

Katalytische Hydrierung und Hydrokupplung von Acetessigsäureamiden und -estern mit dem Clusteranion $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$ als Katalysator *

Gerhard F. Schmidt, Josef Reiner und Georg Süss-Fink **

*Institut für Anorganische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen,
 Templergraben 55, D-5100 Aachen (B.R.D.)*

(Eingegangen den 13. April 1988)

Abstract

The cluster anion $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$ was found to catalyze the hydrogenation of the β -keto function in acetacetic amides and esters. The reaction of acetacetic amides yields the corresponding β -hydroxy derivatives, whereas acetacetic esters are converted in a consecutive coupling step into new diester derivatives. In the case of benzyl acetacetate both the hydrogenation and the hydrocoupling products were obtained.

Zusammenfassung

Das Clusteranion $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$ katalysiert die Hydrierung der β -Ketofunktion in Acetessigsäureamiden und -estern. Die Reaktion von Acetessigsäureamiden ergibt die entsprechenden β -Hydroxyderivate, wohingegen Acetessigsäureester in einem nachfolgendem Kupplungsschritt zu neuen Diesterderivaten umgesetzt werden. Im Fall von Benzylacetacetat werden sowohl das Hydrierungs- als auch das Hydrokupplungsprodukt erhalten.

Einleitung

Seit Übergangsmetallcluster als Katalysatoren diskutiert werden [1,2], hat es nicht an Versuchen gefehlt, originelle katalytische Anwendungen für solche Verbindungen zu finden. Dennoch sind die Einsatzmöglichkeiten von Übergangs-

* Herrn Professor Ernst Otto Fischer zum 70. Geburtstag gewidmet.

** Korrespondenzautor; neue Anschrift: Institut de Chimie, Université de Neuchâtel, Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Suisse).

metallclustern weitgehend auf konventionelle katalytische Reaktionen beschränkt [3,4]. So katalysieren die Cluster $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ [5], $\text{Co}_3(\text{CO})_6(\text{PBu}_3)_3$ [6] sowie $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ und dessen phosphansubstituierte Derivate [7,8] die Hydrierung von Aldehyden und Ketonen zu Alkoholen; mit $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ lassen sich auch Carbonsäuren katalytisch zu Alkoholen reduzieren [9]. Wir haben gefunden, daß das Clusteranion $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$ neben der Hydrierung von β -Ketoestern und -amiden auch Kupplungsreaktionen katalysieren kann, die zu neuen Diesterderivaten führen.

