

ND8021UNLP

UNIVERSIDAD: Universidad Nacional de La Plata

AUTOR: Agustín Emilio Sangiácomo

TETRAHIDROPIRANILACIÓN-DEPIRANILACIÓN DE FENOL CATALIZADA POR SALES DEL ÁCIDO TUNGSTOSILÍCICO

INTRODUCCIÓN

Es bien conocida la importancia de la introducción y remoción de grupos protectores en síntesis orgánica [1]. El tetrahidropirano (THP) es un grupo protector muy atractivo para la protección de alcoholes y fenoles, debido a su estabilidad y compatibilidad en diferentes condiciones de reacción y con diversos reactivos, tales como hidruros metálicos, reactivos de Grignard, alquil litios [2].

La introducción y remoción del THP sobre el oxígeno de un alcohol o un fenol se realiza usualmente empleando catálisis ácida. Se han utilizado diversos catalizadores en ambas reacciones, incluyendo ácidos próticos como los ácidos acético, p-toluensulfónico o bórico, ácidos de Lewis como el bromuro de magnesio y resinas de intercambio iónico como Amberlyst H-15, Dowex 50W-X8 o Nafion-H [3]. En investigaciones recientes, se han probado otros catalizadores como zeolitas, arcillas y heteropoliácidos, buscando simplificar los procesos y reducir la contaminación [4].

Los heteropoliácidos (HPA) con estructura de Keggin, en forma másica, muestran bajo rendimiento catalítico en algunas reacciones ácidas debido a su baja superficie específica. El mismo puede aumentarse soportándolos sobre sólidos porosos adecuados [5] o usando sales de HPA. Estudios realizados con los ácidos molibdofosfórico y tungstofosfórico soportados sobre sílice-alúminas obtendieron la importancia de las características ácidas de los sólidos en la tetrahidropiranylación de fenol [6]. Por su parte, la síntesis de sales no estequiométricas de metales alcalinos, como potasio o cesio, del ácido tungstofosfórico conduce a la obtención de sólidos porosos de gran área específica comparada con la del HPA másico [7]. Por su alta densidad superficial de protones, las sales dieron excelente actividad en diversas reacciones ácidas, tales como esterificación de ácido acético y alcohol isoamílico o isomerización de n-buteno [7, 8]. Sin embargo, se ha informado que la actividad de las sales depende de la naturaleza del metal alcalino y decrece en el mismo orden en que lo hace el radio iónico [9]. Por otra parte, las sales del ácido tungstofosfórico son las más extensamente estudiadas, en tanto que las del ácido tungstosilícico han recibido escasa atención.

En base a estos antecedentes, el presente trabajo tiene como objetivo estudiar el comportamiento catalítico de sales de cesio o rubidio del ácido tungstosilícico (TSA) en las reacciones de tetrahidropiranicación y depiranicación de fenol. Se presenta, además, la caracterización de los sólidos sintetizados y la relación entre el rendimiento de dichas reacciones y las propiedades ácidas de los catalizadores.

EXPERIMENTAL

Preparación y caracterización de las sales

Se sintetizaron las sales $\text{Cs}_{3,4}\text{H}_{0,6}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_{3,8}\text{H}_{0,2}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Rb}_{2,9}\text{H}_{1,1}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ y $\text{Rb}_{3,8}\text{H}_{0,2}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ agregando lentamente, con agitación continua, la cantidad requerida de una solución 3 M de CsCl o 2 M de RbNO₃ a una solución 0,1 M de H₄SiW₁₂O₄₀ en agua. También se obtuvieron sales mediante el agregado de exceso de solución de la sal del catión alcalino ($\text{Cs}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Rb}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$). Luego de la precipitación, la sal se separó por centrifugación, se lavó con agua destilada y se secó a 100 °C durante 24 h.

Los espectros de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR) de las sales secadas se registraron mediante un equipo Bruker IFS 66, en el rango 400-1100 cm⁻¹ y el área BET se determinó con un equipo Micromeritics 2100E. Los análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (DTA) se realizaron con un equipo Shimadzu DT 50 en atmósfera de argón o nitrógeno, respectivamente, usando 25-50 mg de muestra y una velocidad de calentamiento de 10 °C por minuto en el rango 20 a 700 °C. Para la titulación potenciométrica con n-butilamina, pequeñas cantidades de solución de la amina en acetonitrilo (0,05 N) se añaden a 0,025 g de sólido suspendido en acetonitrilo (90 ml), previa agitación durante 3 h. La variación de potencial (mV) se midió con un pHmetro Instrumentalia.

Ensayos catalíticos

La reacción de protección de fenol se llevó a cabo mezclando 0,33 mmol de fenol y 0,66 mmol de dihidropirano (DHP) en 1ml de tolueno y añadiendo el catalizador en relación molar sal/fenol = 0,01. La suspensión se agitó a temperatura ambiente hasta el tiempo final fijado para la experiencia. Luego el catalizador se filtró y se lavó dos veces con 1 ml de tolueno. El filtrado y los líquidos de lavado se combinaron y se lavaron con solución 1M de NaOH (2 ml) y luego con agua (2 ml). La fase orgánica separada se secó con Na₂SO₄

anhidro, se filtró y se concentró a vacío. El residuo se purificó por cromatografía en columna de silicagel, eluyendo el producto puro con tolueno.

