

STEREOSELEKTIVE SYNTHESE UND STRUKTUR VON 1-(AMINO[(1S,2S,5R)-2-ISOPROPYL-5-METHYLCYCLOHEXYL]-(S)-METHYL)FERROCEN

A. GIEREN*, C.-P. KAERLEIN und T. HÜBNER

Max-Planck-Institut für Biochemie, Arbeitsgruppe für Chemische
Kristallographie, Am Klopferspitz, D-8033 Martinsried.

R. HERRMANN, F. SIGLMÜLLER und I. UGI

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität
München, Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching.

(Received in Germany 18 July 1985)

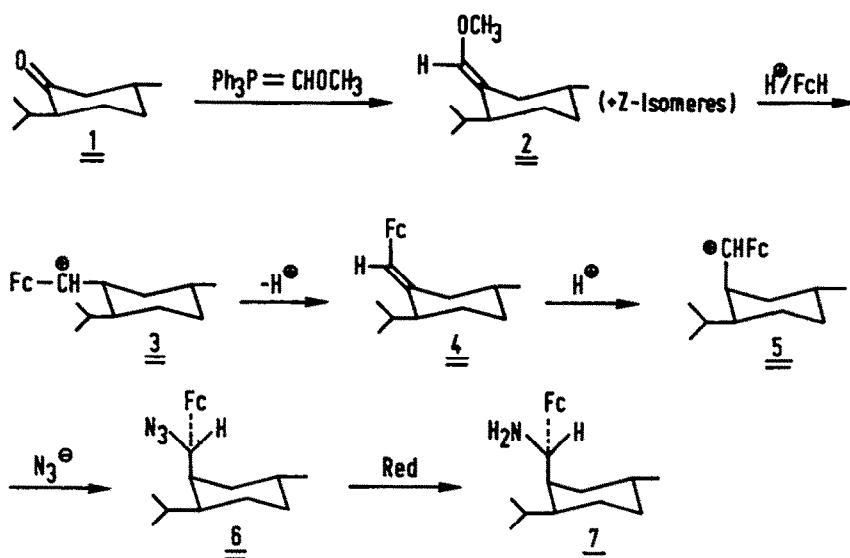
Abstract - A stereospecific multistage synthesis of 1-(amino[(1S,2S,5R)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl]-(S)-methyl)ferrocene (7) with the natural (-)-menthone as an educt is reported. The configuration of the product 7 is evaluated by way of an X-ray structure analysis. In addition further analytical data including spectroscopic ones of 7 and its precursors 2, 4 and 6 are given.

Ferrocenylalkylamine sind von großem Interesse als chirale Hilfsstoffe für asymmetrische Synthesen, z. B. als Liganden in Übergangsmetallkomplexen für asymmetrische Hydrierungen [1,2] oder als asymmetrisch induzierende Komponenten bei stereoselektiven Peptidsynthesen mittels Vierkomponentenkondensationen [3,4].

Die bisherigen Synthesen solcher Amine erforderten Racematspaltungen [5,6]. Um diese meist langwierigen Verfahren zu umgehen, haben wir auf den natürlichen "chiral pool" zurückgegriffen und enantiomerenreines 1-(Amino[(1S,2S,5R)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl]-(S)-methyl)ferrocen (7) aus natürlichem (-)-Menthon (1) wie folgt synthetisiert.

(-)-Menthon (1) wird durch Wittig-Reaktion mit Methoxymethyltriphenylphosphoran [7, 8] in den Enolether 2 [9,10] übergeführt. Dessen Reaktion mit Ferrocen (FcH) in Trichloressigsäure/Fluorsulfonsäure [11] ergibt über 3 nach Deprotonierung das enantiomerenreine Alken 4. Löst man 4 in Trifluoressigsäure.

*Korrespondenzautor



entsteht das Carbokation 5, das mit Lithiumazid zum Azid 6 abreagiert. Dessen Reduktion liefert das enantiomerenreine Amin 7 in einer Gesamtausbeute ($1 \rightarrow 7$) von 32%. Die Konfiguration von 7, das auch bei der Synthese anderer chiraler Ferrocen-Derivate eine Schlüsselstellung einnimmt, wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse ermittelt.

