

## 45. Ein neuer Zugang zu 2,6,6-Trimethylcyclohexa-2,4-dienon aus 4-Oxoisophoron

von Milan Soukup\*, Teodor Lukáč, Reinhard Zell, Felix Roessler, Kurt Steiner und Erich Widmer

Zentrale Forschungseinheiten, F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, CH-4002 Basel

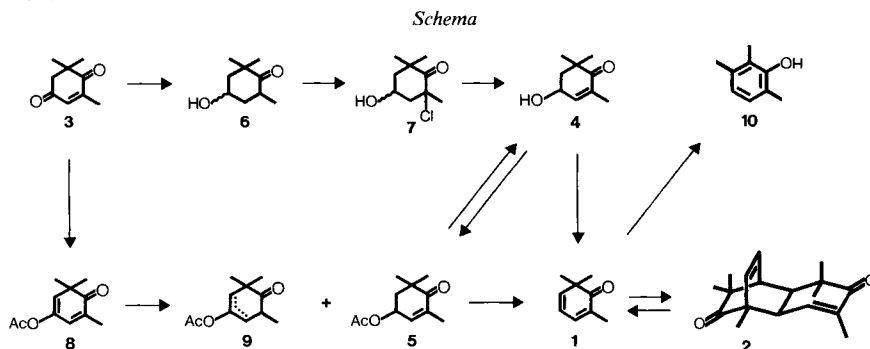
(26. I. 89)

### A New Access to 2,6,6-Trimethylcyclohexa-2,4-dienone from 4-Oxoisophorone

2,6,6-Trimethylcyclohexa-2,4-dienone (**1**), a versatile starting material for the preparation of some carotenoids and several natural products, was efficiently (73% yield) prepared from oxoisophorone **3**. After conversion of **3** to the alcohol **4** or the acetate **5**, H<sub>2</sub>O was eliminated (**4**→**1**) under acidic distillative conditions, whereas AcOH could be eliminated (**5**→**1**) under Pd(O) catalysis.

**1. Einleitung.** – 2,6,6-Trimethylcyclohexa-2,4-dienon (**1**) ist in *Diels-Alder*-Reaktionen nicht nur als Dien, sondern auch als Dienophil eingesetzt worden [2] [3] und war schon Ausgangsmaterial für die verschiedensten Terpen-Synthesen (vgl. z. B. [4] [5]). Wir haben **1** auch zur Synthese einiger Carotinoide verwendet [6], worüber wir später ausführlich berichten werden.

Als Dienon dimerisiert **1** schon bei RT. spontan zu **2**, welches oberhalb ca. 100° wieder zu **1** gespalten werden kann [7] (*Schema*). Die *endo*-Konfiguration des Dimeren **2** war zunächst nur durch sein Dipolmoment [3], später auch durch NMR-Daten [8] abgestützt worden.



Die erste Synthese von **1** bzw. **2** beschrieben Curtin und Stein [7]. Methylierung des Li-Salzes von 2,6-Dimethylphenol mit MeI in Benzol ergab dabei nicht überraschend als Hauptprodukt das unerwünschte 2,6-Dimethylanisol, während **1** bzw. **2** in nur 19% Ausbeute isoliert werden konnten. Später beschrieben Näf *et al.* [9] und dann auch Quinkert *et al.* [10] identische Zugänge zu **1** bzw. **2** durch Bromierung von 2,6,6-Trimethylcyclohex-2-enon mit NBS mit anschließender Dehydrobromierung (ca. 56% Ausbeute). Dreiding und Mitarbeiter [11] synthetisierten **1** bzw. **2** in zwei Stufen über die

[2 + 4]-Cycloaddition des aus dem Tiglinsäure-chlorid hergestellten Ketons an ein Enamin von Isobutyraldehyd (Gesamtausbeute *ca.* 21 %).

Den ersten Zugang zu **1** bzw. **2** aus dem Oxo-isophoron **3** beschrieben *Pelerin* und Mitarbeiter [12]. Dabei wurde **3** zunächst in das weniger gehinderte Hydrazone übergeführt und dieses dann mit Braunstein zur Diazo-Verbindung dehydriert, deren thermische Zersetzung schliesslich das gewünschte Produkt in weniger als 10% Ausbeute lieferte.

In der vorliegenden Mitteilung beschreiben wir einen neuen und einfachen Zugang zu **1** bzw. **2** ausgehend von **3**.

