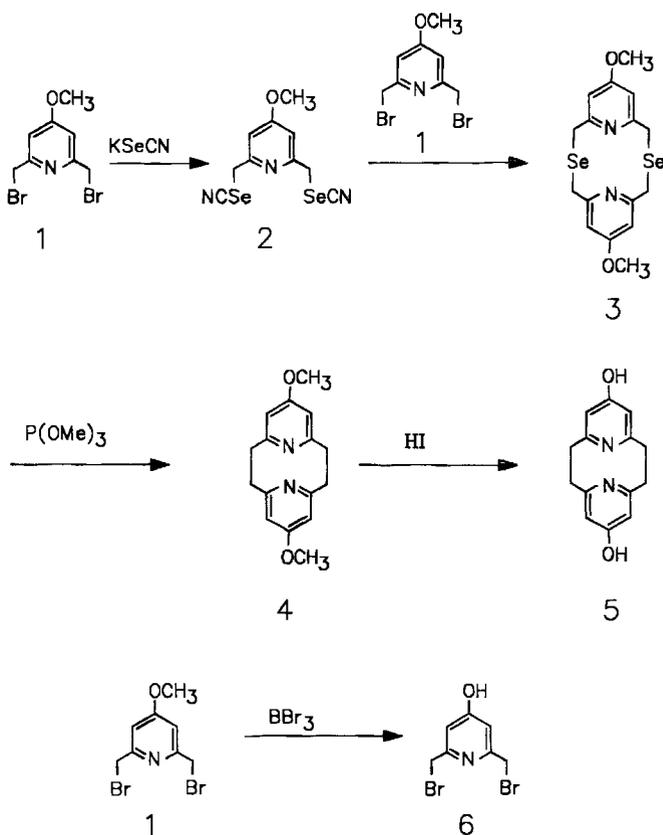
7,15-Dihydroxy[2.2](2,6)pyridinophane (**5**) was prepared by using dimethoxy-diselena[3.3]pyridinophane **3** as a precursor. The X-ray structural analyses of both phanes (**5** × 2 HI × 2

DMSO and **3**), show the extremely *syn*-shaped [3.3]phane **3** and the [2.2]phane **5** with antagonistically hydrogen-bonded solvent molecules.

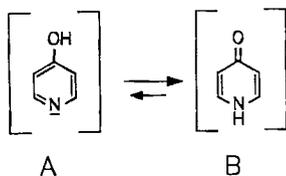
Die begrenzte Zugänglichkeit des 7,15-Dimethoxy-[2.2](2,6)pyridinophans (**4**) in Ausbeuten von nur 11%^[1] erschwerte bisher dessen weitere Funktionalisierung. Die Spaltung der Methylether-Funktionen des Methoxyphans **4** würde zu einem Hydroxy-Gruppen enthaltenden Pyridinophan **5** führen, dessen Verwendbarkeit als bifunktionaler Synthesebaustein^[2] ebenso sinnvoll erscheint wie die Möglichkeit, intermolekulare Wechselwirkungen an solchen Molekülen zu untersuchen. Nichtkovalente Verknüpfungen über Wasserstoff-Brücken (N···H–O) könnten zu einer intermolekularen Wechselwirkung des Phans **5** mit sich selbst oder mit anderen H-Brücken-Donoren oder -Acceptoren führen. Diese Wechselwirkungen könnten zur Selbstorganisation im Kristall führen^[3]. Der Frage, ob das Gleichgewicht 4-Pyridol (A) ⇌ 4-Pyridon (B) mit Hilfe der Verklammerung in einem [2.2]Phan-Gerüst beeinflussbar ist, sollte in diesem Zusammenhang überdies nachgegangen werden. Tatsächlich handelt es sich bei dem [2.2]Phan **5** um die verklammerte, gespannte Kombination zweier 4-Pyridone bzw. 4-Pyridole^[4].