RÖNTGENOGRAPHISCH ERMITTTELTE STRUKTUR VON 7

Die röntgenographisch bestimmte Struktur von 7 ist in den Abb. 1 - 2 dargestellt. Dort sind auch die Bindungsängen angegeben: die durch Nichtwasserstoffatome definierten Bindungswinkel sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Röntgenstrukturanalyse erbrachte die eindeutige Festlegung der Konfiguration an den beiden bei der Synthese neu gebildeten Chiralitätszentren (C1 und C11). Erwartungsgemäß bleibt bei der Darstellung von 7 die Konfiguration der (-)-Menthon-Substruktur unverändert.

Am sesselförmigen Cyclohexanring nehmen der Methyl- und der Isopropylrest äquatoriale Stellungen und der Aminoferrocenylmethyl-Rest eine axiale Position ein. Auf Grund der an der Bindung C1-C2 *cis*-vicinal ständigen Substituenten ist diese (1.551\AA) gegenüber den anderen Bindungsängen im Cyclohexanring (1.512 bis 1.533\AA) aufgeweitet. Die sterische Wechselwirkung der vicinalen Substituenten an C1-C2 äußert sich auch in den Bindungswinkeln an C1 und C2 (Tab. 1). So sind die an C1-C2 benachbarten Außenwinkel C2-C1-C11 und C1-C2-C7 mit 116.6° und 118.3° jeweils gegenüber ihrem am gleichen C-Atom benachbarten Außenwinkel (C6-C1-C11: 110.7° bzw. C3-C2-C7: 113.2°) deutlich aufgeweitet. Sterische Substituenteneinflüsse sind auch verantwortlich für die Verkleinerung der Innenwinkel im Cyclohexanring an den monosubstituierten C-Atomen (107.1° bis 109.6°) im Vergleich zu den Innenwinkeln an den drei unsubstituierten C-Atomen (110.7° bis 113.4°). Die Konformation an den C-C-Bindungen, welche die benachbarten disubstituierten Methylgruppen mit dem Cyclohexanring verknüpfen, ist dergestalt, daß die beiden Substituenten der Methylgruppen jeweils eine *trans*-Stellung zu einer C-C-Bindung des Sechringes einnehmen, was die sterische Wechselwirkung zwischen Ring und Substituent vermindert. Die Zuordnung von Ferrocenylrest und Aminogruppe an C11 zu den beiden *trans*-Stellungen (*trans* zu C1-C2 oder zu C1-C6) wird determiniert durch die Konfiguration an C11, die eine Optimierung der Wechselwirkung der vicinalen Substituenten an C1 und C2 bewirkt. Der gegenüber der Aminogruppe

