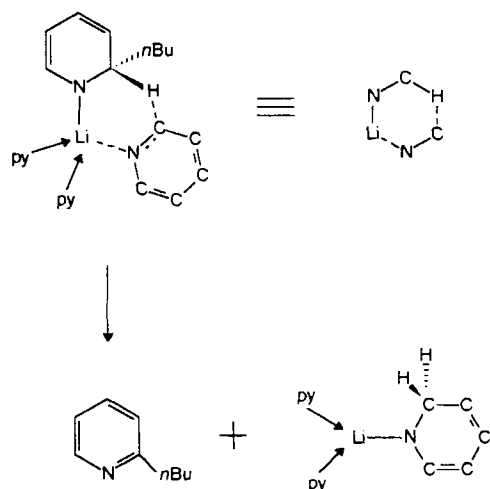


Obwohl die zentralen N-Atome (N1, N2) die Lithiumzentren verbrücken, sind deren Bindungen zu den Lithiumzentren mit 2.069 Å (Mittelwert) etwas kürzer als die Li-N-Bindungen zu den terminalen Pyridinmolekülen (Mittelwert 2.098 Å), was die anionische Natur der zentralen Pyridinliganden widerspiegelt. Ihre Geometrien stimmen mit denen von 1,4-Dihydropyridyl-Anionen überein, wie durch Vergleich mit der Struktur von Bis(1,4-dihydro-1-pyridyl)bis(pyridin)zink(II)^[8], das auch neutrale, terminal gebundene Pyridinliganden enthält, deutlich wird. Ebenso wird dies durch die Positionen der Doppelbindungen unterstützt (C24-C25, C21-C22 und C11-C12, C14-C15), die eindeutig anhand der Bindungslängenalternanzen zugeordnet werden können (siehe auch Legende zu Abb. 1). Aus der in Lösung vorliegenden Mischung aus 1,2-Dihydro- und 1,4-Dihydropyridyl-Anionen kristallisieren in **2** letztere bevorzugt aus.

Eine mögliche Erklärung für die Bildung von **2** liefert der intramolekulare Mechanismus, der in Schema 1 illustriert ist.



Schema 1. Postulierter Mechanismus der Synthese von Bis(pyridin)(dihydropyridyl-κ,ν)lithium. py = Pyridin.

Das sich nähernde, „überschüssige“ Pyridinmolekül koordiniert an das Lithiumzentrum, wobei sich ein sechsgliedriges cyclisches Intermediat aufbaut. Es findet ein Hydridtransfer zu einem der elektronenarmen C-Atome des Pyridinmoleküls statt, der von dem elektronenliefernden 2-Butylsubstituenten in **1** unterstützt wird. Daher wird während der formal ablaufenden Reduktion kein Lithiumhydrid gebildet. **2** könnte einer ähnlichen Eliminierung unterliegen, die Abwesenheit einer elektronenliefernden Gruppe in 2-Position – an der sich zwei H-Atome befinden – macht diese aber ungünstig, weshalb **2** stabiler ist als **1**.

Experimentelles

2: Die Synthese wurde in einem Schlenkrohr und unter Argon durchgeführt. nBuLi (10 mmol in Hexan) wurde zu gekühltem Pyridin (30 mmol) gegeben. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur bildete sich ein orangefarbener Niederschlag, der durch weiteres Erwärmen gelöst werden konnte. Anschließend wurde weiteres Pyridin (40 mmol) zugegeben. Beim weiteren Erwärmen der Reaktionslösung im Wasserbad (50 °C) bildeten sich transparente, orangefarbene Kristalle von **2**. Befriedigende Elementaranalyse für C, H, Li und N. Zur röntgenographischen Datensammlung wurden taugliche Einkristalle unter Öl montiert.