reicht. Dazu wurde das aus Chelidamsäure^[5] erhaltliche **1** in Aceton mit Hilfe von Kaliumselenocyanat in das entsprechende 2,6-Bis(selenocyanatomethyl)pyridin **2** übergeführt^[6]. Dibromid **1** und Diselenocyanat **2** werden dann in

Schema 2. Synthese der Phane **3** und **5**



Schema 1. Gleichgewicht von Pyridol (A) und Pyridon (B)



Darstellung von **5**

Die Verbesserung der Gesamtausbeute an **4** wurde durch Einführung eines weiteren Syntheseschrittes, der reduktiven Kupplung des Selenocyanats **2** mit dem Dibromid **1**^[1] er-

der Cyclisierungsreaktion ($1 + 2 \rightarrow 3$) bei Raumtemperatur unter Inertbedingungen mit einem Überschuß an Natriumborhydrid umgesetzt^[7]. Es gelingt so, die Bildung hochmolekularer Produkte weitgehend einzuschränken^[8].

Die Deselenierung von **3** mit trockenem Trimethylphosphit durch Bestrahlung mit einer Hg-Hochdrucklampe wurde mit 35% Ausbeute durchgeführt^[9]. Die Ether-Spaltung mit Iodwasserstoffsäure ergab das Hydroxypyridinophan **5** in 98% Ausbeute.

Die Methylether-Funktionen von **4** konnten mit Bortribromid nicht gespalten werden. Versuche, das aus der Methoxypyridin-Verbindung **1** erhaltliche 2,6-Bis(brommethyl)-4-hydroxypyridin (**6**) direkt zu cyclisieren, scheiterten gleichfalls.

Röntgenstrukturen von **3** und **5** ($\times 2 \text{ HI} \times 2 \text{ DMSO}$)

Wie für ein [2.2](1,3)Phan zu erwarten^[10], liegt das Pyridinophan **5** (als zweifaches Pyridiniumiodid) im kristallinen Zustand in der *anti*-Konformation vor. Ebenso sind,

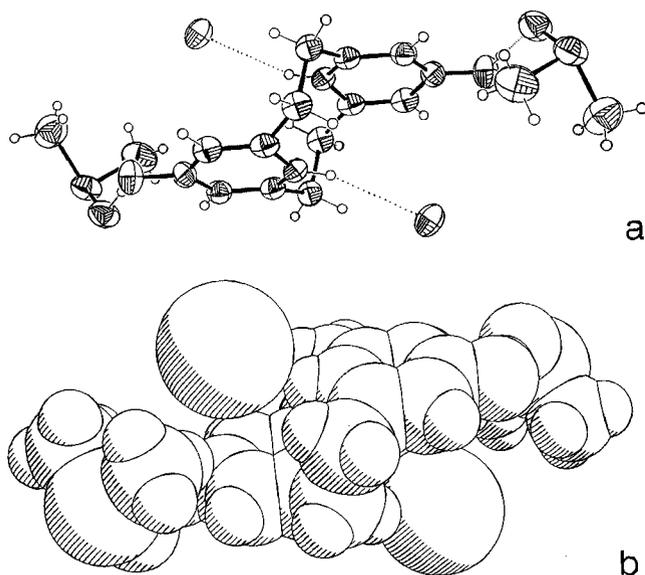


Abb. 1. Röntgenstruktur von **5**; Seitenansicht: a) Atomradien; b) van-der-Waals-Plot

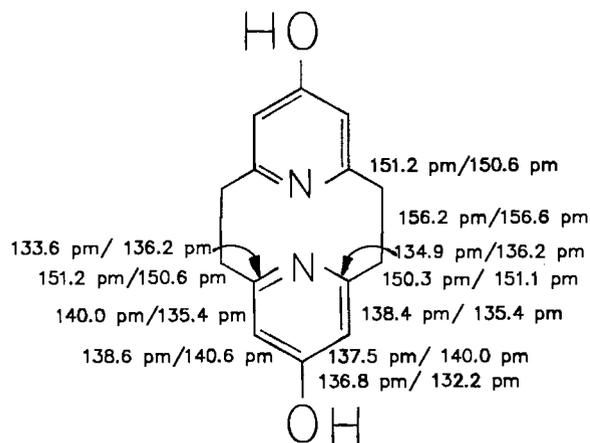


Abb. 2. Bindungslängen der Verbindungen **4**^[11] und **5** ($\times 2 \text{ HI} \times 2 \text{ DMSO}$) im Vergleich ([2.2]Phan-Gerüst von **4** und **5** schematisch)

