

138. Enantioselektive Reaktionen an porphinoïden Nickelkomplexen¹⁾von Kurt Meier²⁾ und Rolf Scheffold³⁾

Institut für organische Chemie der Universität Bern, Freiestrasse 3, CH-3012 Bern

(13. V. 81)

Enantioselective Reactions on Porphine Type Nickel Complexes*Summary*

The thermodynamically controlled addition of alcohols to (+)-(1*R*)-[1-methyl-8*H*-HDP]nickelperchlorate (**1**; e.e. 92%) yields exclusively the corresponding *cis*-1,1-disubstituted porphinoïds. Chemical transformation of functional groups in the alkoxy side-chain of the chiral addition product followed by acid catalyzed elimination yields the derived alcohols and **1**. By this procedure, the following enantioselective transformations were studied: methylation of *meso*-2,3-butandiol (**5**) to (+)-(2*R*,3*S*)-3-methoxy-2-butanol (**8a**; e.e. 87%), diimide reduction of 2-ethylallyl alcohol (**9**) to (+)-(2*R*)-2-methyl-1-butanol (**12a**; e.e. 15%), and hydride reduction of 4-hydroxy-2-butanone (**13**) to (+)-(3*S*)-1,3-butandiol (**16a**; e.e. 20%). Addition of 2,2-dimethyl-1,3-propandiol (**17**) to **4**, followed by esterification of the free hydroxy group with trifluoromethanesulfonic anhydride and solvolysis of the sulfonate **19** yielded a bridged complex with unrearranged alkyl chain for which structure **20** is proposed.

Einleitung. – Die vorangehende Mitteilung [1] hatte die Ermittlung der Chiralität von (+)-(1*R*)-[1-Methyl-8*H*-HDP]nickel(II)-perchlorat (**1**)⁴⁾ [3] über eine enantioselektive Synthese von (–)-(2*R*)-2-Methyl-2,3-butandiol aus racemischem 3-Hydroxy-2-butanon zum Gegenstand. Diese Mitteilung behandelt Untersuchungen zur Fra-

1) 13. Mitt. über «Synthese und Reaktionen von Metallkomplexen mit porphinoïdem Ligandsystem»; 12. Mitt. [1].

2) Auszug aus der Dissertation von Kurt Meier [2].

3) Korrespondenzautor.

4) Zur Nomenklatur dieser Komplexe vgl. Anhang in [4]. Die vollständigen Namen lauten: (1,2,2,3,3,7,7,8,8,12,12,13,13,17,17,18,18-heptadecamethyl-10,20-diaza-octahydroporphin]nickel-perchlorat (**1**); [1-Alkanyloxy-2,2,3,3,7,7,8,8,11,11,12,12,13,13,17,17,18,18-heptadecamethyl-10,20-diaza-decahydroporphinato(2–)]nickel [**5**: 1-methoxy-, **6**: 1-(2'-Hydroxy-1'-methylpropoxy)-, **7**: 1-(2'-Methoxy-1'-methylpropoxy)-, **10**: 1-(2'-Äthylallyloxy)-, **11**: 1-(2'-Methyl-1'-butoxy)-, **14**: 1-(3'-Oxo-1'-butoxy)-, **15**: 1-(3'-Hydroxy-1'-butoxy)-, **18**: 1-(3'-Hydroxy-2',2'-dimethyl-1'-propoxy) und **19**: 1-(2',2'-Dimethyl-3'-trifluormethan-sulfonyloxy-1'-propoxy)-]; [21,1-(2',2'-Dimethyl-trimethylen-1'-oxy)-2,2,3,3,7,7,8,8,11,12,12,13,13,17,17,18,18-heptadecamethyl-10,20-diaza-decahydroporphinato (1–)]nickel-trifluormethan-sulfonat (**20**).

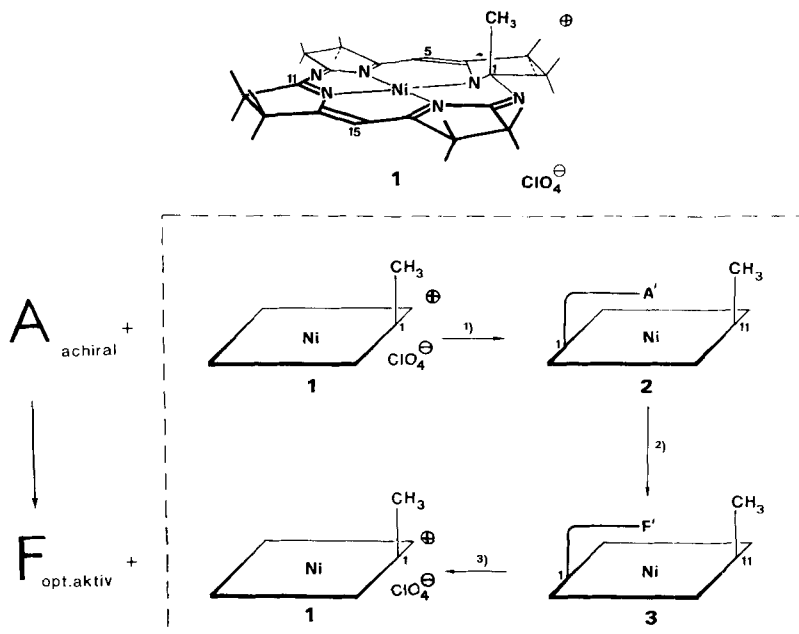
ge, inwieweit der Nickelkomplex **1** als recyclisierbare chirale Matrix zur enantioselektiven Synthese eingesetzt werden kann.

Die in *Schema 1* dargestellte Reaktionssequenz zur Überführung von optisch inaktivem Ausgangsmaterial **A** in ein optisch aktives Produkt **F** umfasst drei Reaktionsschritte: 1) Addition des Ausgangsmaterials **A** an **1** zur *cis*-1,11-disubstituierten Verbindung **2** [5] [6]. Dazu muss **A** mindestens ein nucleophiles Reaktionszentrum enthalten. Weist **A** zwei konstitutionell gleiche, enantiotopie nucleophile Zentren auf, sind zwei Diastereomeren **2a** und **2b** in ungleichem Verhältnis zu erwarten. Ist **A** chiral, jedoch racemisch, entstehen im allgemeinen ebenfalls zwei diastereomere Additionsprodukte **2a** und **2b**, eines davon jedoch bevorzugt, sofern **A** im Überschuss eingesetzt wird oder seine Konfiguration invertiert werden kann [1].

2) Umwandlung funktioneller Gruppen im gebundenen Addenden **A'** mit achiralen Reagentien zum modifizierten Addenden **F'** in Verbindung **3**. Dabei kann ein zusätzliches Chiralitätszentrum im gebundenen **F'** aufgebaut werden, wobei zwei Diastereomeren **3a** und **3b** in ungleichem Verhältnis zu erwarten sind. Um einen möglichen dirigierenden Einfluss des Zentralatoms Ni(II) auf die Stereochemie dieser Umsetzung zu studieren, wurden in diese Untersuchung je eine Reaktion einbezogen, in welcher ein anionischer, ein ungeladener und ein kationischer Übergangszustand durchschritten wird.