Eingegangen am 12. Oktober, veränderte Fassung am 27. Dezember 1995 [Z8467]

Stichworte: Dihydropyridine · Heterocyclus · Hydridtransfer · Lithiumverbindungen · Strukturaufklärung

- [1] K. Ziegler, H. Zeiser, *Chem. Ber.* **1930**, *63*, 1847; B. J. Wakefield, „Organolithium Methods“, Academic Press, London, **1988**, S. 58–62.
- [2] a) D. Barr, R. Snaith, R. E. Mulvey, D. Reed, *Polyhedron* **1988**, *7*, 665; b) D. R. Armstrong, R. E. Mulvey, D. Barr, R. Snaith, D. Reed, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *350*, 191.
- [3] Ausbeute der ersten isolierten Fraktion (ohne vorheriges Abkühlen unter Raumtemperatur, bezogen auf eingesetztes nBuLi) 85%; ab 90 °C Zersetzung. Die Elementaranalyse für C, H, Li, N ergab die Summenformel C₃₀H₃₂Li₂N₆.
- [4] ¹H-NMR-Spektrum (400 MHz, [D₆]Benzol, 300 K, TMS) 1,2-Dihydro-Ligand: δ = 4.28 (H1, H1', 2H, d), 4.77 (H2, 1H, m), 6.76 (H3, 1H, m), 5.56 (H4, 1H, td), 7.36 (H5, 1H, dm); 1,4-Dihydro-Ligand: δ = 6.68 (H1, H5, 2H, dm), 4.61 (H2, H4, 2H, m), 4.16 (H3, H3', 2H, m), neutrale Pyridinliganden: δ = 6.63 (H, 8H, m), 6.89 (H, 4H, m), 8.77 (H, 8H, m).
- [5] P. T. Lansbury, J. O. Peterson, *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 2236.
- [6] Strukturanalyse von **2**: C₃₀H₃₂Li₂N₆, *M*_r = 490.5, orthorhombisch, *Pna*2₁, *a* = 17.808(4), *b* = 10.849(2), *c* = 14.579(3) Å, *V* = 2816.6(10) Å³, *Z* = 4, *ρ*_{ber.} = 1.157 g cm⁻³, λ(CuKα) = 1.54184 Å, *μ* = 0.535 mm⁻¹, *F*(000) = 1040. Die Datensammlung wurde auf einem Stoe-Siemens-Diffraktometer mit einem Oxford-Cryostream-cooler bei 160 K an einem Kristall der Größe 0.8 × 0.6 × 0.5 mm³ durchgeführt. Strukturlösung mit Direkten Methoden. Full-matrix-least-squares-Verfeinerung gegen *F*². 2693 Reflexe, davon 2611 unabhängige (*R*_{int} = 0.0147), 435 verfeinerte Parameter, *wR*² = {Σ[w(*F*_o² - *F*_c²)²]/Σ[w(*F*_c²)²]}^{0.5} = 0.1958, konventionelles *R* = 0.0598 für *F*-Werte von 2030 Reflexen mit *F*_o² > 2σ(*F*_o²), *GoF* *S* = 1.052 für *F*², Restelektrendichte max/min 0.229/-0.168 e Å⁻³. Zweifache Orientierungsfehlordnung konnte aufgelöst und für zwei terminale Pyridinliganden mit Besetzungszahlen von 0.771:0.229(8) und 0.52:0.48(2) verfeinert werden. Relativ hohe Auslenkungsparameter für viele der Kohlenstoffatome weisen auf mögliche weitere Fehlordnungen der Liganden hin. Einschränkungen für ähnliche Geometrien und für Auslenkungsparameter wurden auf die terminalen Liganden angewendet, um die Verfeinerung der fehlgeordneten Liganden zu unterstützen. Die Brückenliganden wurden frei verfeinert. H-Atome wurden positioniert und als „riding“ behandelt. Alle anderen Atome wurden anisotrop verfeinert. Die absolute Struktur konnte nicht verlässlich bestimmt werden. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-170-4“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336 033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [7] W. Clegg, L. Horsburgh, F. M. Mackenzie, R. E. Mulvey, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2011.
- [8] A. L. Spek, *Cryst. Struct. Comm.* **1982**, *11*, 1621. Eine verwandte Struktur eines Lithiobenzochinolininderivats ist beschrieben worden: W. N. Setzer, P. von R. Schleyer, W. Mahdi, H. Dietrich, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 3339.

