

231. Synthese von 15-Hydroxy[9]metacyclophan

von Annalaura Lorenzi-Riatsch, Rudolf Wälchli¹⁾ und Manfred Hesse*

Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich

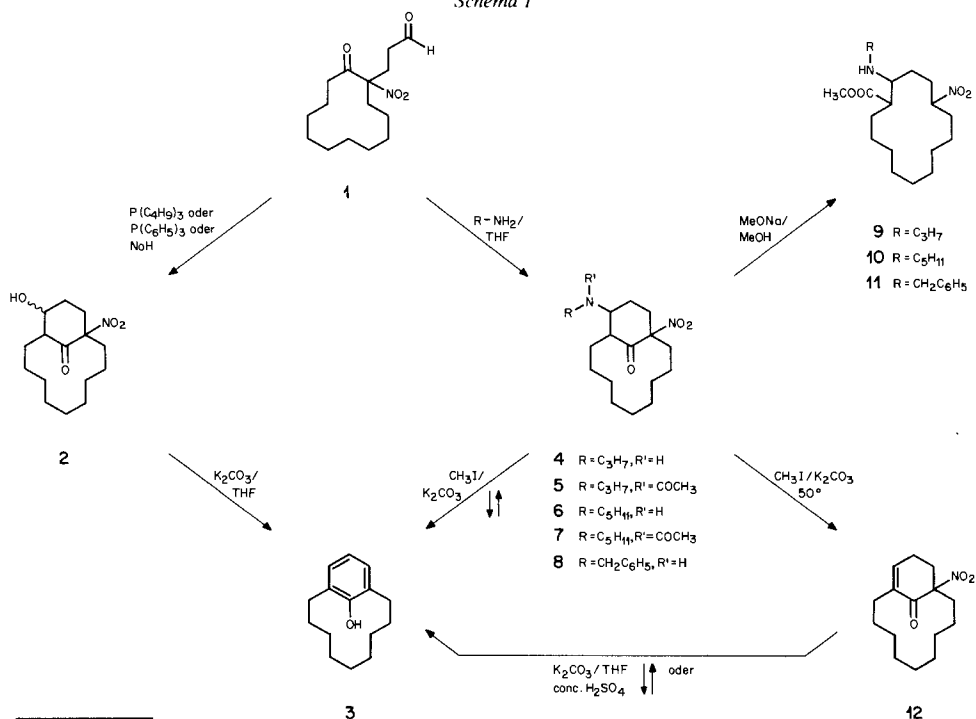
(5.IX.85)

Synthesis of 15-Hydroxy[9]metacyclophane

3-(1-Nitro-2-oxocyclododecyl)propanal (**1**) was converted to 15-hydroxy[9]metacyclophane (**3**) on two different routes. In the first case the internal aldol reaction product of **1** was treated with K_2CO_3/THF to give **3** in 29% yield with regard to cyclododecanone. Alternatively, the aldehyde **1** reacted with a primary amine to form *e.g.* **4** which gave **3** in the presence of CH_3I/K_2CO_3 in 48% yield.

Bei der basenkatalysierten Behandlung (Bu_3P , Ph_3P oder NaH) von 3-(1-Nitro-2-oxocyclododecyl)propanal (**1**) [1] entstand das Aldol-Reaktionsprodukt **2** in einer Ausbeute von 80% (*Schema 1*). Aufgrund des ^{13}C -NMR-Spektrums ($(D_6)DMSO$) und dem schar-

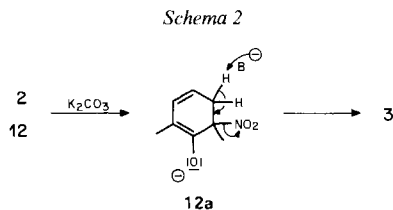
Schema 1



¹⁾ Teil der Dissertation von R.W., Universität Zürich 1985.