3) Säureinduzierte Eliminierung des modifizierten chiralen Addenden **F'** aus Verbindung **3** unter Rückbildung von **1**.

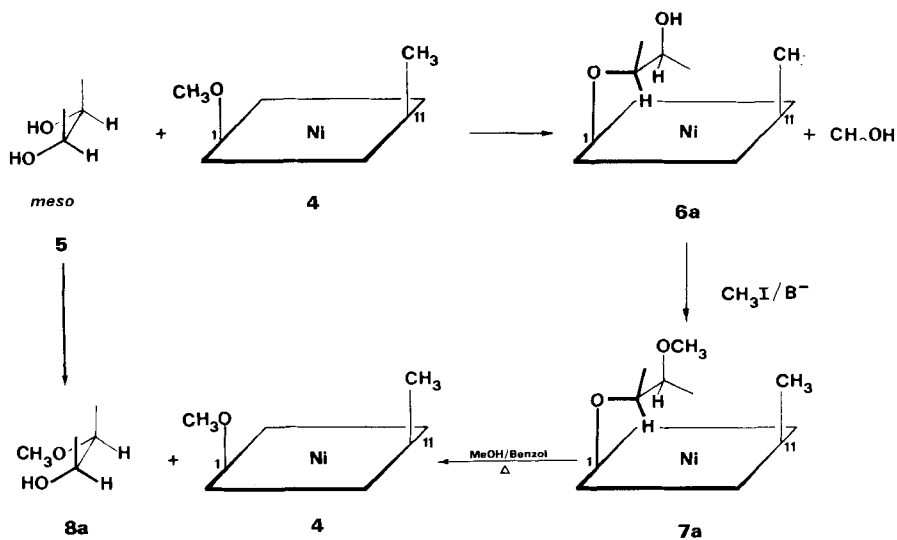
Schema 1. Prinzip der enantioselektiven Synthese von optisch aktivem **F** aus achiralem bzw. racemischem **A** mit Hilfe von (+)-(1*R*)-[1-Methyl-8*H*-HDP]nickel(II)-perchlorat (**1**)



Bei der enantioselektiven Überführung von **A** in **F** kann also der Additionsschritt **1** → **2**, die Umwandlung **2** → **3** oder die Kombination beider Schritte konfigurationsbestimmend sein.

Enantioselektive Synthese über enantioselektive Addition der Seitenkette an den chiralen Komplex. – Der Aufbau eines Additionsproduktes **2** mit einem alkoholischen Addenden **A** kann entweder durch Addition des Alkoholates von **A** an **1** oder durch eine über Eliminierung und Addition verlaufende säurekatalysierte Substitution [5] [6] der Methoxygruppe durch den Alkohol **A** in (+)-(1*S*,11*R*)-[1-Methoxy-11-methyl-10*H*-HDP(2-)]nickel (**4**) [1] erfolgen. Der um den Faktor 4,2 : 1 bevorzugte enantioselektive Einbau des (3*R*)- vor dem (3*S*)-Enantiomeren von racemischem 3-Hydroxy-2-butanon in **4** wurde im Zusammenhang mit der Zuordnung der Chiralität von **1** bereits beschrieben [1]. Als weiteres Beispiel untersuchten wir die Enantioselektivität der Addition eines Diols mit zwei enantiotopen Hydroxylgruppen.

Schema 2. *Enantioselektive Methylierung von meso-2,3-Butandiol (5) (nur das bevorzugt gebildete Isomere a ist jeweils gezeichnet)*

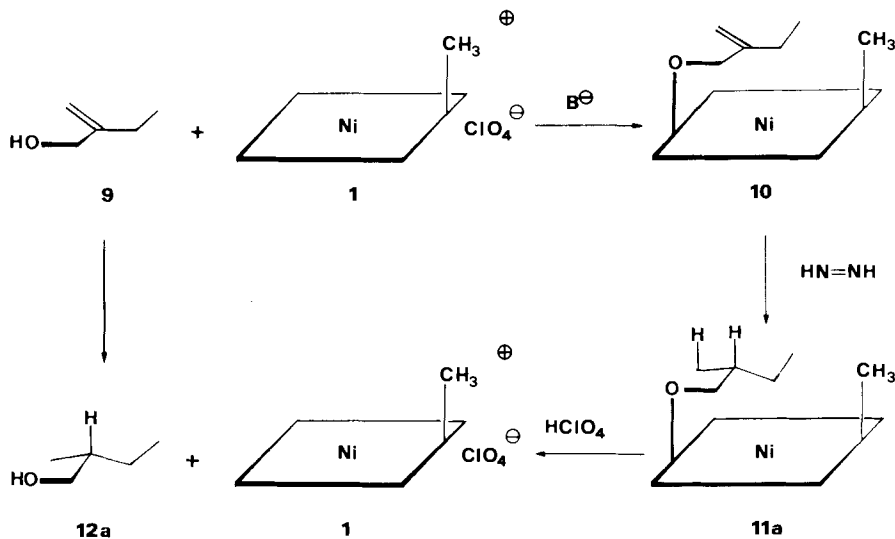


Wurde gemäss *Schema 2* meso-2,3-Butandiol (**5**) mit **4** (Enantiomerenreinheit ca. 92%) in Gegenwart einer katalytischen Menge an **1** in siedendem Toluol umgesetzt, so bildete sich zu 97% (bzgl. **4**) ein Gemisch diastereomerer Additionsprodukte **6a/6b**. Aus dem Integrationsverhältnis der ¹H-NMR.-Singulett-Signale der Methylgruppen an C(11) bei 1,79 und 1,99 ppm wurde das Verhältnis **6a/6b** zu 10 : 1 abgeschätzt (in *Schema 2* ist das bevorzugt gebildete Isomere **6a** dargestellt). Nach Verätherung der freien Hydroxylgruppe in **6a/6b** mittels Methyljodid und Butyllithium wurde in 99% Ausbeute das Methyläther-Gemisch **7a/7b** erhalten, aus welchem nach einmaliger Kristallisation (aus THF/DMF) in 58% Ausbeute das zu 95% isomerenreine Diastereomere **7a** isoliert wurde. Zur Abspaltung der Methoxyalkoxy-Seitenkette wurde **7a** mit einem Überschuss an Methanol in Benzol gekocht. Nach