Chlortetraoxid**

Hinrich Grothe und Helge Willner*

Bisher blieben für das ClO₄-Radikal – eins der einfachsten Chloroxide ClO_x (*x* = 1–4) – eindeutige Existenznachweise aus, obwohl es in mehreren Reaktionen als reaktive Zwischenstufe postuliert wird und als binäre Verbindung von fundamentaler Bedeutung ist. So ist ClO₄ wahrscheinlich Zwischenprodukt sowohl bei der photochemischen Bildung von Cl₂O₇ aus Cl₂ und O₃^[1] als auch beim thermischen Zerfall von Cl₂O₆^[2] bzw. Cl₂O₇^[3] und bei der anodischen Oxidation von ClO₄⁻-Ionen^[4]. Ein Hinweis auf die Existenz von ClO₄ ergab sich aus ESR-Messungen an KClO₄-Kristallen, die Röntgenstrahlung ausgesetzt wurden^[5], wobei bis heute die Zuordnung und Analyse der ESR-Signale strittig ist^[6,7]. Die Bildungsenthalpie für das endotherme ClO₄, abgeleitet aus massenspektrometrischen und kinetischen Messungen an Cl₂O₇, beträgt 200–270 kJ mol⁻¹^[8,9].

* Prof. Dr. H. Willner, Dipl.-Chem. H. Grothe
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstr. 9, D-30167 Hannover
Telefax: Int. + 511/762-3006

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie mit Sachmitteln gefördert.

Die erfolgreiche Synthese und der spektroskopische Nachweis von ClO_3 durch die Vakuum-Thermolyse von ClOClO_3 mit nachfolgender Matrixisolation^[10] haben uns veranlaßt, auf dieselbe Weise ClO_4 zu erzeugen. Dazu wurden Cl_2O_6 oder Cl_2O_7 in einem U-Rohr so temperiert (-35 bzw. -105°C), daß sich ein Partialdruck von 10^{-3} mbar einstellte und nach Überleiten von Neon oder Argon eine Mischung aus Edukt und Edelgas im Verhältnis von ca. 1:500 vorlag. Die Thermolyse dieses Gasstroms erfolgte bei 230 bzw. 410°C an der Öffnung der Aufdampfdüse. Unter diesen Bedingungen zerfallen innerhalb von wenigen Millisekunden 95% der Moleküle. Der Aufbau der Vakuum-Thermolyse und der Matrixisoliationsapparatur ist an anderer Stelle beschrieben^[11]. Von den matrixisolierten Thermolyseprodukten wurden IR- und UV/Vis-Spektren aufgenommen und der Anteil an zerfallenem Edukt durch Vergleich mit Referenzspektren der matrixisolierten Ausgangsverbindungen ermittelt. Bei insgesamt 25 Experimenten fanden sich im IR-Spektrum der Thermolyseprodukte von Cl_2O_6 bzw. Cl_2O_7 reproduzierbar fünf neue Banden eines unbekannten Chloroxids, die in Tabelle 1 aufgelistet und in Abbildung 1 wiedergegeben sind. Bemerkenswert an diesen Banden sind die teilweise großen Halbwertsbreiten von bis zu 10 cm^{-1} , die das $^{35/37}\text{Cl}$ -Isotopenmuster, typisch für eine Verbindung mit nur einem Cl-Atom, nur schwer erkennen lassen. Da die relativen Intensitäten der Banden bei allen Experimenten gleich waren und nach Photolyse der Matrix (Wolfram-Halogen-Lampe mit Kantenfilter, $\lambda > 495\text{ nm}$) gleichmäßig abnahmen, lassen sie sich nur einer Verbindung zuordnen. Als einziges Photolyseprodukt konnte

IR-spektroskopisch ClO_4 identifiziert werden, das sich wahrscheinlich durch den primären Zerfall von ClO_4 in OCIO und O_2 und anschließender Photoisomerisierung von OCIO bildet^[12]. Im UV/Vis-Spektrum weist ClO_4 eine breite Absorption im Bereich von 380 bis 510 nm (Maximum bei 425 nm) mit Schwingungsfinestruktur auf. Die Intensität dieser Bande nimmt bei der Photolyse ebenfalls ab. Unterhalb von 380 nm ist das UV-Spektrum von ClO_4 durch die Banden von ClO_3 , ClO_2 und den Ausgangsverbindungen gestört.