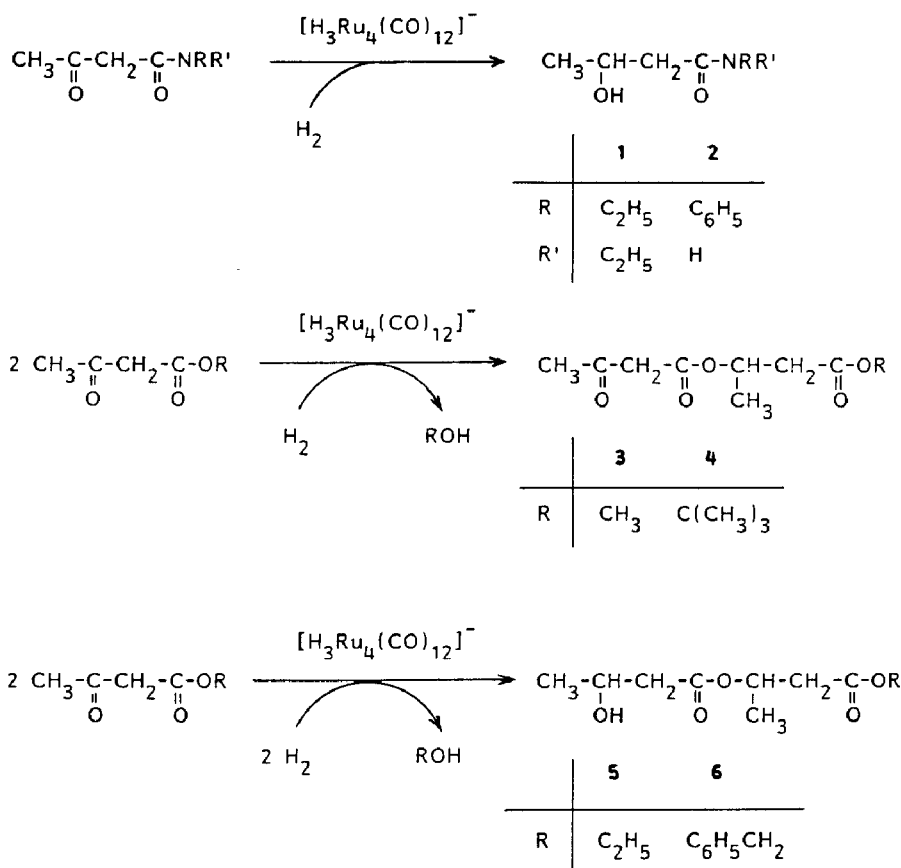
Ergebnisse und Diskussion

Bei der Umsetzung von Acetessigsäurediethylamid und von Acetessigsäureanilid mit Wasserstoff entstehen in Gegenwart katalytischer Mengen an $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ die erwarteten β -Hydroxyamide **1** und **2**, die als Enantiomerengemische erhalten werden. Im Gegensatz dazu liefern die Acetessigsäureester Kupplungsprodukte, die sich durch Umesterung der primär gebildeten Hydrierungsprodukte mit der Ausgangsverbindung oder mit sich selbst erklären lassen: Die Methyl- und t-Butylester ergeben die Butansäure-3-[1-oxobutoxy-(3-oxo)]-alkylester **3** und **4**, während sich aus den Ethyl- und Benzylestern die Butansäure-3-[1-oxobutoxy-(3-hydroxy)]alkylester **5** und **6** bilden; **3** und **4** fallen als Enantiomerengemische, **5** und **6** als Diastereomerengemische an. Im Fall des Benzylesters läßt sich neben dem Kupplungsprodukt **6** auch das Primärprodukt $\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ (**7**) als Enantiomerengemisch sowie das Kondensationsprodukt Benzylalkohol isolieren, was den vermuteten Ablauf der Hydrokupplung über Hydrierung und Umesterung erhärtet.

Die katalytischen Reaktionen laufen in THF-Lösung bei 120°C unter einem Wasserstoffdruck von 40 bar ab. Bei der Synthese von **3–5** liegt das Clusteranion $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$ nach Beendigung der Reaktion unverändert in der Lösung vor und kann nach Abtrennung der Produkte für einen weiteren Ansatz wieder eingesetzt werden. Der im Fall von **3** festgestellte Rückgang des katalytischen Umsatzes von 45.4 auf 38.9 bei der ersten Wiederholung und auf 34.0 bei der zweiten Wiederholung ist vermutlich auf manipulative Verluste bei der Rückgewinnung des Katalysators zurückzuführen. In den übrigen Fällen läßt sich nach Beendigung der Katalyse das eingesetzte Clusteranion nicht mehr feststellen. Da auch andere Rutheniumverbindungen wie $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{OOCCH}_3)_2(\text{CH}_3\text{CN})_2$ die Hydrokupplung von Acetessigsäureethylester katalysieren, ist der Ablauf der Katalyse an intakten Clustern fraglich.

Die erhaltenen Hydrierungsprodukte **1**, **2** und **7** sind bekannte Verbindungen [10–14], die Hydrokupplungsprodukte **3–6** sind neu. Vertreter von Butansäure-3-[1-oxobutoxy-(3-hydroxy)]-alkylestern wurden erstmals von Jacot-Guillarmod et al. beschrieben: Die zu **5** und **6** analogen Derivate sind durch Umsetzung von Aldehyden oder Ketonen mit Keten und Titan(IV)-alkoxiden und nachfolgende Hydrolyse zugänglich [15,16].