fen Schmp. (125,0–125,8°) scheint es sich bei **2** um ein einheitliches Diastereoisomer zu handeln. Wurde **2** in Gegenwart von K_2CO_3 in THF 3 h unter Rückfluss gekocht, so entstand als Hauptprodukt (60%) 15-Hydroxy[9]metacyclophan (**3**, farbloses Öl). Bezüglich ihrer UV-, IR-, 1H -NMR- und Massenspektren stimmt die Struktur dieser Substanz mit den von *Hiyama et al.* [2] publizierten Daten überein. Das ^{13}C -NMR-Spektrum ($CDCl_3$) weist für die 15 C-Atome nur 9 Signale (4 im aromatischen und 5 im aliphatischen Bereich) auf, was unabhängig von den anderen Befunden die Strukturzuweisung bestätigt.

Verbindung **3** konnte auch über einen anderen Weg aus **1** hergestellt werden. Wie kürzlich gezeigt werden konnte [3], lassen sich Aldehyde vom Typ **1** in Gegenwart von primären Aminen über die entsprechenden Imine durch deren Reduktion in die entsprechenden sekundären Amine überführen. Wird die Reduktion unterlassen, so tritt im Falle von **1** eine *Mannich*-Reaktion unter Bildung von 12-Alkylamino-1-nitrobicyclo-[9.3.1]pentadecan-15-on ein. Mit $PrNH_2$ entstand **4** (85%), mit Pentylamin **6** (76%) und mit Benzylamin **8** (74%). Zur Charakterisierung wurden die *N*-Acetyl-Derivate **5** und **7** hergestellt. Durch Behandlung mit $NaOMe/MeOH$ entstehen aus **4**, **6** und **8** die monocyclischen Ester **9**, **10** bzw. **11** [4]. Unter den Bedingungen einer erschöpfenden Methylierung (CH_3I/K_2CO_3 /Rückfluss) wurde **4** in nahezu quantitativer Ausbeute in **3** übergeführt, dabei tritt zunächst eine *Hofmann*-Eliminierung ein. Durch Behandlung von **4** mit CH_3I/K_2CO_3 unter milderer Bedingungen (50°) konnte das Zwischenprodukt **12** direkt gewonnen werden. Verbindung **12** ($M = 265$) enthält ein α,β -ungesättigtes Keton (IR: 1690 und 1635 cm^{-1}) und eine NO_2 -Gruppe (1545 cm^{-1}). Die Weiterreaktion zu **3** kann entweder basenkatalysiert (K_2CO_3 /THF) oder durch leichtes Erwärmen mit konz. H_2SO_4 erreicht werden. Die Gesamtausbeute bei der Synthese von **3** bezogen auf Cyclododecanon beträgt über den Weg **2** 29% und über **4** sogar 48%; verglichen mit 5% [2] stellt dies eine deutliche Verbesserung dar.



Bei der basenkatalysierten Bildung von **3** aus **2** oder **12** wird vermutlich zuerst die Enolform des α,β -ungesättigten Ketons (**12a**) gebildet, aus der unter Abspaltung von HNO_2 das aromatische **3** entsteht (Schema 2). Die säurekatalysierte Umwandlung von **12** in **3** lässt sich analog formulieren. Eliminationsreaktion an aliphatischen Nitroverbindungen, bei denen unter Abspaltung von HNO_2 C=C-Bindungen gebildet werden, sind bekannt [5]; sie können dann erwartet werden, wenn die NO_2 -Gruppe allyl- (wie in **12a**) oder benzylständig ist.