wie bei dem Dimethoxyphan **4**, die beiden Pyridin-Ringe bootförmig verzerrt (Abb. 1). Das Molekül besitzt C_i -Symmetrie mit einem kristallographischen Inversionszentrum. In Abb. 2 sind die Bindungslängen des 7,15-Dimethoxyphans **4**^[11] mit denen der Dihydroxy-Verbindung **5** verglichen. Die Länge der C–O-Bindung von **5** entspricht mit 132.2(5) pm mehr der einer C=O-Bindung und ist um ca. 4 pm kürzer als bei **4**. Dieser Sachverhalt spiegelt sich auch in den IR-(C=O-Valenz: $\tilde{\nu} = 1645 \text{ cm}^{-1}$) und ¹³C-NMR-Daten ($\delta = 172.34$), also im kristallinen und im gelöstem Zustand der Verbindung **5** wider.

Auffallend ist der große N–N-Abstand (261 pm) in **5**, hervorgerufen durch die Protonierung der Pyridin-Stickstoff-Atome durch je ein Äquivalent Iodwasserstoff. Die beiden Stickstoff-Atome sind aus der Ebene der Pyridin-Ringe um 11.6° nach außen abgedrängt.

Durch Absättigung der Acceptor- (Pyridin-N-Atom) und Donor-Positionen (Hydroxy-Gruppen) über Wasserstoff-Brücken entsteht ein mit je vier Lösungsmittelmolekülen (zwei Moleküle Dimethylsulfoxid und Iodwasserstoffsäure) koordiniertes Pyridinophan-Gerüst, dessen heterocyclische Sechsringe allerdings eine Pyridon-Struktur aufweisen (Abb. 1). Dabei sind die einzelnen Molekülverbände im Kristall isoliert, also nicht durch weitere Wasserstoff-Brückenbindungen verknüpft. Die Stickstoff-Atome binden je ein Proton der Iodwasserstoffsäure; die Bindungslänge N–H (89