Mit Ausnahme von **2**, das feine Kristallnadeln bildet, fallen die Katalyseprodukte als zähe, farblose Öle an; **1** und **3** sind auch nach mehrfacher Reinigung geringfügig mit Ausgangsmaterial kontaminiert. Die Verbindungen **1–7** sind luftstabil und geben sich mit Ausnahme von **4** im Massenspektrum durch ihr Molekülion sowie durch charakteristische Fragmentierungen zu erkennen. Die Konstitution von **1–7** läßt sich aufgrund der NMR-spektroskopischen Daten eindeutig festlegen: Die ^1H -



und ^{13}C -NMR-Signale (vgl. Experimentelles) entsprechen der Erwartung. Für die Diastereomerenpaare **5** sowie **6** treten die ^1H - und ^{13}C -Signale doppelt auf; das Verhältnis der entsprechenden Signale beträgt 1/1.

Experimentelles

Alle Experimente werden unter gereinigtem Stickstoff als Schutzgas durchgeführt; die verwendeten Lösungsmittel müssen absolut und N_2 -gesättigt sein. IR-Spektren: Perkin-Elmer 983 G. NMR-Spektren: Bruker AC 300. Massenspektren: Varian MAT 312. Mikroanalysen Carlo Erba Elementar Analyzer 1106.

Allgemeine Vorschrift zur katalytischen Synthese der Verbindungen **1**–**7**

Eine Lösung von 0.05 mmol (64 mg) $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ und 50 mmol des jeweiligen Acetessigsäureesters oder -amids in 15 ml THF wird in einem Edelstahlautoklaven (Arbeitsvolumen 100 ml) mit 40 bar Wasserstoff unter Druck gesetzt. Der magnetisch gerührte Reaktor wird 20 h auf 120°C (Manteltemperatur) erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionslösung im Hochvakuum eingengt, bis die zurückbleibende Masse kein THF mehr enthält. Aus diesem Rückstand wird **2** mit Dichlormethan extrahiert und dünnschichtchromatographisch isoliert (s.u.). In

den übrigen Fällen wird dieser Rückstand im Vakuum (0.1 mbar) über eine Vigreuxkolonne (19 × 1.5 cm) destilliert (**1**: Badtemperatur 120–140 °C, Fraktion 79–84 °C; **3**: Badtemperatur 180–200 °C, Fraktion 100–105 °C; **4**: Badtemperatur 180–190 °C, Fraktion 95–98 °C; **5**: Badtemperatur 175–190 °C, Fraktion 95–97 °C; **6**: Badtemperatur 170 °C, Fraktion 93–95 °C; **7**: Badtemperatur 170 °C, Fraktion 93–95 °C). Zur Isolierung von **3** und **4** wird das Destillat, zur Isolierung von **6** und **7** der Destillationsrückstand einer präparativen Dünnschichtchromatographie unterzogen (s.u.). Die Verbindung **5** fällt bei der Destillation in der angegebenen Fraktion als reine Substanz an, **1** ist im Destillat mit geringen Mengen an Ausgangsmaterial verunreinigt, die sich auch dünn-schichtchromatographisch nicht abtrennen lassen.

Chromatographiebedingungen zur Isolierung von 2, 3, 4, 6 und 7

Zur Reinigung werden die Rohprodukte in 5 ml Dichlormethan gelöst und auf 5 mit Kieselgel (Merck GLC 60 GF₂₅₄) belegte Glasplatten (20 × 20 cm) aufgetragen. Die Chromatogramme werden mit dem nachfolgendem Laufmittelgemisch in einer Trennkammer entwickelt; die jeweiligen Zonen werden mit Diethylether eluiert.

2 :	1. Stufe	Diethylether/Cyclohexan (1/1)	R_f 0.11–0.63
	2. Stufe	Diethylether	R_f 0.85
3 :	1. Stufe	Diethylether/Pentan (2/3)	R_f 0.34
	2. Stufe	Diethylether/Pentan (1/2)	R_f 0.24
4 :	1. Stufe	Diethylether/Pentan (1/1)	R_f 0.70
	2. Stufe	Diethylether/Pentan (1/3)	R_f 0.36
6 :	1. Stufe	Diethylether/Pentan (1/1)	R_f 0.48
	2. Stufe	Diethylether/Pentan (1/2)	R_f 0.18
7 :	1. Stufe	Diethylether/Pentan (1/1)	R_f 0.48
	2. Stufe	Diethylether/Pentan (1/2)	R_f 0.31