**2. Ergebnisse.** – Das leicht zugängliche Oxo-isophoron **3** [13–15] wurde zunächst ins ungesättigte Hydroxy-keton **4** bzw. in dessen Acetat **5** übergeführt. Erstmals wurde das Acetat **5** von *Horii et al.* [16] ausgehend von 2,6,6-Trimethylcyclohex-2-en-1-on hergestellt. Die optisch aktiven Verbindungen, das (4*S*)-Hydroxy-keton (4*S*)-**4** bzw. dessen Acetat (4*S*)-**5**, waren erstmals von *Kienzle* und *Mayer* [17] beschrieben worden. Der Syntheseweg umfasste Acetylierung von (4*R*,6*R*)-4-Hydroxy-2,2,6-trimethylcyclohexanon (**6**) [18], Bromierung mit Br<sub>2</sub>/Eisessig und Dehydrobromierung mit LiBr/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in DMF zu (4*S*)-**5**, gefolgt von Verseifung zu (4*S*)-**4**. Später konnten wir zeigen [19], dass (4*R*,6*R*)-**6** ohne vorangehenden Schutz der OH-Gruppe mit Sulfurylchlorid direkt und nahezu quantitativ ein Gemisch der diastereoisomeren  $\alpha$ -Chloro-ketone **7** ergibt, welches mit 5-Ethyl-2-methylpyridin in hoher Ausbeute zu (4*S*)-**4** dehydrochloriert werden kann.

In ersten Versuchen befassten wir uns mit der direkten, selektiven Reduktion der weniger gehinderten Oxo-Gruppe von **3**. Die katalytische Hydrierung von **3** ergab im besten Fall an einem (Pt/Co)-Katalysator **4** in nur 32% Ausbeute. Die Reduktion von **3** nach *Meerwein-Ponndorf-Verley* mit Al(*i*-PrO)<sub>3</sub> verlief dagegen sehr selektiv und lieferte **4** in einer isolierten Ausbeute von 60%. Auf eine Optimierung dieser Reduktion wurde allerdings verzichtet, da wir die nachfolgend diskutierte dreistufige Reaktion für eine technische Anwendung als geeigneter erachteten. Hydrierung von **3** an *Ra*-Ni führte in *ca.* 98% Ausbeute zu einem Gemisch der isomeren Hydroxy-ketone **6** (*cis/trans* 28:72; vgl. dazu auch [18]). Dieses konnte in Analogie zu [19] durch Chlorierung mit 1,1 mol-equiv. SO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (97% Ausbeute an **7**) und nachfolgende Dehydrochlorierung (95% Ausbeute) ins ungesättigte Hydroxy-keton **4** (90,5% Ausbeute bzgl. **3**) übergeführt werden. Sowohl bei Behandlung mit 5-Methyl-2-methylpyridin wie auch mit  $\alpha$ -Picolin bei 140° zeigten die beiden Isomeren von **7** keine unterschiedliche Reaktivität bei der HCl-Abspaltung. Ergänzend wurde zur Überführung von **3** in **4** bzw. **5** auch der Weg über das leicht zugängliche Enolacetat **8** untersucht. Hydrierung von **8** an *Lindlar*-Katalysator in Et<sub>2</sub>O bei RT. ergab in 68% Ausbeute das allylische Acetat **5** und als Nebenprodukt in 17% Ausbeute das Enolacetat-Gemisch **9**.

Die Herstellung der Zielverbindungen **1** bzw. **2** gelang schliesslich sowohl aus dem Alkohol **4** wie auch aus dem Acetat **5** in hoher Ausbeute. Die Dehydratisierung von **4** verlief am besten lösungsmittelfrei bei 120° in Gegenwart katalytischer Mengen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, wobei das reaktive Dienon **1** unter vermindertem Druck (bei *ca.* 40 Torr) kontinuierlich aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert werden musste. Das Dienon **1** dimerisierte in der Vorlage spontan zum ausgezeichnet kristallisierenden **2**, welches durch eine anschließende Kristallisation in 80% Ausbeute in reiner Form erhalten wurde. Als Nebenprodukt wurde in *ca.* 5% Ausbeute das unter den sauren Reaktionsbedingungen (vgl. dazu [20])