Die vorliegende Arbeit wurde in dankenswerter Weise vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

Experimenteller Teil

Allgemeines. Anal. DC an Kieselgel *Merck 60F-254*. Säulenchromatographie an Kieselgel *60 (Merck, 70–230 mesh)*. Abdampfoperationen im Rotationsverdampfer bei 20–60°/18 Torr. Trocknen von org. Extrakten erfolgte mit MgSO_4 . Falls nicht anders angegeben, gelten: Schmp. auf *Mettler-FP-5*. UV-Spektren in 99,5% EtOH in nm ($\log \epsilon$). IR-Spektren (CHCl_3) in cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ -Spektren in CDCl_3 (bei 90 MHz auf *Varian EM-390*, bei 200 MHz auf *Varian XL-200*). $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren in CDCl_3 bei 25,2 MHz (auf *Varian XL-100*), δ in ppm, J in Hz, relativ zu internem TMS (= 0). Elektronenstoss-Massenspektren (MS) auf *Varian MAT 112S*, chemische Ionisations-Massenspektren (CI-MS), Reaktandgas: 2-Methylpropan, auf *Varian MAT 112* in m/z ; es werden nur signifikante Peaks angeführt.

1. *12-Hydroxy-1-nitrobicyclo[9.3.1]pentadecan-15-on (2)*. Eine Lsg. von 5 g (17,7 mmol) *3-(1-Nitro-2-oxocyclododecyl)propanal (1)* [1] und 1 g (21,0 mmol) NaH in 150 ml THF wurde bei 20° 50 h gerührt, danach mit AcOH bei 0° neutralisiert, das Lsgm. abgedampft und der Rückstand mit CHCl_3 extrahiert. Der Extrakt wurde getrocknet und eingengt, der Rückstand chromatographiert (*Mallinckrodt, Et_2O/Hexan 1:1*): 4 g (80%) **2**, Schmp. 125,0–125,8° (AcOEt/Et_2O), farblose Kristalle. IR (KBr): 3430, 1730, 1550. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): 4,36–4,17 (*d*-artiges *m*); 3,76–1,03 (*m*). $^{13}\text{C-NMR}$ (D_6)DMSO: 202,9 (*s*); 101,2 (*s*); 73,6 (*d*); 50,7 (*d*); 33,0 (*t*); 31,9 (*t*); 29,6 (*t*); 26,3; 25,7; 25,1; 22,9; 22,7; 22,3; 21,9; 20,5. MS: 253 (5, [*M-NO*] $^+$), 208 (14), 189 (5), 147 (5), 137 (5), 135 (8), 123 (11), 121 (17), 111 (10), 109 (30), 107 (19), 95 (55), 93 (21), 85 (15), 83 (36), 81 (58), 79 (28), 71 (12), 69 (44), 67 (71), 57 (27), 55 (100). Anal. ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{25}\text{NO}_4$ (283,37): C 63,58, H 8,89, N 4,94; gef.: C 63,48, H 8,78, N 4,91.

Mit etwa gleichen Ausbeuten kann **2** erhalten werden, wenn anstelle von NaH 0,05 mol Bu_3P oder $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ verwendet wird.

2. *15-Hydroxy[9]metacyclophan (= Bicyclo[9.3.1]pentadec-1(14),11(15),12-trien-15-ol; 3)*. Aus **4**. In 50 ml CH_3I wurden 5 g (15,2 mmol) **4** gelöst, dazu wurden 3,50 g (35,0 mmol) K_2CO_3 gegeben und ca. 14 Tage unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde eingengt, der Rückstand in 1M wässr. KH_2PO_4 -Lsg. aufgenommen mit Et_2O extrahiert. Der Extrakt wurde getrocknet, eingedampft und destilliert (150–160°/10 $^{-2}$ Torr): 3,1 g (93%) **3**, farbloses Öl [2].