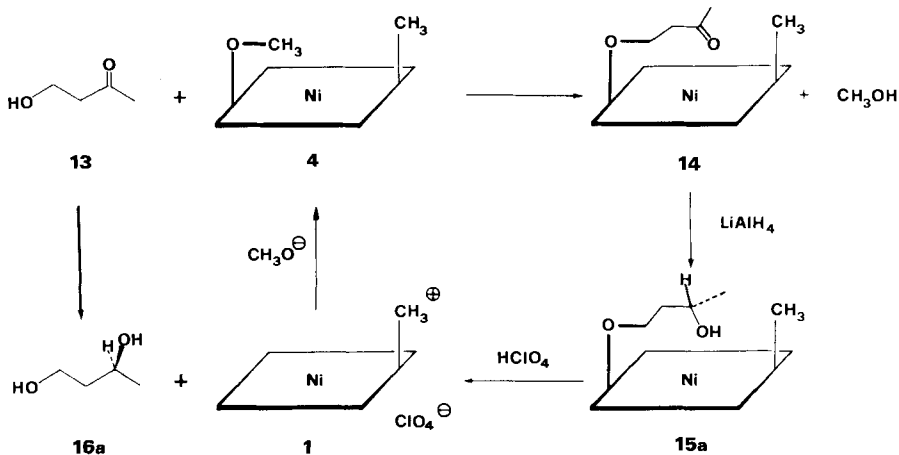
Destillation des flüchtigen Anteils und dessen gas-chromatographischer Auftrennung wurde in 37% Ausbeute ein Methoxy-alkohol mit einer spezifischen Drehung $[\alpha]_{589}^{20} = +14,5^\circ$ ($c = 1,66$, CH_2Cl_2) isoliert. Aufgrund des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums und Konfigurationszuordnung von *Helmkamp & Jones* [7] kommt ihm die *erythro*-Struktur (+)-(2*R*,3*S*)-3-Methoxy-2-butanol (**8a**) zu. Aus der optischen Reinheit von **4** und dem Isomerenverhältnis **7a**/**7b** = 20 : 1 errechnet sich für **8a** eine optische Reinheit von ca. 87%, was mit der gemessenen Drehung und Literaturwerten [7] gut übereinstimmt. Der Destillationsrückstand war praktisch quantitativ Nickelkomplex **4** mit unveränderter optischer Reinheit.

Enantioselektive Synthese über diastereoselektive Reduktionen funktioneller Gruppen in der Seitenkette. – Wird ein ungesättigter Alkohol mit C_s -Symmetrie an **1** addiert, so entsteht ein Additionsprodukt, in welchem die beiden Seiten der Doppelbindung im Addenden zueinander diastereotop sind. Um den Einfluss der chiralen Matrix auf eine Reaktion mit einem ungeladenen Übergangszustand zu studieren, untersuchten wir die Diimid-Reduktion [8] von 2-Äthylallylalkohol (**9**) gemäss *Schema 3*. Dazu wurde vorerst das Anion von 2-Äthylallylalkohol (**9**) an **1** addiert, wobei in 77% Ausbeute das Additionsprodukt **10**, $[\alpha]_{589}^{20} = 1120^\circ$, isoliert wurde. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum erscheint das Singulett von $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(11)$ bei 1,83 ppm, die diastereotopen Protonen der CH_2O -Gruppe geben Anlass zu einem ungewöhnlich stark aufgespaltenen *AX*-System bei 4,68 und 6,78 ppm mit $J = 11$ Hz. Das UV./VIS.-Spektrum von **10** zeigt grosse Ähnlichkeit mit dem Spektrum von **4**; eine wesentliche Wechselwirkung zwischen dem Zentralatom und der C,C-Doppelbindung ist daher auszuschliessen. Die Reduktion von **10** mit aus Hydrazin *in situ* erzeugtem Diimid lieferte quantitativ ein Gemisch, welches neben ca. 10% **10** die diastereomeren Produkte **11a** und **11b** enthielt. Das Verhältnis **11a**/**11b** von ca. 1,5 : 1 ergab sich durch Abschätzung der relativen Intensität der $^1\text{H-NMR}$ -Signale ($d \times d$, $J = 9$ und 7 Hz) je eines der diastereotopen Protonen der CH_2O -Gruppe, welche für **11a** bei 3,65 ppm und für **11b** bei 3,74 ppm zentriert sind. Als Vergleichsmaterial diente reines **11b**, welches durch baseninduzierte Addition von (–)-(S)-2-Methyl-1-butanol an **1** hergestellt worden war [2]. Zur Abspaltung der Seitenkette aus **11a**/**11b** wurde mit Perchlorsäure versetzt, der flüchtige Anteil nach Neutralisation abdestilliert und gas-chromatographisch aufgetrennt. Dabei wurde in 29% Ausbeute (+)-(2*R*)-2-Methyl-1-butanol (**12a**) mit $[\alpha]_{589}^{20} = +0,74^\circ$ ($c = 2,31$, CHCl_3) isoliert, welchem gemäss Vergleich mit Literaturwerten [9] eine Enantiomereinheit von ca. 15% zukommt. Aus dem Destillationsrückstand wurde durch Kristallisation aus THF/Hexan der unveränderte Nickelkomplex **1** in 96% Ausbeute zurückgewonnen.

Die Untersuchung über die Enantioselektivität einer Reduktionsreaktion mit anionischem Übergangszustand erfolgte am Beispiel der Hydrid-Reduktion von 4-Hydroxy-2-butanon (**13**) gemäss *Schema 4*. Der Einbau der 3-Oxobutyloxy-Seitenkette in den Liganden des Nickelkomplexes erfolgte durch Umsetzung des Alkohols **13** mit **4** in Gegenwart katalytischer Mengen an **1**. Das in praktisch quantitativer Ausbeute erhaltene Additionsprodukt **14** gibt wie das entsprechende Addukt aus Acetoin und **1** [1] keinerlei Hinweise auf eine Wechselwirkung des Zentralatoms mit der Carbonylgruppe in der Seitenkette. Die (C=O)-Streckschwingungsbande im IR.-Spektrum erscheint bezeichnenderweise sowohl für **13** wie für den Komplex **14**

Schema 3. *Enantioselektive Diimid-Reduktion von 2-Äthylallylalkohol (9)* (nur das bevorzugt gebildete Isomere **a** ist jeweils gezeichnet)


bei 1710 cm⁻¹. Bei der Reduktion von **14** mit Lithiumaluminiumhydrid in THF bei -17° wurde in quantitativer Ausbeute ein Gemisch der diastereomeren Alkohole **15a** und **15b** im Verhältnis von 1,5 : 1 erhalten. Die Abschätzung dieses Verhältnisses stützt sich auf die Integration der ¹H-NMR.-Signale sowohl des Protons am hydroxy-substituierten C-Atom (breites Multipllett bei 3,14 bzw. 3,05 ppm) als auch je eines der diastereotopen Protonen der CH₂O-Gruppe (Multipllett bei 5,88–6,18 bzw. 5,46–5,76 ppm).