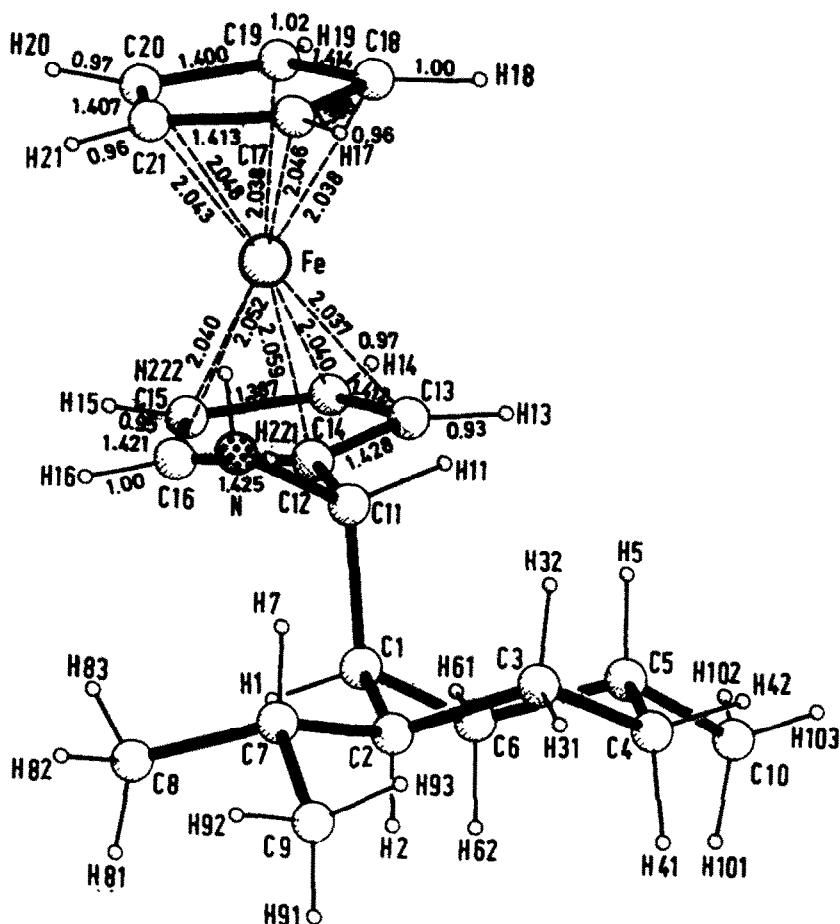


Abb. 1: Molekülstruktur von 7 in einer Seitenansicht (im Ferrocenylrest eingetragene Bindungslängen in \AA). Die Standardabweichungen der angegebenen Bindungslängen zwischen Nichtwasserstoffatomen liegen im Bereich von 0.003 - 0.005 \AA , diejenigen der C-H-Bindungslängen in Bereich von 0.02 - 0.03 \AA .

sperrigere Ferrocenylrest weist vom Isopropylrest weg. Auch die Konformation an der Bindung C11-C12 wird durch sterische Randbedingungen bestimmt. Der Cyclohexyl- und der Ferrocenylrest weichen sich aus (Torsionswinkel C1-C11-C12-Fe: 173.8°).

Die Struktur des Ferrocenylrestes entspricht derjenigen des Ferrocens [13 - 15], insbesondere derjenigen in der triklinen Modifikation [14]. Im Ferrocensandwich sind die beiden praktisch parallelen - Winkel zwischen den besten Ebenen 1.9° - ebenen Cyclopentadienyl(Cp)-ringe um 7.8° um die Langsachse gegeneinander verdreht. Der mittlere C-C-Abstand in den Cp-Ringen beträgt 1.411\AA , der mittlere Fe-C-Abstand 2.044\AA . Die Vergleichswerte in der triklinen Ferrocenmodifikation betragen bei 148K : 9.7° und 1.415 bzw. 2.041\AA [14]. Das zentrale Fe-Atom hat jeweils zu den Cp-Ringen einen Senkrechtabstand von 1.65\AA . Im Detail zeigt der substituierte Cp-Ring geringfügig unterschiedliche C-C-Bindungslängen. Im unsubstituierten Cp-Ring liegen diese im Bereich von 1.398\AA bis 1.414\AA , wobei die größte Differenz nur ca. 4σ ausmacht. Im substituierten Ring ist dieser Bereich deutlich größer: 1.387\AA bis 1.428\AA , wobei die Bindung C14-C15 (1.387\AA) deutlich kürzer als die übrigen Bindungslängen (1.412\AA bis 1.428\AA) ist. Auch die C-C-C-Winkel im substituierten Cp-Ring sind etwas unterschiedlich. Der Winkel an der Substitutionsstelle C12 ist mit 106.7° zwar nicht drastisch, aber innerhalb der