Da bei der Thermolyse von Cl_2O_6 als wichtigstes Nebenprodukt ClO_2 und bei der von Cl_2O_7 das Trioxid ClO_3 entsteht, kann man deren primären thermischen Zerfall gemäß Gleichung (a) bzw. (b) formulieren und die neuen Banden dem



ClO_4 -Radikal zuschreiben. Experimente mit $\text{Cl}_2^{18}\text{O}_6$ und die Berechnung der Schwingungsfrequenzen mit dem Programm NORCOR^[13] bestätigen die Existenz von ClO_4 (s.u.). Für die Verknüpfung der Atome im ClO_4 -Molekül und dessen Symmetrie gibt es viele Möglichkeiten. Aus der Bildungsweise kann man schließen, daß ClO_4 tetraedrisch oder verzerrt tetraedrisch mit T_d -, C_{3v} -, C_{2v} - oder C_s -Symmetrie vorliegt. Im IR-Spektrum sind demgemäß zwei, sechs, acht oder neun Banden im Bereich der Grundschnungen zu erwarten. Ein Vergleich der fünf beobachteten Banden mit denen des ähnlich gebauten FCIO_3 -Moleküls und des isosteren FSO_3 -Radikals deutet zweifelsfrei auf ClO_4 mit C_{3v} -Symmetrie hin (Tabelle 1). Die fehlende Bande $\nu_6(e)$, die mit geringer Intensität um 400 cm^{-1} zu erwarten ist, konnten wir bisher noch nicht beobachten. Die getroffene Zuordnung der Banden zu den Schwingungsrassen wird durch die Produktregel der Rasse a_1 gestützt. Zur Berechnung des Quotienten der Wellenzahlenprodukte wurden die Wellenzahlen der drei a_1 -Schwingungen von $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_4$ und $^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}_4$ eingesetzt (beobachtet: 1.311; berechnet: 1.308). Außerdem wurde mit den Schwingungsdaten eine Normalkoordinatenanalyse unter Verwendung der unten angegebenen Bindungslängen und einem OCIO -Winkel (zwischen den kurzen Bindungen) von 116° durchgeführt, aus der sich drei starke ($8.7 \cdot 10^2\text{ Nm}^{-1}$) und eine schwache ClO -Bindung ($5.3 \cdot 10^2\text{ Nm}^{-1}$) ergaben. Aus der Beziehung zwischen ClO -Kraftkonstante und -Bindungslänge (Abb. 2) leitet sich für das ClO_4 -Radikal die in Abbildung 3 gezeigte Struktur ab.

Tabelle 1. Wellenzahlen $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$, in Klammern Intensitäten der Grundschnungen von ClO_4 , ClO_3F und dem SO_3F -Radikal.

$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}_4$ [b]	$^{35}\text{Cl}^{18}\text{O}_4$ [b]	ClO_3F [c]	SO_3F [d]	Zuordnung [a] XO_3Y
1234 (s)	1196 (s)	1315.6 (vs)	1177.4 (m)	$\nu_4(e) = \nu_{as}(\text{XO})$
1161 (vs)	1118 (vs)	1062.3 (m)	1053.0 (s)	$\nu_1(a_1) = \nu_s(\text{XO})$
874 (w)	832 (w)	712.4 (s)	832.8 (s)	$\nu_2(a_1) = \nu(\text{XY})$
646 (m)	609 (m)	588.3 (m)	601 (w)	$\nu_3(e) = \delta_{as}$
576 (m)	548 (m)	547.5 (w)	531.2 (m)	$\nu_3(a_1) = \delta_s$
—	—	405.9 (w)	366 (vw)	$\nu_6(e) = \rho$

[a] Zuordnung zur Punktgruppe C_{3v} . [b] In Ne-Matrix. [c] In Ne-Matrix [14]. [d] In Ar-Matrix [15].