Daten der Verbindungen 1–7

3-Hydroxy-N,N-diethylbutansäureamid (1). Farbloses Öl, Ausbeute 980 mg (Katalytischer Umsatz 124.0). C₈H₁₇NO₂. MS (70 eV) m/e 159 (M^+). IR (Film): $\nu(\text{OH})$ 3427; $\nu(\text{CO})$ 1625 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N})$ 0.68 (t), 0.74 (t) (6H); $\delta(\text{CH}_3\text{CH})$ 0.78 (d, 3H); $\delta(\text{CH}_2\text{CON})$ 1.86–2.12 (m, 2H); $\delta(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N})$ 2.82–3.03 (m, 4H); $\delta(\text{CH})$ 3.68–3.78 (m, 1H); $\delta(\text{OH})$ 4.32 (s, 1H) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N})$ 12.0, 13.1; $\delta(\text{CH}_3\text{CH})$ 21.5; $\delta(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{N}, \text{CH}_2\text{CON})$ 39.0, 39.1, 39.8; $\delta(\text{CHOH})$ 63.5; $\delta(\text{CON})$ 170.7 ppm.

3-Hydroxy-N-phenylbutansäureamid (2). Farblose Kristalle, Schmelzpunkt 105–107 °C, Ausbeute 240 mg (Katalytischer Umsatz 26.8). Gef.: C, 66.85; H, 7.29; N, 7.83. C₁₀H₁₃NO₂ ber.: C, 67.02; H, 7.31; N, 7.82%. MS (70 eV) m/e 179 (M^+). IR (KBr): $\nu(\text{NH}, \text{OH})$ 3285, 3190 cm⁻¹. ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta(\text{CH}_3\text{CH})$ 1.24 (d, 3H); $\delta(\text{CH}_2\text{CON})$ 2.39–2.54 (m, 2H); $\delta(\text{OH})$ 3.74 (s, 1H); $\delta(\text{CHOH})$ 4.18–4.38 (m, 1H); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.07–7.51 (m, 5H); $\delta(\text{NH})$ 8.40 (s, 1H) ppm. ¹³C-NMR (CDCl₃):

$\delta(\text{CH}_3\text{CH})$ 23.0; $\delta(\text{CH}_2)$ 45.0; $\delta(\text{CHOH})$ 64.9; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 120.2, 128.9 (*o*, *m*), 124.4 (*p*), 137.7 (*i*); $\delta(\text{CON})$ 170.8 ppm.

Butansäure-3-[1-oxobutoxy-(3-oxo)]-methylester (3). Farbloses Öl, Siedepunkt 100–105 °C (10^{-1} mbar), Ausbeute 460 mg (Katalytischer Umsatz 45.9). $\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_5$. MS (70 eV) m/e 202 (M^+). IR (Film): $\nu(\text{CO})$ 1739, 1641 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{CH}_3\text{CH})$ 1.32 (d, 3H); $\delta(\text{CH}_3\text{CO})$ 2.23 (s, 3H); $\delta(\text{CHCH}_2)$ 2.47–2.68 (m, 2H); $\delta(\text{COCH}_2\text{COO})$ 3.39 (s, 2H); $\delta(\text{OCH}_3)$ 3.67 (s, 3H); $\delta(\text{CH})$ 5.26–5.36 (m, 1H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{CH}_3\text{CH})$ 19.7; $\delta(\text{CH}_3\text{CO})$ 29.9; $\delta(\text{CHCH}_2)$ 40.3; $\delta(\text{COCH}_2\text{COO})$ 50.2; $\delta(\text{COOCH}_3)$ 51.7; $\delta(\text{CH})$ 68.4; $\delta(\text{COO})$ 166.2, 170.4; $\delta(\text{CO})$ 200.2 ppm.