Aus **2**. Eine Lsg. von 0,50 g (1,76 mmol) **2** und 1 g (7,25 mmol) K_2CO_3 in 5 ml THF wurde unter Rückfluss 3 h gekocht. Nach dem Einengen wurde der Rückstand mit 10% wässr. HCl bei 0° neutralisiert und mit Et_2O extrahiert. Der Extrakt wurde getrocknet, eingedampft und destilliert (150–160°/10 $^{-2}$ Torr): 0,27 g (60%) **3** farbloses Öl. UV: λ_{max} 278 (3,17), 220 (3,65); λ_{min} 248 (2,27); UV (EtOH/0,5M NaOH): λ_{max} 302 (2,85), 278 (3,17), 254 (3,22), 212 (3,96); λ_{min} 292 (2,81), 268 (3,14), 242 (3,12). IR: 3610, 3400 (br.), 1590, 1465, 1450. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): 7,05–6,75 (*m*, 3 H); 4,80 (*s*, 1 H mit D_2O austauschbar); 3,15–2,95 (*m*, 2 H); 2,55–2,35 (*m*, 2 H); 2,10–1,90 (*m*, 2 H); 1,60–0,85 (*m*, 10 H); 0,60–0,35 (*m*, 2 H). $^{13}\text{C-NMR}$: 152,5 (1 C); 128,9 (2 C); 127,9 (1 C); 120,3 (2 C); 30,4; 25,4; 25,0 (je 2 C); 24,8 (1 C); 24,5 (2 C). MS: 219 (10), 218 (57, $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{O}$, M^+), 175 (5), 161 (24), 147 (30), 134 (18), 133 (18), 121 (53), 120 (100, $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}$), 107 (41, $\text{C}_7\text{H}_7\text{O}$), 105 (11), 92 (29), 91 (55, C_7H_7), 79 (13), 77 (21), 65 (11), 55 (13).

Durch Behandlung von **12** mit $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{THF}$ unter Rückfluss/3 h oder mit konz. H_2SO_4 wurde ebenfalls **3** gebildet.

3. *1-Nitro-12-(propylamino)bicyclo[9.3.1]pentadecan-15-on (4)*. In 200 ml THF wurden 30 g (0,1 mol) **1** [1] gelöst und in einer Portion 23,6 g (0,4 mol) PrNH_2 zugegeben. Nach 20 h Rühren bei 20° wurde eingedampft und der gelbbraune Festkörper mit MeOH bis farblos gewaschen: 26,8 g (85%) **4**. Schmp. 133,7–134,3 und 146,0–146,7° (MeOH), farblose Kristalle. IR: 1730, 1545. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz): 3,30–1,75 (*m*, 12); 1,50–1,00 (*m*, 17 H); 0,90 (*t*, $J = 7, 3$ H). $^{13}\text{C-NMR}$: 202,0 (CO); 100,5 (C- NO_2); 61,5; 50,4; 48,8; 33,6; 33,3; 26,6; 25,8; 25,2; 22,9; 22,8; 22,4; 22,1; 20,4; 11,6. MS: 324 (2, M^+), 294 (26), 278 (41, [*M-NO_2*] $^+$), 109 (6), 101 (12), 100 (28), 98 (68), 96 (6), 95 (12), 93 (6), 91 (6), 86 (14), 85 (100), 70 (35), 69 (15), 68 (10), 67 (22), 56 (59), 55 (39). Anal. ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{N}_2\text{O}_3$ (324,46): C 66,63, H 9,94, N 8,63; gef.: C 66,45, H 10,19, N 8,71.

3.1. *12-(N-Acetylpropylamino)-1-nitrobicyclo[9.3.1]pentadecan-15-on (5)*. In einem Gemisch von je 100 ml Pyridin und Ac_2O wurden 12,4 g (38 mmol) **4** gelöst. Nach 16 h Rühren bei 20° wurde eingengt, der Rückstand in CH_2Cl_2 aufgenommen, mit ges. NaHCO_3 -Lsg. gewaschen und die CH_2Cl_2 -Phase getrocknet und eingedampft: 11,7 g (84%) **5**, Schmp. 147,7–148,3° (MeOH), farblose Kristalle. IR: 1730, 1640, 1630, 1545. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz): 5,30 (*m*, 1 H); 3,30–2,70 (*m*, 4 H); 2,60–2,05 [*m*, 7 H, darin enthalten 2,10 (*s*, $\text{CH}_3\text{-C=O}$)]; 2,00–1,00 (*m*, 19 H); 0,95 (*t*, $J = 7, 3$ H). MS: 366 (2, M^+), 321 (7), 320 (24, [*M-NO_2*] $^+$), 295 (7), 294 (10), 278 (18), 220 (8), 219 (30), 140 (40), 127 (20), 121 (6), 112 (7), 107 (19), 102 (51), 101 (5), 100 (19), 98 (36), 95 (14), 93 (8), 91 (8), 86 (12), 85 (22), 84 (11), 81 (22), 79 (13), 77 (11), 70 (23), 69 (17), 67 (33), 56 (47), 55 (46). Anal. ber. für $\text{C}_{20}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_4$ (366,49): C 65,54, H 9,35, N 7,64; gef.: C 65,36, H 9,53, N 7,64.