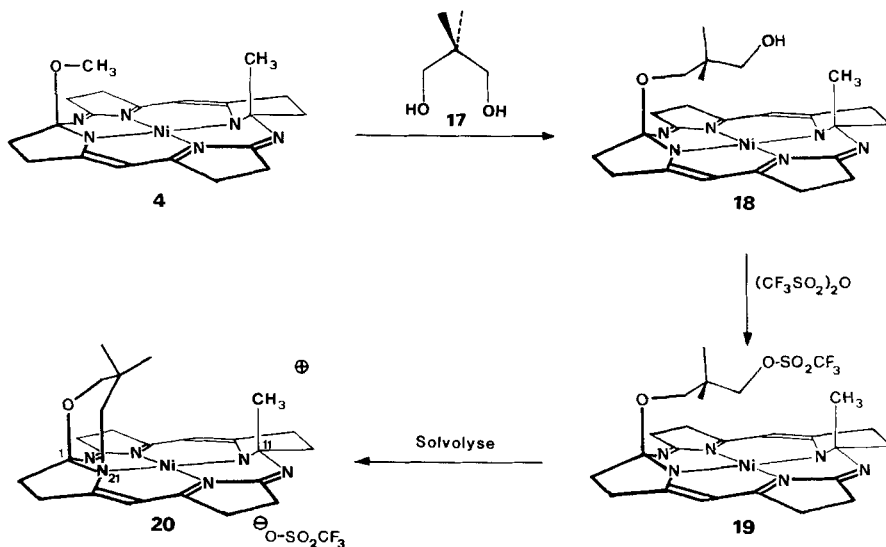
 Schema 4. *Enantioselektive Hydrid-Reduktion von 4-Hydroxy-2-butanon (13)* (nur das bevorzugt gebildete Isomere **a** ist jeweils gezeichnet)


Die Abspaltung der Seitenkette erfolgte wiederum mit Perchlorsäure. Nach Destillation und gas-chromatographischer Trennung wurde (+)-(3*S*)-1,3-Butandiol (**16a**) mit $[\alpha]_{589}^{20} = +3,56^\circ$ ($c = 3,94$, Äthanol) in 35% Ausbeute isoliert. Gemäss Vergleich mit Literaturwerten [10] beträgt der Überschuss des (3*S*)-Enantiomeren *ca.* 20%. Der Nickelkomplex **1** wurde zu 97% zurückgewonnen. Sowohl in der Diimid-Reduktion eines ans Ligandensystem gebundenen Olefins als auch in der entsprechenden Hydrid-Reduktion eines Ketons ist die erzielte Diastereoselektivität von je *ca.* 20% gering. Dieser Befund schliesst eine wesentliche Wechselwirkung zwischen dem Zentralatom Ni(II)- d^8 und den funktionellen Strukturelementen in der Seitenkette von **10** und **14** sowohl im Grundzustand als auch im Übergangszustand der Reduktionsreaktionen aus.

Reaktionen mit einem potentiell carbokationischen Zentrum in der Seitenkette. – Um die Frage zu beantworten, ob carbokationische Zentren in der Seitenkette mit dem Zentralatom Ni(II)- d^8 in Wechselwirkung stehen und ob dadurch enantioselective *Wagner-Meerwein*-Umlagerungen induziert werden, untersuchten wir die Solvolyse der aus Diol **17** über **18** hergestellten (s. unten) 2,2-Dimethyl-3-(trifluormethansulfonyloxy)propoxy-Verbindung **19** (Schema 5).

Gemäss Studien an *Dreiding*-Modellen könnte ein durch Solvolyse der Trifluormethansulfonyloxy-Gruppe (= Triflatgruppe) entstehendes Carbenium-Ion im idealen Abstand von *ca.* 2 Å über dem Zentralatom lokalisiert werden. Nur eine der beiden benachbarten, im Komplex **19** diastereotopen Methylgruppen der Seitenkette käme damit antiperiplanar bezüglich der C, Ni-Bindungsachse zu liegen, womit formal die Voraussetzung für eine enantioselective Wanderung gegeben wäre.

Schema 5. *Synthese und Solvolyse eines ans Ligandensystem gebundenen Trifluormethansulfonsäure-esters* (die peripheren Methylgruppen sind nicht gezeichnet)



Zur Synthese des ans Ligandsystem gebundenen Trifluormethansulfonsäure-Derivates **19** wurde 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (**17**) mit **4** in Gegenwart katalytischer Mengen an **1** umgesetzt. In praktisch quantitativer Ausbeute bildete sich die isomerenreine Verbindung **18** mit $[\alpha]_{578}^{20} = 1180^\circ$ ($c = 0,16$, Hexan). In dessen $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum geben die diastereotopen Protonen der CH_2OH -Gruppe Anlass zu einem *AB*-System bei 3,46 und 3,78 ppm mit $J = 10,4$ Hz, die Protonen der CH_2OR -Gruppe erscheinen als *AX*-System bei 4,14 und 5,25 ppm mit $J = 9,2$ Hz. Durch Behandlung des Alkoholates von **18** mit Trifluormethansulfonsäure-anhydrid wurde der Sulfonsäureester **19** in 93% Ausbeute erhalten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **19** fallen die Signale der diastereotopen Protonen der $\text{CH}_2\text{OSO}_2\text{CF}_3$ -Gruppe zusammen und erscheinen als breites Singulett bei 4,47 ppm, die diastereotopen Protonen der CH_2OR -Gruppe geben Anlass zu einem *AX*-System bei 3,64 und 5,66 ppm mit $J = 8,6$ Hz. Die Verbindung **19** ist als Trifluormethansulfonsäure-ester erstaunlich reaktionsträge. Erst bei längerer Behandlung in Tetrahydrofuran/Wasser in Gegenwart von Kaliumhydrogencarbonat oder bei mehrstündigem Erhitzen in Hexan entsteht in über 60% Ausbeute eine einheitliche, kristalline, gelbe, diamagnetische Verbindung **20** mit $[\alpha]_{578}^{20} = 1520^\circ$ ($c = 0,34$, CHCl_3), welche die gleiche Summenformel ($\text{C}_{41}\text{H}_{63}\text{F}_3\text{N}_6\text{NiO}_4\text{S}$) wie der Reaktant **19** aufweist. Diese Elementarzusammensetzung ergab sich aus dem Massenspektrum, wo neben Signalen des Molekular-Ions bei m/z 850 typische Fragmentensignale bei m/z 835 ($M^+ - \text{CH}_3$), 701 ($M^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3$), 686 ($M^+ - \text{CH}_3 - \text{CF}_3\text{SO}_3$) und 615 ($M^+ - \text{CF}_3\text{SO}_3 - \text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$) auftreten. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **20** erscheinen neben den Signalen von neunzehn Methylgruppen im Bereich von 0,80–1,81 ppm und den Singulettten der beiden olefinischen Protonen an C(5) und C(15) bei 4,99 und 5,39 ppm die Signale eines *AX*-Systems bei 3,68 und 4,74 ppm mit $J = 11,7$ Hz sowie eines *AB*-Systems bei 3,40 und 3,70 ppm mit $J = 13,9$ Hz. Die Seitenkette im Komplex-Kation **20** muss deshalb zwei durch ein quartäres C-Atom getrennte Methylengruppen mit je zwei diastereotopen Protonen enthalten, wobei aufgrund der chemischen Verschiebung eine dieser Gruppen an ein O-, die andere an ein N-Atom gebunden ist. Eine (Ni,C)-Bindung ist ferner auszuschliessen, da die diamagnetische Verbindung gegenüber Natriumcyanid in THF völlig inert ist. Im Sinne eines Vorschlags ordnen wir dem Solvolyseprodukt die Struktur von (+)-(1*S*, 11*R*, 21*R*)-[21,1-(2',2'-Dimethyl-trimethylen-1'-oxy)-11-methyl-10*H*-HDP(1-)]nickel-trifluormethansulfonat (**20**) zu. Der Befund, wonach Ni(II)-Komplexe mit porphinoidelem Ligandsystem nur schwache Nucleophile sind und selbst mit intramolekular gebundenen Elektrophilen nur sehr langsam und ausgehend von einem N-Atom des Liganden reagieren, steht in scharfem Kontrast zur enormen nucleophilen Reaktivität des Zentralatoms in entsprechenden isoelektronischen Co(I)-Komplexen [11–13].