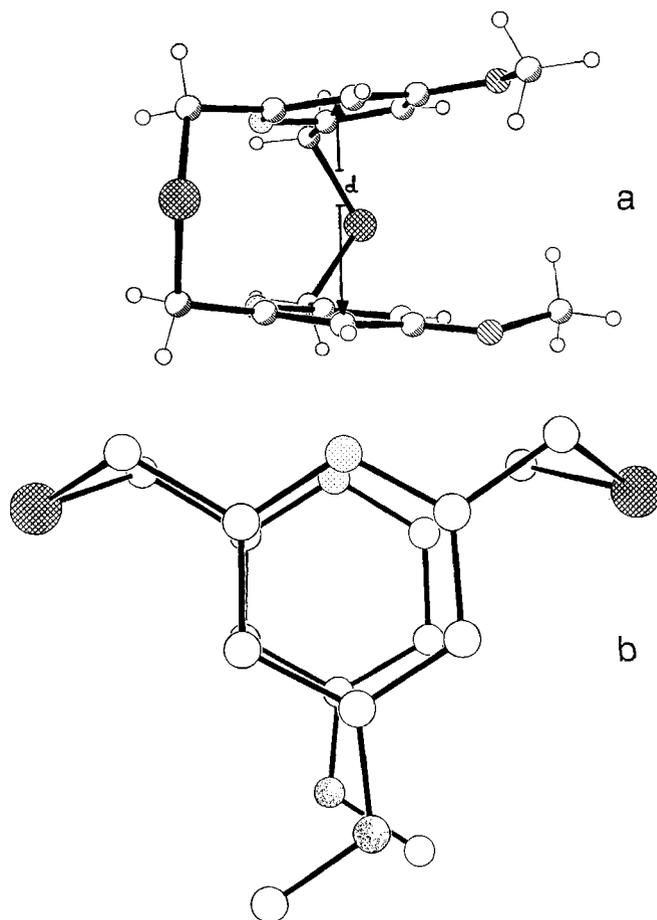


Abb. 3. Röntgenstruktur von **3**: a) Seitenansicht; b) Aufsicht

pm) zeigt die Protonierung der Stickstoff-Atome deutlich. Zugleich ist eine verlängerte H–I-Bindung (262 pm) festzustellen. Der Winkel I–H–N beträgt 160.5°. Die Hydroxy-Gruppen bilden eine H-Brücke zu einem Dimethylsulfoxid-Molekül (Bindungslänge O–H 83 pm; Länge der Wasserstoff-Brückenbindung O···H 171.3 pm; Winkel O–H···O 173.9°). Damit enthüllt die Röntgenstruktur des 7,15-Dihydroxy[2.2](2,6)pyridinophans (**5**) eine protonierte Spezies im Zwischenbereich von Pyridol und Pyridon^[11].

Die Röntgenstruktur des Selenaphans **3** zeigt eine für [3.3]Phane^[12] charakteristische *syn*-Konformation, die hier besonders ausgeprägt ist (Abb. 3). Mit einem Winkel von nur 13° zwischen den beiden Ringebenen liegt das im Kristall am stärksten *syn*-orientierte [3.3]Pyridinophan vor. Das Diselena[3.3]metacyclophan zeigt verglichen damit einen Winkel von 19.1°^[13]. Begünstigt scheint diese Anordnung durch die großen Selen-Brückenatome. Der Abstand *d* zwischen den beiden Pyridin-Ringebenen von ihrem jeweiligen Zentrum aus gemessen beträgt 342 pm.

Die Koplanarität der Pyridin-Ringe im Kristall bedingt die Ausrichtung der Methoxy-Gruppen in entgegengesetzte Richtungen.

Die Pyridon-Struktur in **5** (× 2 HI × 2 DMSO) belegt die Fähigkeit von Hydroxypyridinophanen, intermolekulare Wechselwirkungen einzugehen und so supramolekulare Assoziate im Kristall zu bilden.

Experimenteller Teil

Geräte: Dünnschichtchromatographie: DC-Alufolien, Kieselgel 60F₂₅₄ (Merck). – Säulenchromatographie: Kieselgel (63–100 µm) (Merck). – Schmp.: Kofler-Mikroskop-Heiztisch. – IR: Bruker IFS 113. – ¹H-NMR: Bruker WH-200 (200 MHz). – ¹³C-NMR: WH-90 (20.64 MHz). – MS: MS-30, MS-50 A.E.I.

8,17-Dimethoxy-2,11-diselena-[3.3](2,6)pyridinophan (3): Zu einer gerührten Lösung von **1** (725 mg, 2.74 mmol) in entgastem, absolutem Aceton (100 ml) wird bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von 790 mg (5.49 mmol) Kaliumselenocyanat im gleichen Lösemittel (100 ml) getropft. Man läßt ca. 12 h rühren, filtriert das ausgefallene Kaliumbromid ab und engt die Lösung bis zur Trockene ein. Das so gewonnene **2** wird als Lösung in absolutem, entgastem Ethanol/THF (1:1.5, v/v) (250 ml) während 13 h simultan zu einer Lösung von 647 mg (2.19 mmol) 2,6-Bis(brommethyl)-4-methoxypyridin (**1**) im gleichen Lösungsmittelgemisch (250 ml) zu einer Vorlage aus 850 ml Ethanol/THF (1:1.9, v/v) und 2 g (52.63 mmol) NaBH₄ getropft. Nach beendeter Zugabe wird das Lösemittel abdestilliert und der Rückstand in 400 ml Dichlormethan aufgenommen, mit 100 ml Wasser gewaschen, die organische Phase mit MgSO₄ getrocknet und nochmals zur Trockene eingengt. Der Rückstand wird an Kieselgel mit Dichlormethan/Methanol (20:1, v/v) chromatographiert; R_f = 0.6 [Dichlormethan/Methanol (20:1, v/v)], Ausb. 856 mg (88%), Schmp. 175–177°C. – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int}): δ = 3.71 (s, 6H, OCH₃), 3.99 (s, 8H, CH₂Se), 6.57 (s, 4H, Ar-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS_{int}): δ = 30.19 (OCH₃), 55.00 (SeCH₂), 107.39, 159.55, 166.27. – MS (EI): *m/z* (%) = 430 (25) [M⁺], 349 (100) [M⁺ – Se], 215 (10).