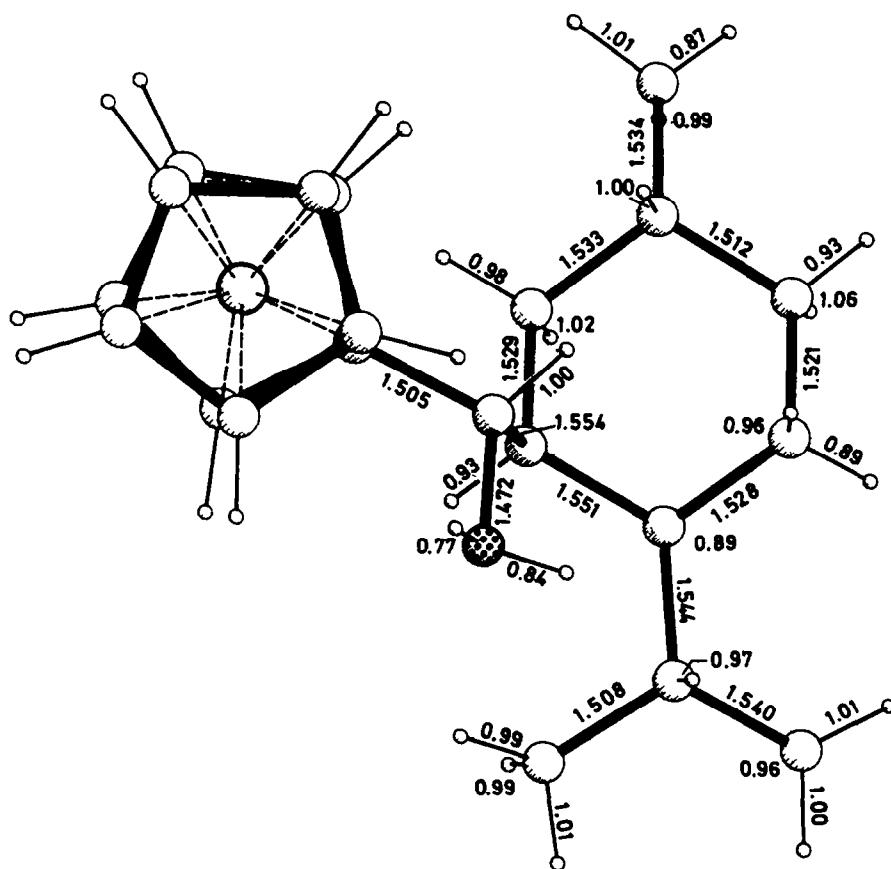


Abb. 2: Molekülstruktur von 7 in einer Aufsicht (angegebene Bindungslängen in Å). Die Standardabweichungen der angegebenen Bindungslängen zwischen Nichtwasserstoffatomen liegen im Bereich von 0.003 - 0.005 Å, diejenigen der C-H- und N-H-Bindungslängen im Bereich von 0.02 - 0.04 Å.

Standardabweichungen doch signifikant gegenüber den übrigen Winkeln (108.0° bis 108.8°) verkleinert. Demgegenüber sind die Winkel im unsubstituierten Cp-Ring (107.7° bis 108.4°) im Rahmen der Fehlergrenzen als gleich anzusehen.

In der Kristallpackung (Abb. 3) treten keine N-H···N-Wasserstoffbrücken auf. Die pyramidal konfigurierte Aminogruppe ist innermolekular so stark abgeschirmt, daß keine zwischenmolekulare N-H···N-Wasserstoffbrücke möglich ist. Die Kristallpackung enthält keine auffallend kurzen Kontaktabstände, woraus man schließen muß, daß die Molekülkonformation im wesentlichen von innermolekularen Wechselwirkungen bestimmt wird.

EXPERIMENTELLER TEIL

Röntgenstrukturanalyse von 7

Die gold-orangefarbigen Kristalle von 1-[Amino[1S,2S,5R]-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl]-(5'-methyl)ferrocen 7 ($C_{21}H_{21}FeN$, $D_0 = 1.25 \text{ gcm}^{-3}$) besitzen die orthorhomatische Raumgruppe $P2_1\bar{2}2$. Für die Messung der Röntgenreflexintensitäten mit einem computergesteuerten Einkristalldiffraktometer (CAD 4, Fa. ENRAF-NONIUS; graphitmonochromatisierte MoK α -Strahlung) wurde ein Kristall der Größe $0.5 \times 0.4 \times 0.4 \text{ mm}$ verwendet. Die Gitterkonstanten wurden über die Orientierungsparameter von 25 Reflexen bestimmt: $a = 6.206(1)$, $b = 10.422(1)$, $c = 28.781(2) \text{ Å}$ ($V_7 = 1861.5 \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $D_0 = 1.263 \text{ gcm}^{-3}$). Die Intensitäten von 3122 unabhängigen Reflexen ($0^\circ < \theta < 26^\circ$) wurden in der $w/2\theta$ -Abtastung gemessen.