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt 2.630–0.76) danken wir für die finanzielle Unterstützung.

Experimenteller Teil

Allgemeine Bemerkungen. Vgl. [1][3]. Als optisch aktive Nickelkomplexe wurden eingesetzt: (+)-(1*R*)-[1-Methyl-8*H*-HDP]nickel(II)perchlorat (**1**) mit $[\alpha]_{589}^{20} = 193^\circ$ (opt. Reinheit ca. 92%) und (+)-(1*S*, 11*R*)-[1-Methoxy-11-methyl-10*H*-HDP(2-)]nickel (**4**) mit $[\alpha]_{589}^{20} = 1930^\circ$ (opt. Reinheit ca. 92%) [1].

1. Stereoselektive Methylierung von *meso*-2,3-Butandiol (5) zu (+)-(2*R*, 3*S*)-3-Methoxy-2-butanol (8a). –

1.1 *Addition von meso*-2,3-Butandiol (5) an 1. Eine Lösung von 1,72 g (2,65 mmol) 4, 50 mg (0,07 mmol) 1 und 300 mg (3,3 mmol) 5 in 15 ml Toluol wurde zur Entfernung des gebildeten Methanols in einer mit 4 g Molekularsieb 4 Å beschickten Soxhlet-Apparatur 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die erkaltete rote Lösung wurde i. RV. vom Lösungsmittel befreit, der Rückstand in 90 ml Hexan/Acetonitril 1:1 gelöst und 3mal mit Eiswasser gewaschen, die Lösung durch Watte filtriert und i. RV. eingedampft und der Rückstand 24 Std. bei 60°/0,01 Torr getrocknet; 1,82 g (97,1%) (1*S*, 1*1R*, 1'*R*, 2'*S*)- und (1*S*, 1*1R*, 1'*S*, 2'*R*)-[1-(2'-Hydroxy-1'-methylpropoxy)-11-methyl-10 H-HDP(2-)]nickel (6a/6b) im Verhältnis von 10:1, $[\alpha]_{589}^{20} = 1290^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = 1310^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = 510^\circ$ ($c = 0,170$, Hexan). – UV./VIS. (CHCl₃): 384 (3,97), 318 (4,03), 266 (4,11) S. – IR. (CHCl₃): u. a. 3500–3100w, 2965s, 1663m, 1588s, 1573s, 1388s, 1374s, 1290s, 1146s, 1131s, 1026s. – ¹H-NMR. (Benzol-*d*₆, 80 MHz): 0,7–1,5 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,75, 0,84, 0,85, 0,91, 0,95, 1,01, 1,09, 1,24, 1,39, total 51 H); 1,62 (*d*, *J* = 6,5, 3 H); 1,79 (*s*, 2,7 H); 1,99 (*s*, 0,3 H); 3,80 (br., 1 H); 3,85 (*d* × *qa*, *J*_{*d*} = 2, *J*_{*qa*} = 6,5, 1 H); 4,91 (*s*, 1 H); 4,97 (*s*, 1 H); 5,57 (*d* × *qa*, *J*_{*d*} = 2, *J*_{*qa*} = 6,5, 1 H). – MS. (150°): 740 (4, *M*⁺), 689 (2), 615 (100), 601 (30), 599 (14), 585 (10), 570 (8), 555 (6), 540 (9).

1.2 *Verätherung der Hydroxylgruppe in 6a/6b*. In eine auf 0° abgekühlte Lösung von 1,82 g (2,57 mmol) 6a/6b aus obigem Ansatz in 10 ml Tetrahydrofuran und 0,6 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid wurden unter Rühren rasch 1,6 ml (2,93 mmol) 1,83*N* Butyllithium in Hexan getropft. Nach 5 Min. wurden 0,30 ml (4,8 mmol) Methyljodid zuge tropft, das Eisbad wurde entfernt und das Gemisch 30 Min. weitergerührt. Nach Zugabe von 20 ml Hexan wurde 4mal mit Eiswasser gewaschen, durch Watte filtriert, i. RV. eingedampft und der Rückstand 3 Std. bei RT./0,01 Torr getrocknet. Dieses Produkt wurde noch 2mal wie oben beschrieben umgesetzt und aufgearbeitet: 1,84 g (99,3%) amorphes, rotes Produkt 7a/7b, $[\alpha]_{589}^{20} = 1240^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = 1240^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = 410^\circ$, ($c = 0,241$, Hexan). – ¹H-NMR. (Benzol-*d*₆, 80 MHz): 0,7–1,5 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,81, 0,86, 0,93, 1,00, 1,05, 1,12, 1,16, 1,32, 1,45, total 48 H); 1,33 (*d*, *J* = 6,5, 3 H); 1,80 (*s*, 3 H); 1,88 (*d*, *J* = 6,5, 3 H); 3,35 (*s*, 0,3 H); 3,51 (*s*, 2,7 H); 3,75 (*d* × *qa*, *J*_{*d*} = 3,0, *J*_{*qa*} = 6,5, 1 H); 4,91 (*s*, 1 H); 5,00 (*s*, 1 H); 6,09 (*d* × *qa*, *J*_{*d*} = 3,0, *J*_{*qa*} = 6,5, 1 H). Einstrahlen bei 1,33 → 3,75 (*d*, *J* = 3). Einstrahlen bei 1,88 → 6,09 (*d*, *J* = 3).

Einmalige Kristallisation aus 8 ml Tetrahydrofuran/Dimethylformamid 3:5 lieferte nach 25 Std. Trocknen bei RT./0,01 Torr 1,08 g (58,4%) (+)-(1*S*, 1*1R*, 1'*R*, 2'*S*)-[1-(2'-Methoxy-1'-methylpropoxy)-11-methyl-10 H-HDP(2-)]nickel (7a), welches zu 95% isomerenrein war, $[\alpha]_{589}^{20} = 1460^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = 1450^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = 390^\circ$ ($c = 0,204$, Hexan). – UV./VIS. (CHCl₃): 530 (2,68), 385 (4,03), 317 (4,07), 262 (4,10). – IR. (CHCl₃): u. a. 2965s, 1677m, 1575s, 1388s, 1373s, 1291s, 1141s, 1133s, 1023s. – ¹H-NMR. (Benzol-*d*₆, 80 MHz): Änderung gegenüber dem ¹H-NMR. von 7a/7b bei 3,35 (*s*, 0,15 H) und 3,51 (*s*, 2,85 H). – MS. (125°): 718 (5, *M*⁺), 703 (2), 631 (2), 615 (100), 601 (7), 599 (4), 585 (7), 570 (6), 555 (4), 540 (5).