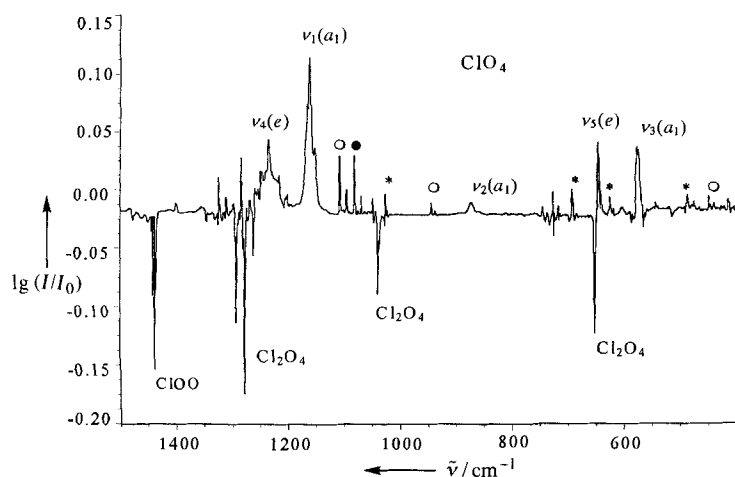


Abb. 1. Differenzspektrum vor und nach der Photolyse ($\lambda > 495\text{ nm}$) aus den IR-Spektren der Thermolyseprodukte von Cl_2O_6 , die in einer Ne-Matrix isoliert wurden. Die Banden des ClO_4 -Radikals weisen nach oben und die der Photolyseprodukte nach unten. Das Spektrum ist durch nicht vollständig kompensierte Banden leicht gestört. Die Nebenprodukte OCIO (○), ClO_3 (●) und das Edukt Cl_2O_6 (*) sind gekennzeichnet. Cl_2O_4 entsteht bei der Photolyse von Cl_2O_6 [2].

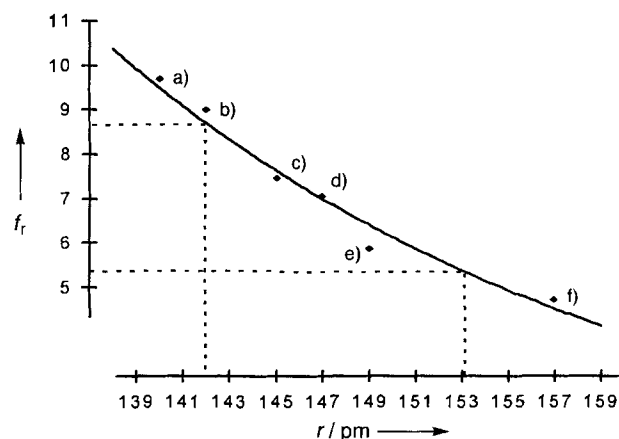
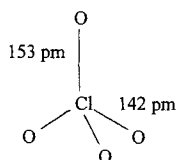


Abb. 2. Auftragung der ClO -Bindungslängen gegen die ClO -Kraftkonstanten in 10^2 Nm^{-1} für a) FCIO_3 , b) FCIO_2 , c) ClO^+ , d) OCIO , e) ClO_3^- , f) ClO . Der Graph wurde durch eine Exponentialfunktion angepaßt. An den gestrichelten Linien lassen sich für die Kraftkonstanten des ClO_4 -Radikals die zugehörigen Bindungslängen ablesen.


Abb. 3. Struktur von ClO_4^- .

Die Verzerrung des ClO_4^- -Radikals in Richtung auf C_{3v} -Symmetrie ist dynamisch (Jahn-Teller-Effekt), wobei ein Wechsel des freien Elektrons von dem antibindenden σ^* -Orbital der einen ClO-Bindung in das der nächsten erfolgt, so daß es zu einer Linienverbreiterung der IR-Banden kommt.