4. *1-Nitro-12-(pentylamino)bicyclo[9.3.1]pentadecan-15-on* (**6**). Zu einer Lsg. von 5 g (17,5 mmol) **1** in 50 ml THF wurden in einer Portion 6,1 g (70 mmol) Pentylamin zugefügt und gemäss *3* behandelt: 4,6 g (76%) **6**, Schmp. 137,4–138,1° (MeOH), farblose Kristalle. IR: 1727, 1545. ¹H-NMR (200 MHz): 3,25–1,80 (*m*, 13 H); 1,50–1,00 (*m*, 20 H); 0,90 (*t*, *J* = 7, 3 H). ¹³C-NMR: 202,0 (*s*, CO); 100,4 (*s*, C-NO₂); 61,6 (*d*); 50,3 (*d*); 46,9 (*t*); 33,5 (*t*); 33,2 (*t*); 29,4; 29,2; 26,6; 26,5; 25,7; 25,1; 22,8; 22,4; 22,0; 20,3; 13,9 (*q*). MS: 352 (2, *M*⁺), 322 (35), 306 (64, [*M* – NO₂]⁺), 128 (30), 126 (68), 113 (38), 107 (19), 98 (100), 95 (18), 87 (15), 81 (40), 79 (38), 70 (15), 69 (18), 67 (35), 56 (59), 55 (51). Anal. ber. für C₂₀H₃₆N₂O₃ (352,51): C 68,14, H 10,29, N 7,94; gef.: C 68,30, H 10,43, N 7,73.

4.1. *12-(N-Acetylpentylamino)-1-nitrobicyclo[9.3.1]pentadecan-15-on* (**7**). In einem Gemisch von je 20 ml Pyridin und Ac₂O wurden 2 g (5,6 mmol) **6** gelöst und gemäss *3.1* weiterverarbeitet: 2,05 g (93%) **7**, Schmp. 140,7–141,4° (MeOH), farblose Kristalle. IR: 1730, 1630, 1548. ¹H-NMR (200 MHz): 5,30 (*m*, 1 H); 3,30–2,70 (*m*, 4 H); 2,60–2,00 [*m*, 7 H, darin enthalten 2,10 (*s*, CH₃–C=O)]; 2,00–1,05 (*m*, 23 H); 0,90 (*t*, *J* = 7, 3 H). MS: 394 (6, *M*⁺), 364 (5), 348 (40, [*M* – NO₂]⁺), 322 (12), 306 (20), 295 (8), 235 (7), 219 (38), 168 (48), 154 (6), 140 (23), 130 (66), 128 (21), 126 (38), 112 (11), 107 (24), 98 (26), 95 (15), 86 (10), 81 (19), 79 (12), 71 (16), 67 (26), 56 (46), 55 (44), 43 (100). Anal. ber. für C₂₂H₃₈N₂O₄ (394,55): C 66,97, H 9,70, N 7,10; gef.: C 66,69, H 9,96, N 7,00.