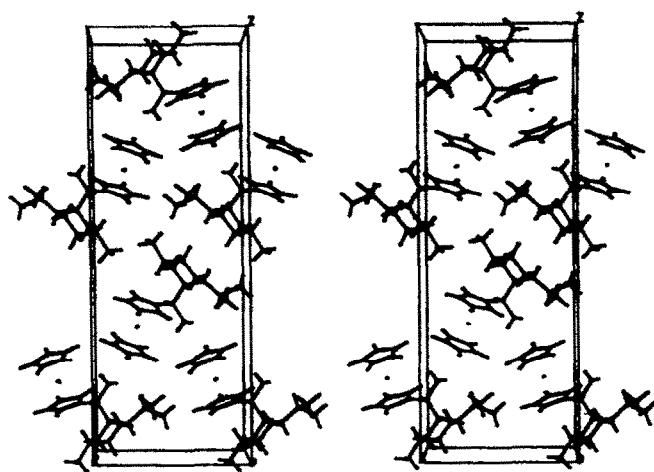


Abb. 3: Stereoskopische Darstellung der Kristallstruktur von 7.

Tabelle 1:

Durch Nichtwasserstoffatome definierte Bindungswinkel ($^{\circ}$)
 (ohne Winkel mit Fe, in Klammern Standardabweichungen in
 Einheiten der letzten Stelle).

C 2	-	C 1	-	C 6	107.1(2)
C 2	-	C 1	-	C11	116.6(2)
C 6	-	C 1	-	C11	110.7(2)
C 1	-	C 2	-	C 3	109.6(2)
C 1	-	C 2	-	C 7	118.3(2)
C 3	-	C 2	-	C 7	113.2(2)
C 2	-	C 3	-	C 4	110.7(2)
C 3	-	C 4	-	C 5	113.2(2)
C 4	-	C 5	-	C 6	109.5(2)
C 4	-	C 5	-	C10	112.1(3)
C 6	-	C 5	-	C10	110.1(3)
C 1	-	C 6	-	C 5	113.4(2)
C 2	-	C 7	-	C 8	112.0(3)
C 2	-	C 7	-	C 9	110.3(3)
C 8	-	C 7	-	C 9	108.7(3)
N	-	C11	-	C 1	111.3(2)
N	-	C11	-	C12	107.4(2)
C 1	-	C11	-	C12	109.7(2)
C11	-	C12	-	C13	127.3(2)
C11	-	C12	-	C16	125.8(2)
C13	-	C12	-	C16	106.7(2)
C12	-	C13	-	C14	108.1(2)
C13	-	C14	-	C15	108.8(3)
C14	-	C15	-	C16	108.3(2)
C12	-	C16	-	C15	108.0(2)
C18	-	C17	-	C21	107.7(2)
C17	-	C18	-	C19	108.4(2)
C18	-	C19	-	C20	107.8(3)
C19	-	C20	-	C21	108.2(3)
C17	-	C21	-	C20	108.0(3)

2945 Reflexe mit $I > 2\sigma$, wurden zur Endverfeinerung herangezogen. Die Reflexdaten wurden Lp- und absorptionskorrigiert (PSI-Abtastung von neun Reflexen, $\mu = 7.58 \text{ cm}^{-1}$)[16].

Gelöst wurde die Struktur mit der Schweratommethode. Mit der aus einer Patterson-Synthese entnommenen Fe-Position wurde eine Fourier-Synthese berechnet. In dieser konnten bis auf ein C-Atom einer Methylgruppe bereits alle Nichtwasserstoffatome eindeutig lokalisiert werden. In einer nachfolgenden Differenz-Fourier-Synthese wurde dann das noch fehlende C-Atom aufgefunden. Die Nichtwasserstoffatome wurden zunächst mit isotropen Temperaturparametern, dann mit anisotropen nach der Methode der kleinsten Quadrate mit voller Matrix verfeinert. Bei einem R-Wert von 0.093 wurden durch sukzessive Differenz-Fourier-Synthesen die Lagen aller Wasserstoffatome aufgefunden und mit isotropen Temperaturparametern in die Verfeinerung einbezogen. Die abschließende Verfeinerung konvergierte bei einem R-Wert von 0.024 ($R_w = 0.025$, $w = k/\sigma^2(F) + 0.00005|F|^2$); dabei blieben 24 Reflexe mit $|\Delta F| > 3.5$ unberücksichtigt. Der R-Wert der enantiomorphen Struktur betrug 0.037 ($R_w = 0.039$): diese ist daher mit nur halbprozentiger Wahrscheinlichkeit [17] die wahre Struktur. Die Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome und die aus den anisotropen Temperaturparametern berechneten isotropen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Computerrechnungen wurden mit dem SHELX-76-Programm an einer VAX 11/782-Anlage durchgeführt [18].