Mit ClO_4^- sind nun alle einkernigen binären Chloroxide bekannt, aus denen sich formal die bekannten zweikernigen Chloroxide Cl_2O_2 , Cl_2O_3 , Cl_2O_4 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 aufbauen lassen. Deren primärer thermischer Zerfall erfolgt, wie hier exemplarisch gezeigt, in die entsprechenden einkernigen Radikale, wobei die Bildung von OCIO besonders bevorzugt ist. Analog sind die Verhältnisse in der NO_x -Chemie, in der bei Bildung und Zerfall von N_2O_3 , N_2O_4 und N_2O_5 die Radikale NO , NO_2 und NO_3 beteiligt sind.

Eingegangen am 26. Oktober 1995 [Z 8499]

Stichworte: Chlorverbindungen · IR-Spektroskopie · Matrixisolierung

- [1] R. Simonaitis, J. Heicklen, *Planet. Space Sci.* **1975**, 23, 1567–1567.
- [2] M. Jansen, G. Schatte, K. M. Tobias, H. Willner, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1703–1706.
- [3] R. V. Figini, E. Colocchia, H. J. Schumacher, *Z. Physik. Chem.* **1958**, 14, 32–58.
- [4] H. Schmidt, J. Noack, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1958**, 296, 262–272.
- [5] J. R. Morton, *J. Chem. Phys.* **1966**, 45, 1800–1802.
- [6] J. R. Byberg, J. K. Jensen, *J. Chem. Phys.* **1970**, 52, 5902–5910.
- [7] J. R. Byberg, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 13 392–13 396.
- [8] A. J. Colussi, M. A. Grela, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 3775–3779.
- [9] V. I. Alekseev, T. S. Zyubina, A. S. Zyubin, A. V. Baluev, *Bull. Acad. Sci. USSR. Div. Chem. Sci. Engl. Transl.* **1989**, 38, 10, 2092–2096.
- [10] H. Grothe, H. Willner, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1581–1582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1482–1484.
- [11] G. A. Argüello, H. Grothe, M. Kronenberg, H. Willner, H.-G. Mack, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 17 525–17 531.
- [12] H. S. P. Müller, H. Willner, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 10 589–10 598.
- [13] D. Christen, *J. Mol. Struct.* **1978**, 48, 101.
- [14] K. O. Christe, E. C. Curtis, W. Sawodny, H. Härtner, G. Fogarasi, *Spectrochim. Acta, Part A* **1981**, 37, 549–556.
- [15] E. M. Suzuki, J. W. Nibler, *J. Molec. Spectrosc.* **1975**, 58, 201–215.

Selektive Metallierung von Halogenarenen mit Cupraten

Yoshinori Kondo, Tetsuji Matsudaira, Junko Sato, Naoko Murata und Takao Sakamoto*

At-Komplexe wie Cuprate sind nützliche Reagentien zur selektiven Bildung von C-C-Bindungen; an Halogen-Metall-Austauschreaktionen mit At-Komplexen bestand dagegen bislang wenig Interesse^[1]. Um eine neue, einfache Methode zur Herstellung von Arylcupraten zu entwickeln, haben wir die Halogen-Kupfer-Austauschreaktion von Halogenarenen mit Cupraten untersucht. Dabei stellte sich heraus, daß $[\text{Li}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Me}_2]$ ein ausgezeichnetes Metallierungsreagens ist. Die Methode wurde

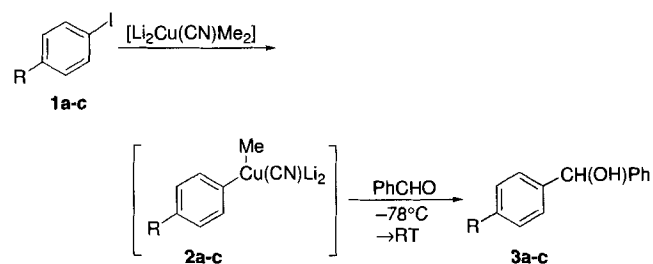
erfolgreich zur asymmetrischen Synthese von Vorstufen des CC-1065/Duocarmycin-Pharmacophors mit hoher Enantiomerenreinheit angewendet.