5. *12-(Benzylamino)-1-nitrobicyclo[9.3.1]pentadecan-15-on* (**8**). Zu einer Lsg. von 1,5 g (5,2 mmol) **1** in 20 ml THF wurden in einer Portion 1,12 g (10,4 mmol) Benzylamin gegeben und gemäss *3* behandelt: 1,43 g (74%) **8**, Schmp. 140,2–142,7° (MeOH), farblose Kristalle. IR (KBr): 1722, 1548, 1495, 1470, 1455. ¹H-NMR (90 MHz): 7,30 (5 arom. H); 3,80 (*dd*, *J*₁ = 10, *J*₂ = 13, PhCH₂); 3,30–2,70 (*m*, 5 H); 2,30–2,20 (*m*, 20 H). MS: 342 (9, [*M* – NO]⁺), 326 (10, [*M* – NO₂]⁺), 148 (9), 146 (21), 133 (42), 106 (9), 95 (5), 91 (100), 81 (7), 79 (5), 55 (13). Anal. ber. für C₂₂H₃₂N₂O₃ (372,49): C 70,93, H 8,64, N 7,52; gef.: C 70,66, H 8,69, N 7,39.

6. *5-Nitro-2-(propylamino)cyclotetradecan-1-carbonsäure-methylester* (**9**). In 20 ml MeOH wurden 0,18 g (7,6 mmol) Na gelöst und in dieser Lsg. 1,0 g (3,1 mmol) **4** suspendiert. Nach 48 h Rühren bei 20° entstand eine klare Lsg., die mit Eisessig neutral gestellt und eingengt wurde. Der Rückstand wurde in CH₂Cl₂ aufgenommen, mit ges. NaHCO₃-Lsg. gewaschen, die CH₂Cl₂-Phase getrocknet und eingedampft: 0,78 g (71%) **9**, Schmp. 63,7–64,6° (Pentan), farblose Kristalle. IR: 1725, 1545, 1165 (br.). ¹H-NMR (90 MHz): 4,60–4,40 (*m*, CH–NO₂); 3,70 (*s*, CH₃O); 3,00–0,80 (*m*, 32 H). ¹³C-NMR: 175,3 (*s*, CO); 85,4 (*d*, CH–NO₂); 57,6 (*d*); 51,3 (*q*); 49,5 (*d*); 48,4 (*t*); 29,6; 27,1; 25,8; 25,6; 25,5; 25,3; 24,6; 23,6; 23,4; 23,3; 23,0; 21,7; 11,6 (*q*). MS: 356 (1, *M*⁺), 326 (18), 310 (26, [*M* – NO₂]⁺), 296 (10), 156 (13), 126 (7), 124 (6), 114 (8), 112 (5), 98 (39), 85 (100), 79 (5), 70 (46), 67 (19), 56 (53), 55 (39). Anal. ber. für C₁₉H₃₆N₂O₄ (356,50): C 64,01, H 10,18, N 7,86; gef.: C 64,07, H 9,95, N 7,98.

7. *5-Nitro-2-(pentylamino)cyclotetradecan-1-carbonsäure-methylester* (**10**). Zu 0,73 g (2,0 mmol) **6** wurden 0,27 g (5,0 mmol) NaOMe in 40 ml MeOH gegeben und bei 20° 36 h gerührt; dabei entstand aus der Suspension eine klare Lsg. Dann wurde wie in *6* weitergearbeitet: 0,53 g (69%) **10**, Schmp. 65,6–66,9° (Pentan), farblose Kristalle. IR: 1730, 1545, 1165. ¹H-NMR (200 MHz): 4,60–4,40 (*m*, CH–NO₂); 3,70 (*s*, CH₃O); 2,95–1,10 (*m*, 33 H); 0,90 (*t*, *J* = 7, 3 H). ¹³C-NMR (Konformerengemisch): 175,2; 175,0 (*s*, CO); 85,9; 85,2 (*d*, CH–NO₂); 57,5 (*d*); 56,3 (*d*); 51,2 (*q*); 49,3 (*d*); 47,0; 46,8; 46,7; 46,4 (*t*, CH₂–N); 31,4; 29,8; 29,5; 29,2; 28,9; 28,8; 27,0; 26,9; 26,3; 26,2; 25,9; 25,7; 25,5; 25,4; 25,2; 25,1; 24,9; 24,8; 24,7; 24,4; 24,1; 23,9; 23,5; 23,3; 23,2; 22,9; 22,6; 22,4; 22,1; 22,0; 21,6; 21,4; 21,3; 13,9 (*q*). MS: 384 (4, *M*⁺), 354 (39), 338 (36, [*M* – NO₂]⁺), 327 (12), 324 (16), 283 (6), 268 (5), 184 (20), 170 (6), 154 (8), 152 (6), 140 (5), 138 (5), 126 (53), 113 (49), 98 (100), 95 (25), 87 (12), 81 (29), 71 (35), 67 (35), 56 (47), 55 (63).