Weitere Daten und Ergebnisse der Röntgenstrukturanalyse wurden beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, hinterlegt und können dort unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD - 51446, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Tabelle 2:

Relative Atomkoordinaten der Nichtwasserstoffatome und isotrope Temperaturfaktoren, die als ein Drittel der Spur des anisotropen B_{ij} -Tensors berechnet wurden.

Atom	x	y	z	$B (\text{\AA}^2)$
Fe	0.17959(5)	0.21688(3)	0.19175(1)	2.92(1)
N	0.3814(5)	-0.0960(2)	0.1779(1)	4.4(1)
C 1	0.3440(3)	-0.1021(2)	0.0915(1)	2.7(1)
C 2	0.4954(3)	-0.2181(2)	0.0829(1)	3.3(1)
C 3	0.7238(4)	-0.1701(3)	0.0734(1)	4.5(1)
C 4	0.7273(4)	-0.0826(3)	0.0311(1)	5.2(1)
C 5	0.5736(4)	0.0294(3)	0.0350(1)	4.4(1)
C 6	0.3482(4)	-0.0199(2)	0.0475(1)	3.3(1)
C 7	0.4879(5)	-0.3312(2)	0.1175(1)	4.4(1)
C 8	0.2600(7)	-0.3700(3)	0.1290(2)	6.0(2)
C 9	0.6071(8)	-0.4482(3)	0.0973(2)	7.1(2)
C10	0.5645(9)	0.1085(4)	-0.0099(2)	7.2(2)
C11	0.3917(3)	-0.0189(2)	0.1351(1)	2.8(1)
C12	0.2254(3)	0.0856(2)	0.1392(1)	2.6(1)
C13	0.2405(4)	0.2140(2)	0.1222(1)	3.4(1)
C14	0.0423(4)	0.2760(3)	0.1310(1)	4.1(1)
C15	-0.0939(4)	0.1909(3)	0.1536(1)	4.1(1)
C16	0.0158(3)	0.0721(2)	0.1588(1)	3.2(1)
C17	0.4261(4)	0.2007(3)	0.2386(1)	4.2(1)
C18	0.4111(4)	0.3268(3)	0.2224(1)	4.3(1)
C19	0.2039(5)	0.3743(3)	0.2334(1)	4.7(1)
C20	0.0921(5)	0.2771(4)	0.2568(1)	5.2(1)
C21	0.2276(5)	0.1692(3)	0.2598(1)	4.7(1)

Synthese und spektroskopische Daten

$^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tab. 3) wurden an einem Bruker WP 200-Gerät aufgenommen. $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektren (Tab. 4) an einem Jeol JNM-FX 60. IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-157G-Gerät aufgenommen.

(2S,5*R*)-1-Methoxymethylen-2-isopropyl-5-methylcyclohexan (2): Zu einer auf -30°C gekühlten Suspension von 103.0 g (0.3 mol) Methoxymethyltriphenylphosphoniumchlorid [7] in 250 ml trockenem THF tropft man unter Stickstoff 0.3 mol Butyllithium (1.6 molar in Hexan). Man röhrt noch 20 min und tropft dann bei -30°C 46.5 g (0.3 mol) (-)-Menthon (1) in 100 ml trockenem THF zu. Nach 30 min bei -30°C erwärmt man auf Raumtemp., fügt 500 ml Pentan zu und röhrt 3 h. Danach saugt man den Feststoff ab, wäscht ihn mit Pentan, zieht von den vereinigten Filtraten das Lösemittel ab und destilliert ($K_p = 89 - 96^\circ\text{C}$). Ausbeute 36.4 g. Gehalt an 2 90%: laut $^1\text{H-NMR}$ etwa 1:1-Gemisch von E- und Z-2. $[\alpha]^{21} = -29.5$ ($c = 1$, Benzol).