durch (Dienon-Phenol)-Umlagerung entstandene Trimethylphenol **10** identifiziert. Bei Verzicht auf die kontinuierliche Entfernung von **1** aus dem Reaktionsgemisch nahm die Bildung von **10** stark zu. Wurde **4** in Gegenwart von TsOH während 7 h auf 200° erwärmt, erreichte die Ausbeute an **10** sogar ca. 80%. Die Abspaltung von AcOH aus **5** erfolgte bevorzugt in Gegenwart von Pd(O) (*ex* Pd(AcO)<sub>2</sub>) und Et<sub>3</sub>N in siedendem Dioxan (16 h). Unter diesen basischen Bedingungen konnte eine (Dienol-Phenol)-Umlagerung zu **10** überhaupt nicht festgestellt werden, weshalb sich die kontinuierliche Entfernung von **1** aus dem Reaktionsgemisch erübrigte. Das als Dimer **2** isolierte Rohprodukt wurde durch Destillation unter *Diels-Alder*-Reaktion zu **1** gereinigt, wonach die Ausbeute an **2** 82% erreichte.

**3. Zusammenfassung.** – 2,6,6-Trimethylcyclohexa-2,4-dienon (**1**), ein vielseitiges Ausgangsmaterial für die Synthese von Carotinoiden und verschiedenen weiteren Naturprodukten, konnte einfach und in guter Ausbeute (73%) aus Oxoisophoron **3** hergestellt werden. Nach Überführung von **3** in den Alkohol **4** bzw. in das Acetat **5** verlief die Dehydratisierung **4**→**1** optimal unter sauren, destillativen Bedingungen, während die Abspaltung von AcOH (**5**→**1**) mit Vorteil Pd(O)-katalysiert durchgeführt wurde.

Wir danken folgenden Kollegen für zahlreiche spektroskopische und analytische Untersuchungen: Dr. G. Englert und Dr. W. Arnold (NMR), Dr. W. Vetter und W. Meister (MS), Frau Dr. M. Grosjean (UV/VIS), Dr. L. Chopard (IR), Dr. M. Vecchi, G. Oesterheld, E. Glinz und W. Walther (GC, GC/MS und HPLC) sowie Dr. A. Dirscherl (Mikroanalysen). K. Bolliger, P. Bösiger, I. Ungureanu und E. Bruni danken wir für ihre vorzügliche experimentelle Mitarbeit [18].

### Experimenteller Teil

Allgemeines. S. [19].

1. *Herstellung von 2,6,6-Trimethylcyclohexa-2,4-dienon (1) bzw. dessen Dimerem 2.* 1.1. *Aus rac-Hydroxy-keton 4.* Ein Gemisch von 2,158 kg (13,86 mol) **4** und 21,6 g 36% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (ca. 80 mmol) wurde bei ca. 40 Torr auf 120° (Badtemp.) erwärmt. Das Produkt **1** destillierte dabei langsam über. Die Dampftemp. stieg von 64° bis auf 90°/40 Torr. Im Verlaufe von ca. 8 h wurden 1,9 kg Destillat (inkl. abgespaltenes H<sub>2</sub>O) erhalten, woraus **1** mit 3mal 3 l CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> extrahiert wurde. Die CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Phasen wurden einmal mit 2 l ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. sowie 2mal je 2 l H<sub>2</sub>O gewaschen, getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und dann i. RV. am Wasserstrahlvakuum eingedampft: 1647 g **2**. Dieses wurde in 4,1 l heissem (i-Pr)<sub>2</sub>O gelöst und über Nacht bei 5° kristallisieren gelassen. Die Kristalle wurden abgenutscht, mit 2 l kaltem (i-Pr)<sub>2</sub>O gut gewaschen und dann i. HV. bei 40° 5 h getrocknet: 1416 kg (75% d. Th.) **2**. Schmp. 119–120° ([7]: 119,5–121° [7]). Zweitkristallisat: 118 g (6,2% d. Th.) **2**. Schmp. 118–119°. Gesamtausbeute: 81,2% d. Th. Dimeres **2**. GC: **2** zersetzte sich teilweise zu **1**; kurz nach der Destillation enthielt das Destillat hauptsächlich **1**. GC (5% SE-30): *t<sub>R</sub>*(**1**) 4,22 min, *t<sub>R</sub>*(**4**) 9,94 min. Die anal. Daten von **2** stimmten mit denjenigen in [7] [8] [10] überein.