Butansäure-3-[1-oxobutoxy-(3-oxo)]-t-butylester (4). Farbloses Öl, Ausbeute 130 mg (Katalytischer Umsatz 10.6). Gef.: C, 58.12; H, 8.33. $\text{C}_{12}\text{H}_{20}\text{O}_5$ ber.: C, 59.00; H, 8.25%. MS (70 eV) m/e 244 (M^+) fehlt, m/e 189 (244 – 55), m/e 171 (244 – 73). IR (Film): $\nu(\text{CO})$ 1727, 1641 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{CH}_3\text{CH})$ 1.29 (d, 3H); $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 1.42 (s, 9H); $\delta(\text{CH}_3\text{CO})$ 2.24 (s, 3H); $\delta(\text{CH}_2\text{COOC}(\text{CH}_3)_3)$ 2.37–2.60 (m, 2H); $\delta(\text{COCH}_2\text{COO})$ 3.39 (s, 2H); $\delta(\text{CH})$ 5.24–5.34 (m, 1H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{CH}_3\text{CH})$ 19.6; $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 17.9; $\delta(\text{CH}_3\text{CO})$ 30.0; $\delta(\text{CHCH}_2)$ 41.8; $\delta(\text{COCH}_2\text{COO})$ 50.2; $\delta(\text{CHCH}_2)$ 68.7; $\delta(\text{C}(\text{CH}_3)_3)$ 81.0; $\delta(\text{COO})$ 166.2, 169.2; $\delta(\text{CO})$ 200.4 ppm.

Butansäure-3-[1-oxobutoxy-(3-hydroxy)]-ethylester (5). Farbloses Öl, Siedepunkt 95–97 °C (10^{-1} mbar), Ausbeute 430 mg (Katalytischer Umsatz 42.5). Gef.: C, 54.55; H, 8.41. $\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}_5$ ber.: C, 55.03; H, 8.31%. MS (70 eV) m/e 218 (M^+). IR (Film): $\nu(\text{OH})$ 3451; $\nu(\text{CO})$ 1736 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})$ 1.197 (t, 3H); $\delta(\text{CH}_3\text{CHOH}, \text{CH}_3\text{CH})$ 1.158 (d), 1.164 (d), 1.259 (d) (6H); $\delta(\text{CHCH}_2)$ 2.29–2.62 (m, 4H); $\delta(\text{OH})$ 3.18 (s, 1H); $\delta(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})$ 4.083 (q), 4.085 (q) (2H); $\delta(\text{CHOH})$ 4.06–4.19 (m, 1H); $\delta(\text{COOCH})$ 5.21–5.32 (m, 1H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})$ 14.0; $\delta(\text{CH}_3\text{CH})$ 19.8; $\delta(\text{CH}_3\text{CHOH})$ 22.3, 22.4; $\delta(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)$ 40.5, 40.6; $\delta(\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)$ 43.2, 43.4; $\delta(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O})$ 60.6, 60.7; $\delta(\text{CHOH})$ 64.1, 64.3; $\delta(\text{COOCH})$ 67.4, 67.5; $\delta(\text{COO})$ 170.2, 170.3, 171.5, 171.8 ppm.

Butansäure-3-[1-oxobutoxy-(3-hydroxy)]-benzylester (6). Farbloses Öl, Ausbeute 180 mg (Katalytischer Umsatz 12.5). Gef.: C, 63.61; H, 7.19. $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_5$ ber.: C, 64.27; H, 7.19%. MS (70 eV) m/e 280 (M^+). IR (Film): $\nu(\text{OH})$ 3517; $\nu(\text{CO})$ 1729 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{CH}_3\text{CH}, \text{CH}_3\text{CHOH})$ 1.172 (d), 1.185 (d), 1.291 (d), 1.296 (d) (6H); $\delta(\text{CHCH}_2)$ 2.26–2.72 (m, 4H); $\delta(\text{OH})$ 3.01 (s, 1H); $\delta(\text{CHOH})$ 4.06–4.19 (m, 1H); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O})$ 5.11 (s, 2H); $\delta(\text{COOCH})$ 5.28–5.38 (m, 1H); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.30–7.38 (m, 5H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{CH}_3\text{CH})$ 19.8; $\delta(\text{CH}_3\text{CHOH})$ 22.2, 22.4; $\delta(\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2)$ 40.5, 40.6; $\delta(\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2)$ 43.1, 43.2; $\delta(\text{CHOH})$ 64.0; 64.3; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O})$ 66.5; $\delta(\text{COOCH})$ 67.4, 67.5; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 128.2, 128.5 (*o*, *m*), 128.3 (*p*), 135.5 (*i*); $\delta(\text{COO})$ 170.0, 170.1, 171.6, 171.9 ppm.