Organokupfer-Komplexe sind die am häufigsten in organischen Synthesen als weiche Nucleophile verwendeten Übergangsmetallorganischen Reagentien^[2]. Organokupfer- und Organocupratreagentien sind wegen ihrer charakteristischen Reaktivitäten bei konjugierten Additionen an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen, bei Substitutionen und bei Carbometallierungen von C-C-Dreifachbindungen vielfach zur C-C-Verknüpfung verwendet worden. Obwohl diese Reagentien in Gegenwart vieler unterschiedlicher elektrophiler funktioneller Gruppen stabil sind, ist die Bildung von funktionalisierten Organokupferreagentien durch diese Reaktionen nicht immer günstig, da dies immer eine Transmetallierung von Organolithium- oder Grignard-Reagentien beinhaltet. Funktionalisierte Organokupferreagentien wurden durch Transmetallierung von funktionalisierten Organozinkverbindungen^[3] oder durch direkte oxidative Addition von reaktivem Kupfer an organische Halogenverbindungen^[4] hergestellt.

Seit der ersten Herstellung von $[\text{LiCuMe}_2]$ ^[5] wurde eine Vielzahl von Gilman-Reagentien $[\text{LiCuR}_2]$ in organischen Synthesen verwendet. So weisen gemischte Cuprate höherer Ordnung, $[\text{Li}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{R}_2]$, eine hohe Reaktivität gegenüber vielen organischen Verbindungen auf^[6]. Bei unseren Untersuchungen zur Aren- und Heteroarenechemie^[7] interessierten wir uns für die präparative Herstellung von gemischten Arylcupraten mit funktionellen Gruppen aus Halogenarenen durch Halogen-Kupfer-Austausch. Der Halogen-Metall-Austausch ist eines der nützlichsten Verfahren zur Herstellung von metallierten Arenen, wie den entsprechenden Lithium-^[8] und Magnesiumverbindungen^[9]. Allerdings scheinen andere Organometallverbindungen als Organolithium- und Organomagnesiumverbindungen für Halogen-Metall-Austauschreaktionen nur wenig geeignet zu sein. Obwohl die Möglichkeit des Halogen-Kupfer-Austauschs bei der Kupplungsreaktion von Halogenarenen mit Cupraten schon vor längerem vorgeschlagen wurde^[10], sind die Reaktionen der intermediären Organokupferspezies mit Elektrophilen unter dem Gesichtspunkt der Synthese bislang unerforscht geblieben.

Das Cuprat **2a** wurde durch Umsetzung von Iodobenzol **1a** in THF bei -40°C mit $[\text{Li}_2\text{Cu}(\text{CN})\text{Me}_2]$ hergestellt (Tabelle 1). Die anschließende Reaktion mit Benzaldehyd bei -78°C lieferte Benzhydryl **3a** in 89% Ausbeute. Mit Et_2O statt THF wurde **3a** in nur mäßiger Ausbeute erhalten. Andere gemischte

Tabelle 1. Bildung der Cuprate **2a–c** durch Halogen-Metall-Austausch und Addition an Benzaldehyd. RT = Raumtemperatur.



	R	Lösungsmittel	T [°C]	t [h]	Ausb. [%]
a	H	THF	– 40	2.5	89
a	H	Et_2O	– 40	2.5	56
b	OMe	THF	– 20	2	59
c	CO_2Me	THF	– 78	4	56

[*] Prof. Dr. T. Sakamoto, Prof. Dr. Y. Kondo, T. Matsudaira, J. Sato, N. Murata
Department of Heterocyclic Chemistry
Faculty of Pharmaceutical Sciences, Tohoku University
Aobayama, Aoba-ku, Sendai 980-77 (Japan)
Telefax: Int. + 22/217-6864
E-mail: j23396@cctu.cc.tohoku.ac.jp