1.2. *Aus Acetat 5.* Ein Gemisch von 23,6 g (94%, 113 mmol) rohem **5**, 3,14 g (12 mmol) Ph<sub>3</sub>P, 0,270 g (1,2 mmol) Pd(OAc)<sub>2</sub>, 18,4 ml (132 mmol) Et<sub>3</sub>N und 100 ml Dioxan wurde unter gutem Rühren 16 h zum Rückfluss erwärmt. Nach Abkühlen wurde das Gemisch über ca. 100 g Kieselgel filtriert und das Kieselgel mit Et<sub>2</sub>O gut gewaschen (3 × 100 ml). Das Gesamtfiltrat wurde i. RV. am Wasserstrahlvakuum bei 40° eingedampft. Der Rückstand (18,9 g) wurde bei 20 Torr über einen *Hickmann*-Aufsatz destilliert (Sdp. 80°/20 Torr): 12,6 g **1** (81,9% d. Th.) als gelbes Öl, welches langsam zu **2** dimerisierte. Anal. Daten. vgl. *Exper. 1.1*.

2. *Herstellung von 4-Hydroxy-2,6,6-trimethylcyclohex-2-enon (4).* 2.1 *Aus 7.* Keton **7** (61 g, 320 mmol) wurde in 118 g (125 ml, 1,27 mol) α-Picolin gelöst und die Lsg. unter Rühren 2 h zum Rückfluss erwärmt (135°). Danach wurde das Gemisch auf 250 ml Eiswasser gegossen und mit ca. 100 ml 37% HCl auf pH 2 angesäuert. Die wässr. Phase wurde mit AcOEt (3 × 300 ml) extrahiert, die org. Phasen mit ges. NaHCO<sub>3</sub>-Lsg. gewaschen (2 × 400 ml), getrocknet (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) und schliesslich i. RV. am Wasserstrahlvakuum bei 40° eingedampft. Das ölige Rohprodukt (48,3 g) wurde i. HV. über eine 20-cm-*Vigreux*-Kolonnen destilliert (Sdp. 90°/0,02 Torr): 46,6 g **4** (94,5% d. Th. bzgl.

7). GC-Reinheit: 100%. GC (10% QF-1):  $t_R$ (*cis*-7/*trans*-7) 12,78 und 13,55 min;  $t_R$ (4) 11,26 min. Die anal. Daten stimmen mit denjenigen in [19] überein. Anal. ber. für  $C_9H_{14}O_2$  (154,21): C 70,10, H 9,15; gef.: C 69,98, H 9,14.

2.2. Aus 2,6,6-Trimethylcyclohex-2-en-1,4-dion (3). Ein Gemisch von 30,4 g (200 mmol) 3, 71,5 g (350 mmol)  $Al(i\text{-}PrO)_3$  und 200 ml Cyclohexan wurden unter Rühren auf Rückflusstemperatur erhitzt. Das azeotrop-siedende Gemisch von Cyclohexan und Aceton wurde dann langsam abdestilliert (ca. 100 ml, Sdp. 77°). Nach 5 h war 3 vollständig reduziert. Zur Aufarbeitung wurde das Gemisch auf 200 ml 3N  $H_2SO_4$  gegossen (pH 3) und dann mit  $Et_2O$  (3 × 200 ml) extrahiert. Die org. Phasen wurden mit 150 ml halbgles. NaCl-Lsg. sowie mit 150 ml ges.  $NaHCO_3$ -Lsg. gewaschen, getrocknet ( $Na_2SO_4$ ) und dann i. RV. am Wasserstrahlvakuum bei 40° Badtemp. eingedampft: 28,7 g (93,2% d. Th.) 4 als gelbes Öl. GC-Reinheit: 91,7%. Das Rohmaterial wurde flach destilliert (Sdp. 90°/0,02 Torr): 20 g (65% d. Th.) öliges 4. GC-Reinheit: 98%. GC (10% QF-1):  $t_R$ (4) 11,26 min. Die anal. Daten stimmen mit denjenigen in [19] überein.