1.3 *Abspaltung der Seitenkette von 7a*. Eine Lösung von 1,0 g (1,39 mmol) 7a in 1 ml Benzol und 0,61 ml (15 mmol) Methanol wurde 2 Std. bei 60° gerührt und der flüchtige Anteil im Kugelrohr abdestilliert (bis 120° ca. 1 Torr). Das Destillat wurde im präp. GC. (175°, 20% Carbowax 20 M) weiter fraktioniert: 54,2 mg (37,4%) (+)-(2*R*, 3*S*)-3-Methoxy-2-butanol (8a), $[\alpha]_{589}^{20} = +14,5^\circ$ ($c = 1,66$, CH₂Cl₂). – ¹H-NMR. (CDCl₃, 80 MHz): 1,07 (*d*, *J* = 6,5, 3 H); 1,10 (*d*, *J* = 6,5, 3 H); 2,02 (*d*, *J* = 4,5, 1 H); 3,25 (*d* × *qa*, *J*_{*d*} = 3,0, *J*_{*qa*} = 6,5, 1 H); 3,35 (*s*, 3 H); 3,84 (*d* × *d* × *qa*, *J*_{*d*} = 3,0, *J*_{*d*} = 4,5, *J*_{*qa*} = 6,5, 1 H).

Der bei der Destillation verbliebene rote Rückstand wurde aufgrund des ¹H-NMR. als 4 identifiziert: 0,892 g (99,2%), $[\alpha]_{589}^{20} = 1290^\circ$ ($c = 0,173$, Hexan).

2. Stereoselektive Reduktion von 2-Äthylallylalkohol (9) zu (+)-(1*R*)-2-Methyl-1-butanol (12a). – 2.1. *Addition von 2-Äthylallylalkohol (9) an 1*. Zu 3,0 g (4,2 mmol) Nickelkomplex 1, aufgeschlämmt in 35 ml Tetrahydrofuran, wurde bei RT. rasch eine Lösung getropft, die aus 0,63 g (6 mmol) 9, 6 ml Tetrahydrofuran und 2,7 ml (6,1 mmol) 2,25*N* Butyllithium in Hexan hergestellt war. Nach 20 Min. Erwärmen auf 50° wurde die dunkelrote Lösung mit 30 ml Hexan versetzt, 2mal mit Methanol/Eiswasser 1:1 und 3mal mit Eiswasser gewaschen, durch Watte filtriert und i. RV. eingedampft. Der Rückstand wurde 6 Std. bei RT./0,01 Torr getrocknet, in 30 ml Toluol gelöst und 2 Std. unter Rückfluss gekocht, wieder i. RV. vom Lösungsmittel befreit und 24 Std. bei RT./0,01 Torr getrocknet: 2,78 g (94,4%) Rohprodukt, $[\alpha]_{589}^{20} = 1040^\circ$ ($c = 0,157$, Hexan). Kristallisation aus 30 ml Dioxan/Acetonitril 2:1 gab 2,27 g (77%) (+)-(1*S*, 1*1R*)-[1-(2'-Äthylallyloxy)-11-methyl-10 H-HDP(2-)]nickel (10) als rote Nadeln, $[\alpha]_{589}^{20} = 1120^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = 1060^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = -40^\circ$ ($c = 0,146$, Hexan). – UV./VIS. (Hexan): 389 (3,94), 313 (4,09), 269 (4,27). – IR. (KBr): u. a. 2965s, 1677s, 1575s, 1515s, 1425s, 1387s, 1370s, 1290s, 1196s, 1146s, 1132s, 1030s. – ¹H-NMR. (Benzol-*d*₆, 80 MHz): 0,7–1,5 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,73, 0,79, 0,82, 0,89, 1,00, 1,05, 1,14, 1,18, 1,21, 1,23, 1,38, 1,40, 1,46, total 51 H); 1,83 (*s*, 3 H); 2,35 (*qa*, *J* = 7,4, 2 H); 4,68 (*d*, *J* = 11,6, 1 H); 4,93 (*s*, 1 H); 4,97 (*s*, 1 H);

4,99 (s, 1 H); 5,38 (s, 1 H); 6,78 (d, $J=11,6$, 1 H). – MS. (130°): 700 (9, M^+), 685 (7), 631 (2), 615 (100), 601 (3), 599 (2), 585 (5), 570 (3), 555 (2), 540 (3).

2.2. *Diimid-Reduktion von 10*. In eine auf 40° erwärmte Lösung von 2,10 g (3,0 mmol) **10**, 1,5 ml (30 mmol) Hydrazin-monohydrat und einigen Kristallen Kupfer(II)sulfat-pentahydrat in 30 ml Tetrahydrofuran wurden innert 20 Min. unter Rühren 3,4 ml (30 mmol) 30 proz. H_2O_2 -Lösung getropft. Nach Zugabe von 30 ml Hexan wurde 3mal mit Eiswasser gewaschen, nach Filtration durch Watte i. RV. eingedampft und der Rückstand 24 Std. bei RT./0,01 Torr getrocknet: 2,12 g (100%) (*1S,11R,2'R*)- und (*1S,11R,2'S*)-[1-(2-Methyl-1'-butoxy)-11-methyl-10 H-HDP(2-)]nickel (**11a/11b**) im Verhältnis von ca. 1,5:1, $[\alpha]_{578}^{20}=1030^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20}=40^\circ$ ($c=0,175$, Hexan). – UV./VIS. ($CHCl_3$): 385 (4,10), 319 (4,14), 263 (4,22).S. – IR. ($CHCl_3$): u. a. 2960s, 1670s, 1575s, 1505s, 1455s, 1390s, 1373s, 1292s, 1146s, 1132s, 1024s. – 1H -NMR. ($CDCl_3$, 80 MHz): 0,6–2,2 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,62, 0,81, 0,84, 0,92, 0,97, 1,01, 1,21, 1,28, 1,64, total 60 H); 3,5–3,85 (m, 1 H); 4,81 (s, 1 H); 4,83 (s, 1 H); 5,65–5,95 (m, 1 H). – MS. (110°): 702 (5, M^+), 687 (5), 631 (3), 615 (100), 601 (8), 599 (4), 585 (7), 570 (5), 555 (4), 540 (6).

Das Isomere **11b**, hergestellt nach [2], zeigte ein $[\alpha]_{578}^{20}=1140^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20}=50^\circ$ ($c=0,232$, Hexan). – 1H -NMR. ($CDCl_3$, 80 MHz): 0,4–1,9 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,61, 0,81, 0,84, 0,92, 0,96, 1,02, 1,04, 1,20, 1,63, total 60 H); 3,74 ($d \times d$, $J=9$ und 4, 1 H); 4,81 (s, 1 H); 4,83 (s, 1 H); 5,77 ($d \times d$, $J=9$ und 7, 1 H).