3-Hydroxy-butansäure-benzylester (7). Farbloses Öl, Siedepunkt 93–96 °C (10^{-1} mbar), Ausbeute 110 mg (Katalytischer Umsatz 11.0). $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_3$. MS (70 eV) m/e 194 (M^+). IR (Film): $\nu(\text{OH})$ 3443; $\nu(\text{CO})$ 1735 cm^{-1} . $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{CH}_3\text{CH})$ 1.22 (d, 3H); $\delta(\text{CH}_2\text{COO})$ 2.49–2.53 (m, 2H); $\delta(\text{OH})$ 3.00 (s, 1H); $\delta(\text{CH})$ 4.17–4.27 (m, 1H); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O})$ 5.15 (s, 2H); $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 7.31–7.80 (m, 5H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta(\text{CH}_3\text{CH})$ 22.4; $\delta(\text{CH}_2\text{COO})$ 42.8; $\delta(\text{CH})$ 64.1; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{O})$ 66.2; $\delta(\text{C}_6\text{H}_5)$ 128.0, 128.4 (*o*, *m*), 128.2 (*p*), 135.5 (*i*); $\delta(\text{COO})$ 172.4 ppm.

Dank

Für finanzielle Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk, der Karl Winnacker-Stiftung sowie dem Minister für Forschung und Wissenschaft des Landes Nordrhein-Westfalen. Zu Dank verpflichtet sind wir darüber hinaus Herrn Prof. Dr. Max Herberhold, Universität Bayreuth, für die Überlassung von Institutsmitteln, sowie Johnson Matthey Chemicals Limited für eine Spende von Ruthenium(III)-chlorid.

Literatur

- 1 E.L. Muetterties, *Science*, 196 (1977) 839; *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 84 (1975) 959.
- 2 B.F.G. Johnson und J. Lewis, *Pure Appl. Chem.*, 44 (1975) 229.
- 3 R. Whyman in B.F.G. Johnson (Hrsg.), *Transition Metal Clusters*, Wiley, Chichester, 1980.
- 4 E.L. Muetterties und M.J. Krause, *Angew. Chem.*, 95 (1983) 135; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 22 (1983) 135.
- 5 B. Heil und L. Markó, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 55 (1968) 107.
- 6 G. Pregaglia, A. Andreetta, G. Ferrari und R. Ugo, *J. Organomet. Chem.*, 33 (1971) 73.
- 7 P. Frediani, U. Matteoli, M. Bianchi, F. Piacenti und G. Menchi, *J. Organomet. Chem.*, 150 (1978) 273.
- 8 C. Botteghi, M. Bianchi, E. Benedetti und T. Matteoli, *Chimia*, 29 (1975) 256.
- 9 M. Bianchi, G. Menchi, F. Francalanci, F. Piacenti, U. Matteoli, P. Frediani, und C. Botteghi, *J. Organomet. Chem.*, 188 (1980) 109.
- 10 B.S. Deol, D.D. Ridley und G.W. Simpson, *Aust. J. Chem.*, 29 (1976) 2459.
- 11 J. Bayer, R.J.P. Corriu, R. Perez und C. Réyé, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1981) 121.
- 12 R.J.P. Corriu, R. Perez und C. Réyé, *Tetrahedron*, 39 (1983) 999.
- 13 E. Kawashima, T. Takada und K. Tabei, *J. Heterocycl. Chem.*, 22 (1985) 1409.
- 14 I. Olsen, J.M. Merrick und I.J. Goldstein, *Biochemistry*, 4 (1965) 453.
- 15 L. Vuitel und A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta*, 57 (1974) 1703.
- 16 L. Vuitel, R. Tabacchi und A. Jacot-Guillarmod, *Helv. Chim. Acta*, 57 (1974) 1713.