3. Herstellung von 4-Acetoxy-2,6,6-trimethyl-2-cyclohexen-1-on (= 3,5,5-Trimethyl-4-oxocyclohex-2-enyl-acetat; 5). 3.1. Aus 4. Ein Gemisch von 18,5 g (120 mmol) 4, 40 ml  $Ac_2O$  und 40 ml Pyridin wurde über Nacht bei RT. gerührt. Dann wurde i. RV. am Wasserstrahlvakuum bei 60° eingedampft und der Rückstand in 200 ml  $CH_2Cl_2$  gelöst. Die  $CH_2Cl_2$ -Phase wurde nach dem Waschen mit 600 ml 5%  $H_2SO_4$  sowie 300 ml ges.  $NaHCO_3$ -Lsg. getrocknet ( $Na_2SO_4$ ) und i. RV. am Wasserstrahlvakuum bei 40° eingedampft. Der Rückstand, 23,6 g 5 (100% d. Th.), wurde in der nächsten Stufe (5 → 1; Exper. 1.2) direkt weiterverwendet. GC-Reinheit: 98,5%. GC (5% SE-30):  $t_R$ (4) 9,68 min,  $t_R$ (5) 11,98 min. Anal. Daten: vgl. [17].

3.2. Aus 8. Dienon 8 (10 g, 51,5 mmol) wurde in 200 ml  $Et_2O$  gelöst, die Lsg. mit 2 g Lindlar-Katalysator versetzt und bei 1,1 bar bei 20° ca. 3 h hydriert. Es wurden 1,32 l (Theorie 1,29 l)  $H_2$  verbraucht. Nach Filtration der Lsg. und Einengen i. RV. am Wasserstrahlvakuum bei 40° wurden 10,1 g rohes 5 erhalten. Chromatographie über 150 g Kieselgel mit  $Et_2O$ /Hexan 1:1 lieferte schliesslich 9,2 g 5/9 (95% d. Th.). GC-Reinheit: 68% 5 + 17% 9. Dieses Gemisch wurde in der nächsten Stufe direkt weiterverwendet (vgl. Exper. 1.2). GC (5% SE-30):  $t_R$ (9) 8,52 min,  $t_R$ (5) 8,74 min. Anal. Daten: vgl. [17].

4. Herstellung von 4-Hydroxy-2,2,6-trimethylcyclohexanon (6) aus 3. Dion 3 (1000 g, 6,57 mol) wurde in 5 l MeOH gelöst, die Lsg. mit MeOH-feuchtem Ra-Ni (400 g) versetzt und bei 25°/1,1 bar ca. 8 h hydriert. Es wurden 318 l (14,2 mol)  $H_2$  aufgenommen. Der Katalysator wurde über Dicalite-Speedex abfiltriert und die Lsg. i. RV. am Wasserstrahlvakuum bei 50° eingedampft. Das Rohprodukt (1024 g) wurde i. HV. über eine 30-cm-Vigreux-Kolonnen destilliert (Sdp. 72–95°/0,01 Torr): 1007 g 6 als *cis/trans*-Gemisch (98,1% d. Th.). Zusammensetzung nach GC: 70% *trans*-6, 27% *cis*-6, 3% unbekannte Nebenprodukte. GC (10% QF-1):  $t_R$ (3) 11,07 min,  $t_R$ (*cis*-6/*trans*-6) 11,12 und 11,73 min. Anal. Daten: vgl. [18].

5. Herstellung von *cis/trans*-2-Chloro-4-hydroxy-2,6,6-trimethylcyclohexanon (7) aus *cis*-6/*trans*-6 (aus Exper. 4; vgl. dazu auch [19]). Das *cis/trans*-Gemisch 6 (500 g, 3,2 mol) wurde in 1,5 l  $CH_2Cl_2$  gelöst und die Lsg. bei 15–20° innert ca. 25 min mit einer Lsg. von 480,1 g (288 ml, 3,56 mol)  $SO_2Cl_2$  in 500 ml  $CH_2Cl_2$  versetzt. Nach ca. 1 h bei 15–20° wurden 80 ml 25%  $NH_4OH$  innert ca. 30 min dazugetropft und das Gemisch noch 18 h bei RT. weitergerührt. Danach wurde das Gemisch auf 2 l  $H_2O$  gegossen und mit  $CH_2Cl_2$  (3 × 600 ml) extrahiert. Übliche Aufarbeitung ( $Na_2SO_4$ , RV.) lieferte 587,5 g *cis*-7/*trans*-7 als gelbes Öl (96,2% d. Th.), das in der nächsten Stufe (7 → 4) direkt weiterverwendet wurde (Exper. 2). GC-Reinheit: 47,8% + 51,4% *cis*-7/*trans*-7. GC (10% QF-1):  $t_R$ (*cis*-7/*trans*-7) 12,78 min und 13,55 min. Die anal. Daten stimmen mit denjenigen für (2*R*,4*S*)- und (2*S*,4*S*)-7 überein [19].