7,15-Dimethoxy[2.2](2,6)pyridinophan (4): 500 mg (1.16 mmol) **3** werden in 200 ml über Natrium destilliertem Trimethylphosphit suspendiert. Die Suspension wird unter Schutzgas mit einer Quecksilber-Hochdrucklampe 10 h bestrahlt. Anschließend wird das Trimethylphosphit abdestilliert und der Rückstand zur Entfernung des

Reagens mehrmals aus Aceton umkristallisiert; Ausb. 110 mg (35%), Schmp. 251°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1595 cm⁻¹ (s), 1575, 1470 (C=C, C=N). – ¹H-NMR (CDCl₃, TMS_{int}): δ = 2.51 (br. CH₂CH₂), 3.07 (br., CH₂CH₂), 3.76 (s, 6H, OCH₃), 6.63 (s, 4H, Py-H). – ¹³C-NMR (CDCl₃, TMS_{int}): δ = 40.64 (CH₂), 54.90 (OCH₃), 105.88, 161.61, 167.29. – MS (70eV): *m/z* (%) = 270.1368 (100) [M⁺] (ber. 270.1368), 255 (40) [M⁺ – CH₃], 239 (25) [M⁺ – OCH₃].

7,15-Dihydroxy[2.2](2,6)pyridinophan (5): 259 mg (0.96 mmol) **4** werden in 20 ml 57proz. Iodwasserstoffsäure 2 h unter Rückfluß erhitzt. Während der Reaktion geht das Edukt in Lösung. Nach 2 h fällt ein weißer Feststoff aus. Man läßt die Lösung auf Raumtemperatur kommen und filtriert ab. Der Feststoff wird mit Methanol gewaschen und aus Ethanol/Wasser (2:1, v/v) umkristallisiert; Ausb. 220 mg (98%), Schmp. >300°C. – IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1645 cm⁻¹ (s) (CO), 1550 (s) (C=C). – ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO, TMS_{int}): δ = 3.04 (s, 8H, CH₂), 7.20 (s, 4H, Ar-H). – ¹³C-NMR

Tab. 1. Koordinaten und Koeffizienten *U*_{eq} der äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren (× 10⁻³) [pm²] der Nichtwasserstoff-Atome der asymmetrischen Einheit von **3** und **5** mit den Standardabweichungen der letzten Stelle in Klammern

3				
	x	y	z	U(eq)
C(1)	3780(3)	3719(4)	5455(3)	41(2)
Se(2)	3800(1)	1774(1)	4866(1)	39(1)
C(3)	4238(3)	2317(5)	3788(4)	42(2)
C(4)	3484(3)	3211(4)	2845(3)	35(2)
C(5)	2497(3)	2679(5)	2146(3)	39(2)
C(6)	1868(3)	3551(5)	1267(3)	38(2)
O(7)	888(3)	3186(3)	497(3)	57(2)
C(8)	457(4)	1844(6)	629(5)	77(3)
C(9)	2213(4)	4920(5)	1126(4)	44(2)
C(10)	3189(4)	5363(5)	1870(3)	38(2)
N(11)	3830(3)	4528(4)	2712(3)	38(2)
C(1')	3580(4)	6876(5)	1787(4)	51(2)
Se(2')	2768(1)	8503(1)	1904(1)	51(1)
C(3')	3046(4)	8223(5)	3405(4)	47(2)
C(4')	2619(3)	6847(4)	3638(3)	37(2)
C(5')	1566(3)	6512(5)	3061(3)	39(2)
C(6')	1233(3)	5226(4)	3333(3)	34(2)
O(7')	235(2)	4734(4)	2832(3)	48(1)
C(8')	-449(4)	5412(7)	1834(4)	69(3)
C(9')	1936(3)	4329(4)	4145(3)	35(2)
C(10')	2969(3)	4733(4)	4647(3)	35(2)
N(11')	3305(3)	5985(4)	4420(3)	36(2)