8. *2-(Benzylamino)-5-nitrocyclotetradecan-1-carbonsäure-methylester* (**11**). In 25 ml MeOH wurden 0,37 g (1,0 mmol) **8** suspendiert, 0,14 g (2,5 mmol) NaOMe zugegeben und 60 h bei 20° gerührt; es entstand eine klare Lsg. Die Weiterbearbeitung erfolgte gemäss *6*: 0,25 g (61%) **11**, Schmp. 118,8–119,5° (Et₂O), farblose Kristalle. IR: 1728, 1600, 1548, 1495, 1455, 1165. ¹H-NMR (200 MHz): 7,25 (*m*, 5 arom. H); 4,55 (*m*, CH–NO₂); 3,80 (*dd*, *J*₁ = 26, *J*₂ = 14, PhCH₂); 3,70 (*s*, CH₃O); 2,95 (*m*, CH–N); 2,50–2,30 (*m*, CH–COO); 2,20–1,15 (*m*, 23 H). MS: 374 (10, [*M* – NO]⁺), 358 (8, [*M* – NO₂]⁺), 146 (7), 133 (25), 132 (6), 106 (14), 91 (100), 55 (8). Anal. ber. für C₂₃H₃₆N₂O₄ (404,55): C 68,29, H 8,97, N 6,92; gef.: C 68,34, 9,05, N 6,95.

9. *1-Nitrobicyclo[9.3.1]penta-11-decen-15-on* (**12**). In 50 ml CH₃I wurden 1,80 g (5,5 mmol) **4** gelöst, 1,10 g (11 mmol) K₂CO₃ zugegeben und 170 h unter Rückfluss gekocht. Anschliessend wurde eingengt, der Rückstand in 1M wässr. KH₂PO₄-Lsg. aufgenommen und mit Et₂O extrahiert. Der Extrakt wurde getrocknet und eingedampft, der Rückstand chromatographiert (Hexan/Et₂O 2:1): 1,06 g (73%) **12**, Schmp. 110,7–111,1° (Hexan), farblose Kristalle. UV: λ_{max} 202 (3,36); 242 (3,56); λ_{min} 217 (3,25). IR: 1690, 1635, 1545. ¹H-NMR (90 MHz): 6,70–6,50 (*m*); 3,20–1,20 (*m*). MS: 265 (7, *M*⁺), 235 (6), 220 (13), 219 (63, [*M* – NO₂]⁺), 218 (45), 201 (16), 190 (5), 161 (11), 147 (12), 133 (33), 123 (46), 121 (53), 109 (59), 107 (100), 95 (56), 67 (85), 55 (40). Anal. ber. für C₁₅H₂₃NO₃ (265,35): C 67,90, H 8,74, N 5,28; gef.: C 67,81, H 8,55, N 4,99.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] K. Kostova, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1713.
- [2] T. Hiyama, Y. Ozaki, H. Nozaki, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 2661.
- [3] R. Wälchli, St. Bienz, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 484.
- [4] W. Huggenberg, M. Hesse, *Helv. Chim. Acta* **1983**, *66*, 1519.
- [5] S. Danishefsky, M. P. Prisbylla, S. Hiner, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2918; D. Seebach, E. W. Colvin, F. Lehr, T. Weller, *Chimia* **1979**, *33*, 1; T. Weller, D. Seebach, R. E. Davis, B. B. Laird, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 736.