6. Herstellung von 4-Acetoxy-2,6,6-trimethylcyclohexa-2,4-dienon (= 3,3,5-Trimethyl-4-oxocyclohexa-1,5-dienyl-acetat; 8) aus 3. Ein Gemisch aus 30,4 g (200 mmol) 3, 200 ml  $Ac_2O$ , 83,6 ml (600 mmol)  $Et_3N$  und 1,22 g (10 mmol) 2-(Dimethylamino)pyridin wurde bei 48° unter Ar 17 h gerührt. Anschliessend wurde i. HV. bei 35° eingedampft. Der Rückstand wurde in 200 ml  $Et_2O$  gelöst und die Lsg. mit  $H_2O$  (2 × 200 ml) ges.  $NaHCO_3$  (200 ml) und  $H_2O$  (2 × 200 ml) gewaschen, getrocknet ( $Na_2SO_4$ ) und i. RV. am Wasserstrahlvakuum bei 40° eingedampft. Das Rohprodukt (40,1 g), ein dunkelgelbes Öl, wurde i. HV. flachdestilliert (Sdp. 41°/0,08 Torr): 35 g (92,6% d. Th.) 8 als hellgelbes Öl. GC-Reinheit: 97,4%; die effektive Ausbeute betrug somit 90% d. Th. GC (5% SE-30):  $t_R$ (3) 9,48 min,  $t_R$ (8) 27,36 min. IR: 1759s, 1649s, 1600m, 1371vs, 1210s.  $^1H$ -NMR (60 MHz): 1,20 (s, 2  $CH_2$ -C(6)); 1,90 (s,  $CH_3$ -C(2)); 2,20 (s,  $CH_3$ -CO); 5,78–5,90 (m, H-C(5)); 6,60–6,82 (m, H-C(3)). MS: 194 (21,  $M^+$ ), 152 (100), 137 (37), 109 (70), 44 (42), 43 (65). Anal. ber. für  $C_{11}H_{14}O_3$  (194,23): C 68,02, H 7,27; gef.: C 67,93, H 7,43.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] E. Widmer, R. Zell, H. Grass, R. Marbet, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 958.
- [2] D. Y. Curtin, R. R. Fraser, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 662.
- [3] T. L. Brown, D. Y. Curtin, R. R. Fraser, *J. Am. Chem. Soc.* **1958**, *80*, 4339.
- [4] W. Oppolzer, P. H. Briner, R. L. Snowden, *Helv. Chim. Acta* **1980**, *63*, 967.
- [5] M. Bertrand, P. Teisseire, G. Pelerin, *Nouv. J. Chim.* **1983**, *7*, 61.
- [6] E. Widmer, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 741.
- [7] D. Y. Curtin, A. R. Stein, *Org. Synth.* **1967**, *46*, 115.
- [8] J. M. Berge, M. Rey, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2230.
- [9] F. Näf, R. Decorzant, W. Giersch, G. Ohloff, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 1387.
- [10] G. Quinkert, G. Dürner, E. Klein, F. Adam, E. Haupt, R. Leibfritz, *Chem. Ber.* **1980**, *113*, 2227.
- [11] J. M. Berge, M. Rey, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2230.
- [12] M. Bertrand, P. Teisseire, G. Pelerin, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2055.
- [13] M. Seuret, E. Widmer, Belg. Pat. 830, 723, 1975.
- [14] E. Widmer, Belg. Pat. 826, 113, 1975.
- [15] W. Brenner, Schw. Patentanmeldung Nr. 8187/74, 1974.
- [16] Z. Horii, T. Yagami, M. Ito, M. Hanaoka, *Chem. Pharm. Bull.* **1968**, *16*, 848.
- [17] F. Kienzle, H. Mayer, *Helv. Chim. Acta* **1978**, *61*, 2609.
- [18] H. G. W. Leuenberger, W. Boguth, E. Widmer, R. Zell, *Helv. Chim. Acta* **1976**, *59*, 1832.
- [19] E. Widmer, R. Zell, T. Lukáč, M. Casadei, P. Schönholzer, E. A. Broger, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2405.
- [20] D. A. Oticho, G. Pattenden, Ch. R. Popplestone, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1977**, 196.