$^1\text{H-NMR}(\text{CDCl}_3)$: 3.47(s) und 3.50(s), zusammen 3H (OMe); 5.73 (m, vinylisches H). IR (Film): 1655(s); 1440(s); 1365(s); 1200(vs); 1120(vs). $C_{12}\text{H}_{22}\text{O}$ Molmasse 170.30: ber. C 77.59, H 13.02; gef. C 77.31, H 12.80%.

E-1-[(2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methyl-cyclohexyliden]-methylferrocen (4): 4 wird aus Ferrocen und 2 analog einer bekannten Vorschrift [11] dargestellt und durch Chromatographie gereinigt (Kieselgel/Hexan). Ausbeute 75%. - $[\alpha]_D^{20} = -115$ (c = 3, Ethanol). IR (Film): 3095(m); 1455(s); 1110(s); 815(s). C₂₂H₂₀Fe Molmasse 336.31: ber. C 75.00, H 8.39; gef. C 74.81, H 8.45%.

1-[Azido(1*S*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl]-(*S*-methyl)ferrocen (6): 3.36 g (10 mmol) 4 werden unter Stickstoff in 15 ml Trifluoresigsäure gelöst und 20 min bei Raumtemp. gerührt. Diese Lösung tropft man unter ständigen Röhren in eine auf -35°C gekühlte Mischung aus 15 g Triethylamin und 50 ml einer bei Raumtemp. gesätt. Lösung von Lithiumazid [12] in Methanol. Man erwärmt auf Raumtemp., gibt 150 ml Dichlormethan zu und extrahiert dreimal mit Wasser. Nach Trocknen der organischen Phase über Natriumsulfat und Abziehen des Lösungsmittels hinterbleiben 3.14 g eines braunen Öles, das laut ¹H- und ¹³C-NMR aus einem Gemisch von 4 und 6 besteht (ca. 90% 6). Da die Abtrennung des Alkens 4 Schwierigkeiten bereitet, wird das Rohprodukt direkt zum Amin 7 reduziert. - IR (Film): 2100(vs).

1-[Amino(1*S*,2*S*,5*R*)-2-isopropyl-5-methylcyclohexyl]-(*S*-methyl)-ferrocen (7): 4.21 g Rohazid 6 (entspricht ca. 10 mmol reinem Azid) werden in 100 ml trockenem THF gelöst. Dazu gibt man portionsweise unter Rühren 0.76 g (20 mmol) LiAlH₄. Nach dem Abklingen der Reaktion erhitzt man noch 3 h unter Rückfluß zerstört überschüssiges Alanolat mit Wasser, fügt 200 ml Ether zu und extrahiert feste Masse und wässrige Phase mehrmals mit Ether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 5%iger Phosphorsäure extrahiert. Aus dem sauren Extrakt setzt man das Amin 7 mit 20%iger Natronlauge frei, nimmt es in Ether auf, trocknet über Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel ab. Umkristallisieren aus Hexan liefert reines 7. Ausbeute 3.39 g (96%). Fp 108.5 - 109°C. - $[\alpha]_D^{20} = +70.9$ (c = 0.2; Ethanol). IR (KBr): 3400(w); 3080(w); 1745(m); 1590(m); 1450(s); 1105(s); 1000(s); 823(vs). - C₂₂H₂₀FeN Molmasse 353.34 ber. C 71.39, H 8.84, N 3.96; gef. C 71.15, H 8.79, N 3.70%.

Tabelle 3:

¹H - NMR- Spektren der Verbindungen 4, 6 und 7 (CDCl₃).

Proton Ver- bindung	1'	2-5	6	7-13	14-15	X
4	4,12 4,28(m,2H)	4,17(m,2H) 5,89(s)	1,30(m,3H) 1,82(m,4H) 2,02(qu,1H;J=6,6Hz) 2,59(dd,1H;J ₁ =3,6Hz; J ₂ =12,8 Hz)	0,95(d,3H;J=6,6Hz) 0,97(d,6H;J=6,4Hz)	-	
6	4,20 4,15(m,2H) 4,28(m,1H)	4,03(m,1H) 4,80(m) 4,15(m,2H) 4,28(m,1H)	0,86(m,2H);1,02(m,1H) 1,27(m,4H);1,63(m,2H) 2,12(m,1H)	0,76(d,3H;J=6,4Hz) 0,84(d,3H;J=6,8Hz) 0,99(d,3H;J=6,8Hz)	-	
7	4,17 4,25(m,1H)	4,12(m,3H) 4,25(m,1H) 1H,J=6,4Hz)	3,87(d, 1H,J=6,4Hz) 1,20(m,2H) 1,59(m,1H);1,85(m,5H)	0,77(m,2H);1,20(m,2H) 0,63(d,3H;J=6,4Hz) 0,94(d,3H;J=6,6Hz) 1,02(d,3H;J=6,4Hz)	1,56(s,br,2H)	