2.3. *Abspaltung der Seitenkette von 11a/11b*. Eine Lösung von 2,05 g (2,91 mmol) **11a/11b** in 4 ml *N,N*-Dimethylformamid wurde mit 0,4 ml 11,5N Perchlorsäure versetzt und bei RT. 10 Min. gerührt. Nach Neutralisation durch Zugabe von wenig Natriumhydrogencarbonat wurde der gesamte flüchtige Anteil durch Kugelrohrdestillation (bis $100^\circ/0,01$ Torr) abgetrennt. Auftrennung des Destillats im präp. GC. (100° , Chromosorb-102) lieferte 74,1 mg (28,8%) 2-Methyl-1-butanol (**12a**), $[\alpha]_{589}^{20}=0,74^\circ$ ($c=2,31$, $CHCl_3$).

Der Rückstand der Destillation wurde aus 15 ml Tetrahydrofuran/Hexan 1:1 kristallisiert und gab nach 48 Std. Trocknen bei $60^\circ/0,01$ Torr 1,99 g (95,5%) **1**, identifiziert durch das 1H -NMR. und $[\alpha]_{589}^{20}=190^\circ$ ($c=1,14$, $CHCl_3$).

3. Stereoselektive Reduktion von 4-Hydroxy-2-butanon (**13**) zu (+)-(S)-1,3-Butandiol (**16a**). – 3.1. *Addition von 4-Hydroxy-2-butanon (13) an 1*. Eine Lösung von 2,67 g (4,12 mmol) **4**, 50 mg (0,07 mmol) **1** und 440 mg (5,0 mmol) **13** in 20 ml Toluol wurde zur Entfernung des gebildeten Methanols in einer mit 4 g Molekularsieb 4 Å beschickten Soxhlet-Apparatur 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde die Lösung eingedampft, der Rückstand in 90 ml Hexan/Acetonitril 1:1 gelöst, 3mal mit Eiswasser gewaschen, durch Watte filtriert, i. RV. eingedampft und 24 Std. bei $60^\circ/0,01$ Torr getrocknet: 2,86 g (98,7%) (+)-(S,11R)-[1-(3'-Oxo-1'-butoxy)-11-methyl-10 H-HDP(2-)]nickel (**14**), $[\alpha]_{589}^{20}=1310^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20}=1240^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20}=40^\circ$ ($c=0,208$, Hexan). – UV./VIS. ($CHCl_3$): 386 (3,94), 320 (4,04).S, 272 (4,43). – IR. (KBr): u. a. 2970s, 1710s, 1616s, 1498s, 1373s, 1273s, 1085s. – 1H -NMR. (Benzol- d_6 , 80 MHz): 0,7–2,0 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,80, 0,83, 0,87, 0,91, 0,94, 1,02, 1,06, 1,23, 1,32, 1,41, 1,92, total 54 H); 2,61 (t, $J=7,6$, 2 H); 4,34 ($d \times t$, $J_d=10,4$, $J_t=7,4$, 1 H); 4,97 (s, 1 H); 5,02 (s, 1 H); 6,52 ($d \times t$, $J_d=10,4$, $J_t=7,4$, 1 H). Einstrahlen bei 2,61 → 4,34 und 6,52 (je d , je $J=10,4$). – MS. (150°): 702 (14, M^+), 687 (9), 646 (2), 631 (2), 615 (100), 601 (4), 599 (5), 585 (4), 570 (3), 555 (2), 540 (4).

3.2. *Hydrid-Reduktion von 14*. In eine auf -17° abgekühlte Lösung von 2,80 g (4,13 mmol) **14** in 20 ml Tetrahydrofuran wurde innert 5 Min. unter Rühren eine Aufschlämmung von 0,50 g (13,2 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 5 ml Tetrahydrofuran getropft. Nach weiteren 5 Min. wurden 20 ml Hexan und 5 ml Wasser (tropfenweise) zugegeben. Die Hexanphase wurde 2mal mit Acetonitril/Eiswasser und 3mal mit Eiswasser gewaschen, durch Watte filtriert, i. RV. eingedampft und der Rückstand 24 Std. bei RT./0,01 Torr getrocknet: 2,81 g (99,9%) (*1S,11R,3'S*)- und (*1S,11R,3'R*)-[1-(3'-Hydroxy-1'-butoxy)-11-methyl-10 H-HDP(2-)]nickel (**15a/15b**) im Verhältnis von ca. 1,5:1, $[\alpha]_{589}^{20}=1140^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20}=1080^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20}=50^\circ$ ($c=0,197$, Hexan). – UV./VIS. ($CHCl_3$): 385 (3,92), 317 (4,01), 265 (4,09), 243 (4,32). – IR. ($CHCl_3$): u. a. 3550–3150w, 2965s, 1662s, 1388m, 1374m, 1291s, 1147s, 1132s. – 1H -NMR. (Benzol- d_6 , 80 MHz): 0,7–1,5 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,79, 0,84, 0,89, 0,93, 0,99, 1,18, 1,27, 1,30, 1,42, 1,44, total 51 H); 1,66–2,03 (m, 2 H); 1,86 (s, 3 H); 3,05 (br. s, 0,4 H); 3,14 (br. s, 0,6 H); 3,88–4,53 (m, 3 H); 4,95 (s, 1 H); 5,00 (s, 1 H); 5,46–5,76 (m, 0,4 H); 5,88–6,18 (m, 0,6 H). – MS. (140°): 740 (10, M^+), 689 (6), 615 (100), 601 (8), 599 (7), 585 (4), 570 (2), 555 (2), 540 (4).

3.3. *Abspaltung der Seitenkette*. In die auf 0° abgekühlte rote Aufschlämmung von 2,75 g (3,90 mmol) **15a/15b** in 8 ml Methanol wurden 390 μ l (4,51 mmol) 11,5N Perchlorsäure getropft. Nach 10 Min. wurde die Lösung mit 5 ml (1 mmol) 0,2M Natriumhydrogencarbonat verdünnt. Nach Abdestillieren von ca. 10 ml Lösungsmittel wurde der dabei kristallisierende Nickelkomplex durch Filtration und 2mal Waschen

mit 2 ml Eiswasser abgetrennt: 2,71 g (97%) **1**, $[\alpha]_{589}^{20} = 190^\circ$ ($c = 1,078$, Hexan), identifiziert durch das $^1\text{H-NMR}$.

Die vereinigten Filtrate wurden bei Normaldruck auf 2 ml eingengt und dann im präp. GC. (220°, Chromosorb-102) getrennt: 125 mg (35,5%) (+)-*J*,*3*-Butandiol (**16a**) $[\alpha]_{589}^{25} = 3,56^\circ$ ($c = 3,94$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$).