5 (× 2 HI × 2 DMSO)				
	x	y	z	U(eq)
O(1)	3948(4)	1431(3)	-1617(2)	56(1)
C(1)	1944(4)	-893(4)	1325(3)	41(1)
C(2)	2267(5)	585(4)	1307(3)	43(1)
C(3)	1982(4)	1068(3)	336(3)	38(1)
C(4)	3172(5)	1177(4)	-191(3)	41(1)
C(5)	2734(4)	1340(4)	-1135(3)	40(1)
C(6)	1035(4)	1301(3)	-1529(3)	39(1)
C(7)	-136(4)	1205(3)	-989(3)	37(1)
N(1)	360(3)	1214(3)	-68(2)	35(1)
I(1)	-2442(1)	2429(1)	1220(1)	53(1)
S(1)	2758(2)	520(1)	-4057(1)	58(1)
O(11)	2865(4)	1531(3)	-3321(2)	62(1)
C(11)	1132(7)	-533(5)	-3878(4)	75(2)
C(12)	4453(7)	-543(5)	-3731(4)	83(2)

([D₆]DMSO, TMS_{int}): $\delta = 35.09$ (CH₂), 112.91, 156.44, 172.37. – MS (70 eV): m/z (%) = 242.1056 (2.92) [M⁺] (ber. 242.1055).

2,6-Bis(bromomethyl)-4-hydroxypyridin (6): 10.0 g (33.90 mmol) **1** werden in 90 ml absolutem Chloroform gelöst. Dazu tropft man eine Lösung von 17.84 g (71.2 mmol) Bortribromid in 7 ml Chloroform. Nach beendeter Zugabe erhitzt man 4 h unter Rückfluß und läßt dann 12 h bei Raumtemperatur stehen. Anschließend versetzt man vorsichtig mit 35 ml Methanol, dann mit 100 ml 8proz. NaHCO₃-Lösung und 150 ml H₂O. Die organische Phase wird abgetrennt, die wäßrige 3 × mit je 50 ml Dichlormethan extrahiert, und die vereinigten organischen Phasen werden mit MgSO₄ getrocknet. Anschließend wird das Lösemittel abdestilliert und der Rückstand aus wenig Aceton umkristallisiert; R_f: 0.49 [Dichlormethan/Methanol (10:1, v/v)], Ausb. 3.60 g (38%), Schmp. 192–194 °C. – ¹H-NMR (90 MHz, [D₆]DMSO, TMS_{int}): $\delta = 4.52$ (s, 4H, CH₂Br), 7.45 (s, 6H, Py-H). – ¹³C-NMR ([D₆]DMSO, TMS_{int}): $\delta = 28.71$ (CH₂Br), 112.43, 154.00, 170.03. – MS (70eV): m/z (%) = 280.9 (25) [M⁺], 201 (100), 121 (60).