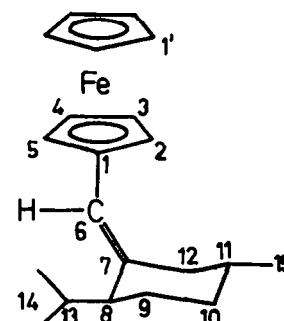
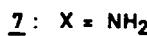
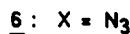
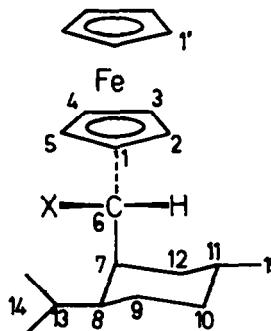


Tabelle 4:

¹³C-NMR-Daten der Verbindungen 4, 6 und 7 (in CDCl₃).

Kohlenstoff-Verbindungsgruppe	1'	1	2-5	6	7	8,11,13	9,10,12	14,15
4	68,72 68,92	83,74	67,78	118,58	141,07	31,80; 32,41; 51,68	26,59; 26,91; 36,19	19,82; 20,61; 22,11
6	68,75 66,41 67,90 68,10	91,99	65,10	67,51	62,92	38,68; 41,80; 49,65	26,74; 29,66; 35,76	22,26; 22,52; 24,72
7	68,13 66,38 67,19 68,89	97,00	65,35	49,48	49,28	29,83; 37,68; 42,45	24,89; 26,85; 35,66	22,22; 22,54

Literatur:

- [1] K. Yamamoto, J. Wakatsuki und R. Sugimoto, Bull. Chem. Soc. Jpn. 53, 1132 (1980).
- [2] T. Hayashi, M. Konishi, M. Fukushima, K. Kanehira, T. Hioki und M. Kumada, J. Org. Chem. 48, 2195 (1983).
- [3] I. Ugi, The Peptides, Band 2 (Herausgeber: J. Meienhofer und E. Gross), Academic Press, New York (1980).
- [4] I. Ugi, D. Marquarding und R. Urban, Chemistry and Biochemistry of Amino Acids, Peptides, and Proteins, Band 6 (Herausgeber: B. Weinstein), Marcel Dekker, New York (1982).
- [5] K. Schlogl und M. Fried, Monatsh. Chem. 95, 558 (1964).
- [6] G. Gokel und I. Ugi, J. Chem. Educ. 49, 294 (1972).
- [7] G. Wittig und M. Schlosser, Chem. Ber. 94, 1373 (1961).
- [8] G. Wittig, W. Boll und K.-H. Krück, Chem. Ber. 95, 2514 (1962).
- [9] E. J. Corey und M. A. Tius, Tetrahedron Lett. 1980, 3535.
- [10] P. Magnus und G. Roy, Organometallics 1, 553 (1982).
- [11] R. Herrmann und I. Ugi, Tetrahedron 37, 1001 (1981).
- [12] W. Hoth und G. Pyl, Z. Angew. Chem. 42, 888 (1929).
- [13] P. Seiler und J. D. Dunitz, Acta Crystallogr. B35, 1068 (1979).
- [14] P. Seiler und J. D. Dunitz, ibid. B35, 2020 (1979).
- [15] P. Seiler und J. D. Dunitz, ibid. B38, 1741 (1982).
- [16] A. C. T. North, D. C. Phillips und F. S. Matthews, ibid. A24, 351 (1968).
- [17] W. C. Hamilton, ibid. 18, 502 (1965).
- [18] G. M. Sheldrick, SHELX-76 Programm zur Kristallstrukturbestimmung, Univ. Cambridge, England (1976).