4. Synthese von (+)-(1*S*,11*R*,21*R*)-[21,1-(2',2'-Dimethyl-trimethylen-1'-oxy)-11-methyl-10*H*-HDP(1-)]nickel(II)-trifluormethansulfonat (20). – 4.1 *Herstellung von (+)-(1*S*,11*R*)-[1-(3'-Hydroxy-2,2-dimethyl-1'-propoxy)-11-methyl-10*H*-HDP(2-)]nickel (18).* Eine Lösung von 1,20 g (1,85 mmol) **4**, 30 mg (0,05 mmol) **1** und 208 mg 2,2-Dimethyl-1,3-propanediol **17** in 10 ml Tetrahydrofuran/Benzol 1:1 wurde zur Entfernung des gebildeten Methanols in einer mit 3 g Molekularsieb 4 Å beschickten Soxhlet-Apparatur 2 Std. unter Rückfluss erhitzt. Dann wurde die Lösung eingedampft, der Rückstand in 70 ml Hexan/Acetonitril 1:1 gelöst, 3mal mit Eiswasser gewaschen, durch Watte filtriert, i. RV. eingedampft und 24 Std. bei 60°/0,01 Torr getrocknet: 1,32 g (98,8%) (**18**) als feine rote Nadeln, $[\alpha]_{578}^{20} = 1180^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = 330^\circ$ ($c = 0,156$, Hexan). – UV./VIS. (Hexan): 384 (3,98), 318 (4,05), 264 (4,07)S, 208 (4,51). – IR. (CHCl_3): u. a. 3550–3150w, 2955s, 1660s, 1585s, 1507s, 1372s, 1290s, 1145s, 1132s. – $^1\text{H-NMR}$. (Benzol- d_6 , 80 MHz): 0,68–1,46 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,79, 0,83, 0,86, 0,90, 0,98, 1,02, 1,05, 1,08, 1,15, 1,28, 1,40, total 54 H); 1,88 (s, 3 H); 3,46 (d, $J_{AB} = 10,4$, 1 H); 3,54 (br., 1 H); 3,78 (d, $J_{AB} = 10,4$, 1H); 4,14 (d, $J = 9,2$, 1 H); 4,94 (s, 1 H); 4,98 (s, 1 H); 5,25 (d, $J = 9,2$, 1 H). – MS. (180°): 718 (4, M^+), 703 (4), 631 (1), 615 (100), 601 (18), 599 (6), 585 (8), 570 (5), 555 (4), 540 (4).

4.2. *Einführung der Trifluormethansulfonyloxy-Gruppe in 18.* In eine auf 0° gekühlte Lösung von 500 mg (0,70 mmol) **18** in 10 ml Hexan und 0,2 ml Hexamethylphosphorsäuretriimid wurden innert 1 Min. unter Rühren 0,43 ml (0,80 mmol) $1,86\text{N}$ Butyllithium in Hexan getropft. Dazu wurden innert 5 Min. schnell 0,20 ml (1,56 mmol) Trifluormethansulfonsäureanhydrid und dann 0,5 ml 2*N* NaOH getropft. Die Hexanphase wurde 1mal mit Acetonitril/Eiswasser 1:1 und 4mal mit Eiswasser gewaschen, durch Watte filtriert, i. RV. eingedampft und der Rückstand 24 Std. bei RT./0,01 Torr getrocknet: 552 mg (93,3%) (+)-*(1*S*,11*R*)-[1-(2,2-Dimethyl-3'-trifluormethansulfonyloxy-1'-propoxy)-11-methyl-10*H*-HDP(2-)]nickel (19)* als rotes amorphes Pulver, $[\alpha]_{589}^{20} = 1170^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = 1130^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = 340^\circ$ ($c = 0,238$, Hexan). – IR. (KBr): u. a. 2965s, 1678s, 1575s, 1515s, 1372s, 1292s, 1200s, 1148s. – $^1\text{H-NMR}$. (Aceton- d_6 , 60 MHz): 0,60–1,35 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,63, 0,81, 0,89, 0,97, 1,00, 1,03, 1,13, 1,22, 1,28, total 54 H); 1,66 (s, 3 H); 3,64 (d, $J = 8,6$, 1 H); 4,47 (s, 2 H); 4,95 (s, 2 H); 5,66 (d, $J = 8,6$, 1 H). – MS. (270°): 850 (24, M^+), 835 (26), 701 (100), 686 (65), 615 (70), 601 (50).

4.3. *Cyclisierung von 19 zu 20.* Eine Lösung von 150 mg (1,176 mmol) **19** in 3 ml Hexan wurde 14 Std. unter Rückfluss erhitzt. Die dabei gebildeten orangen Kristalle wurden von der Hexanlösung abgetrennt, mit wenig Hexan gewaschen und 48 Std. bei RT./0,01 Torr getrocknet: 91,2 mg (61%) **20**, $[\alpha]_{589}^{20} = 1380^\circ$, $[\alpha]_{578}^{20} = 1520^\circ$, $[\alpha]_{546}^{20} = 1880^\circ$ ($c = 0,342$, CHCl_3). – UV./VIS. (CHCl_3): 450 (2,99)S, 382 (4,07), 348 (4,07), 298 (3,93)S, 274 (4,03), 245 (4,19). – IR. (KBr): u. a. 2975s, 1690m, 1640m, 1560s, 1523s, 1465s, 1410m, 1395s, 1376s, 1270s, 1148s, 1032s, 638s. – $^1\text{H-NMR}$. (CDCl_3 , 100 MHz): 0,76–1,38 (Signalhaufen mit einzelnen Linien bei 0,80, 0,83, 0,87, 0,94, 0,97, 1,03, 1,06, 1,08, 1,15, 1,18, 1,24, 1,29, total 54 H); 1,81 (s, 3 H); 3,40 (d, $J_{AB} = 13,9$, 1 H); 3,68 (d, $J = 11,7$, 1 H); 3,70 (d, $J_{AB} = 13,9$, 1 H); 4,74 (d, $J = 11,7$, 1 H); 4,99 (s, 1 H); 5,39 (s, 1 H). – MS. (225°): 850 (11, M^+), 835 (8), 764 (10), 749 (19), 719 (10), 701 (27), 686 (19), 671 (5), 657 (6), 615 (100), 600 (78), 585 (52), 570 (25), 555 (14), 540 (21).

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Meier, R. Scheffold & P. Engel, *Helv. Chim. Acta* **64**, 1496 (1981).
- [2] K. Meier, Dissertation, Universität Bern 1978.
- [3] U. Vogel, K. Meier, J. Löliger & R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* **64**, 1113 (1981).
- [4] R. Scheffold, J. Löliger, H.-U. Blaser & P. Geisser, *Helv. Chim. Acta* **58**, 49 (1975).
- [5] H.-C. Mez, J. Löliger, U. Vogel, K. Meier & R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* **64**, 1098 (1981).
- [6] J. Löliger & R. Scheffold, *Helv. Chim. Acta* **60**, 2644 (1977).
- [7] G. K. Helmkamp & H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 951 (1952).
- [8] S. Hünig, H. R. Müller & W. Thier, *Angew. Chem.* **77**, 368 (1965).
- [9] P. Ehrlich, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40**, 2538 (1907).
- [10] P. A. Levene & H. L. Haller, *J. Biol. Chem.* **74**, 343 (1927).
- [11] J. M. Pratt & P. J. Craig, *Adv. Organomet. Chem.* **11**, 331 (1973).
- [12] G. Rytz, Dissertation, Universität Bern 1979.
- [13] R. Scheffold, M. Dike, S. Dike, T. Herold & L. Walder, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 3642 (1980).