Röntgenkristallstrukturanalyse von 3: Die Züchtung des Kristalls erfolgte durch Dampfdiffusion von Petrolether (Siedebereich 40–60 °C) in eine Lösung von **3** in Dichlormethan. Kristalldaten für **3**: C₁₆H₁₈N₂O₂Se₂; 428.25 g mol⁻¹; farblose Kristalle; 0.50 × 0.50 × 0.70 mm; monoklin; Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14); $a = 14.678(1)$, $b = 9.027(1)$, $c = 13.972(1)$ Å; $\beta = 118.23(1)^\circ$; $V = 1631.1(3)$ Å³; $Z = 4$, $d_{\text{ber.}} = 1.744$ g cm⁻³; $F(000) = 848$, Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; ω/Θ -Scans, Scanbreite (in Θ) $0.9^\circ + 0.35 \tan \Theta$; $2\Theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ($-17 \leq h \leq +15$, $0 \leq k \leq +10$, $0 \leq l \leq +16$); Raumtemperatur; Mo-K α -Strahlung [$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 4.09$ mm⁻¹];

empirische Absorptionskorrektur mit dem Programm XABS^[14]; Extinktionskorrektur; gemessene Reflexe 3201; unabhängige Reflexe 2873; beobachtete Reflexe 2219 [$F > 4\sigma(F)$]; 200 verfeinerte Parameter; Lösung der Struktur mit Direkten Methoden (Verfeinerung: full-matrix least squares); H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem Reiter-Modell verfeinert; $R = 0.038$; $wR = 0.043$ [$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005 \cdot F^2$]; $R_w = 0.037$; größte Restelektronendichte 0.62 eÅ⁻³ (in der Nähe der Se-Atome).

Röntgenkristallstrukturanalyse von 5 (× 2 HI × 2 DMSO): Die Züchtung des Kristalls erfolgte durch Überschichtung einer Lösung von **5** in Dimethylsulfoxid/HI mit Ethanol. Kristalldaten für **5** × 2 HI × 2 DMSO: C₁₈H₂₈I₂N₂O₄S₂; 654.3 g mol⁻¹; farblose Kristalle; 0.25 × 0.30 × 0.50 mm; monoklin; Raumgruppe P2₁/c (Nr. 14); $a = 8.143(1)$, $b = 10.439(1)$, $c = 14.903(3)$ Å; $\beta = 100.0(1)^\circ$; $V = 1247.7(3)$ Å³; $Z = 2$; $d_{\text{ber.}} = 1.742$ g cm⁻³; $F(000) = 640$; Nicolet-R3m/V-Diffraktometer; ω -Scans; Scanbreite 1.2°; $2\Theta_{\text{max}} = 50^\circ$ ($-9 \leq h \leq +9$, $0 \leq k \leq +12$, $0 \leq l \leq +17$); Raumtemperatur; Mo-K α -Strahlung [$\mu(\text{Mo-K}\alpha) = 2.68$ mm⁻¹]; gemessene Reflexe 2407; unabhängige Reflexe 2180; beobachtete Reflexe 1867 [$F > 4\sigma(F)$]; 133 verfeinerte Parameter, Lösung der Struktur mit Direkten Methoden (Verfeinerung: full-matrix least squares); H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem Reiter-Modell verfeinert; Amino- und Hydroxy-H-Atome frei verfeinert [mit $U(\text{H}_O) = 0.08$ Å² und $r_{\text{OH}} = 0.85(2)$ Å bzw. $U(\text{H}_N) = 0.05$ Å² und $r_{\text{NH}} = 0.90(2)$]; $R = 0.033$; $R_w = 0.039$ [$w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0001 \cdot F^2$]; größte Restelektronendichte 0.55 eÅ⁻³ (in der Nähe des Iod-Atoms). Atomkoordinaten für die Röntgenstrukturen der Verbindungen **3** und **5** vgl. Tab. 1 und Abb. 4.

CAS-Registry-Nummern

1: 86045-20-7 / **3:** 135509-16-9 / **4:** 117203-19-7 / **5:** 135509-18-1 / **5 · 2HI · 2 DMSO:** 135733-15-2 / **6:** 135509-17-0

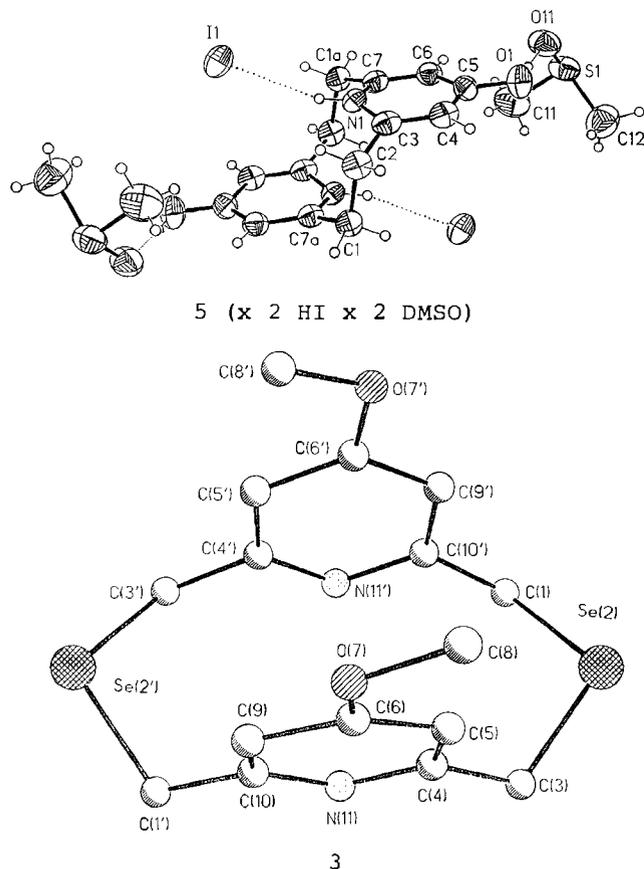


Abb. 4. Perspektivische Ansicht der Moleküle **3** und **5** mit Bezeichnung der Atome

* Herrn Professor Siegfried Hünig zum 70. Geburtstag gewidmet.

- [1] F. Vögtle, U. Körsgen, H. Puff, H. Reuter, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 343–346.
- [2] G. Isele, K. Scheib, *Chem. Ber.* **1975**, *108*, 2312–2319; W. Flitsch, M. Niedenbrück, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 55–58.
- [3] G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1991**, 426–428; F. H. Allen, S. Bellard, M. C. Brice, B. A. Cartwright, A. Doubleday, H. Higgs, T. Hummelink, B. G. Hummelink-Peters, O. Kennard, W. D. Motherwell, J. R. Rodgers, D. G. Watson, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1979**, *35*, 2331–2339.
- [4] A. Kaito, M. Hatano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1980**, *53*, 3069–3072; S. Stoyanov, I. Petkov, L. Antonov, T. Stoyanova, P. Karagiannidis, P. Aslandidis, *Can. J. Chem.* **1990**, *68*, 1482–1489.
- [5] E. R. Riegel, M. C. Reinhard, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 1344–1345.
- [6] M. Hojjatie, S. Muralidharan, H. Freiser, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 1611–1622.
- [7] T. Otsubo, F. Ogura, H. Yamaguchi, *Synth. Commun.* **1980**, *10*, 595–601.
- [8] H. Higuchi, K. Tani, T. Otsubo, Y. Sakata, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1987**, *60*, 4027–4036.
- [9] R. H. Mitchell, *Can. J. Chem.* **1980**, *58*, 1398–1406.
- [10] F. Vögtle, P. Neumann, *Angew. Chem.* **1972**, *84*, 75–85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, *11*, 73; V. Boekelheide *Top. Curr. Chem.* **1983**, *113*, 87–143.
- [11] F. Vögtle, J. Breitenbach, M. Nieger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1991**, 860–862.
- [12] R. H. Mitchell, K. S. Weerawarna, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 5587–5588.
- [13] G. W. Bushnell, R. H. Mitchell, *Can. J. Chem.* **1982**, *60*, 362–367.
- [14] B. Moezzi, Ph. D. Dissertation, University of California, Davis, USA, **1987**.

[232/91]