La depiranilación se realizó disolviendo 0,5 mmol de tetrahidropiraniléter en 1 ml de metanol, luego se agregó el catalizador en relación molar sal/tetrahidropiraniléter = 0,01 y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante el tiempo previsto. La suspensión se filtró y el líquido se secó con Na₂SO₄ anhidro y se concentró a vacío. El producto crudo se purificó por cromatografía en columna, eluyendo el fenol con una mezcla de hexano-acetato de etilo. El rendimiento se expresó como moles de producto respecto a moles de reactivo inicial.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

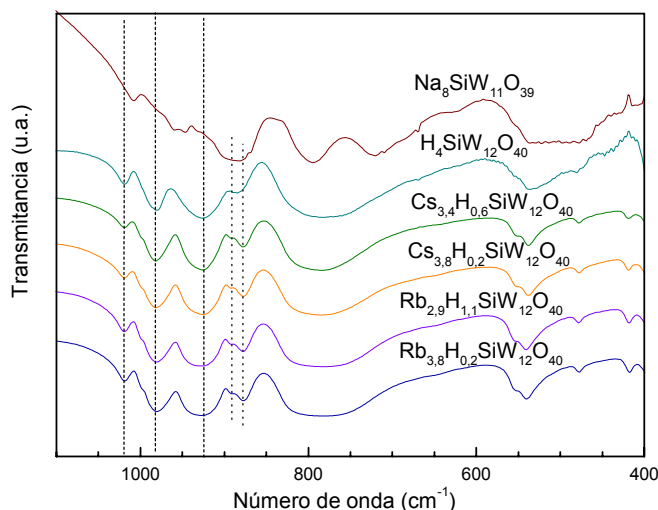
Caracterización de las sales

La naturaleza del catión suele tener una gran influencia en las propiedades finales de las sales de los heteropoliácidos. Las correspondientes a pequeños cationes, tales como Na⁺, son altamente solubles en agua u otros solventes polares y presentan una baja superficie específica. En cambio, las sales de cationes grandes, como Cs⁺ o Rb⁺, son insolubles en agua y poseen una alta superficie específica. Las sales Cs_{3,4}H_{0,6}SiW₁₂O₄₀, Cs_{3,8}H_{0,2}SiW₁₂O₄₀, Rb_{2,9}H_{1,1}SiW₁₂O₄₀ y Rb_{3,8}H_{0,2}SiW₁₂O₄₀ pertenecen a este último grupo. Su baja solubilidad es atribuida a la baja energía de solvatación de los cationes grandes y su alta superficie específica (Tabla 1) es consecuencia del pequeño tamaño de las partículas primarias (microcristales). En todos los casos, la superficie específica fue considerablemente superior a la del ácido tungstosilícico (2 m²/g) y es debida principalmente a la presencia de microporos. Los micro y mesoporos presentes en este tipo de sales son el resultado de la formación de “huecos” interparticulares por aglomeración de las partículas primarias [8].

Tabla 1. Composición y superficie específica

Muestra	Moléculas de H ₂ O fisisorbidas por anión	Area BET (m ² /g)
Cs _{3,4} H _{0,6} SiW ₁₂ O ₄₀	11,6	162
Cs _{3,8} H _{0,2} SiW ₁₂ O ₄₀	12,2	169
Rb _{2,9} H _{1,1} SiW ₁₂ O ₄₀	8,6	130
Rb _{3,8} H _{0,2} SiW ₁₂ O ₄₀	10,4	137

El espectro FT-IR del TSA másico, a temperatura ambiente, presenta bandas a 1019, 982, 926, 884, 778 y 541 cm^{-1} , que coinciden con las referidas en la bibliografía [10] para dicho heteropoliácido. Las mismas bandas características se encuentran presentes en las sales sintetizadas (Figura 1). La banda a 982 cm^{-1} , asignada al estiramiento del enlace W-O terminal, presenta un ligero ensanchamiento y un hombro en 999 cm^{-1} . Por su parte, la banda a 884 cm^{-1} , atribuida a un enlace puente W-O-W, muestra un hombro a 892 cm^{-1} . Estos



efectos pueden aparecer como resultado de la interacción entre el anión $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ y los cationes Cs^+ o Rb^+ . No se detectó, por esta técnica, que exista transformación de la especie $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ en la fase lacunar $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ durante la síntesis de las sales.

Figura 1. Espectros FT-IR del ATS, de la sal sódica del anión $[\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}]^{8-}$ y de las sales $\text{Cs}_{3,4}\text{H}_{0,6}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Cs}_{3,8}\text{H}_{0,2}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, $\text{Rb}_{2,9}\text{H}_{1,1}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ y $\text{Rb}_{3,8}\text{H}_{0,2}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$.

La estabilidad térmica de las sales $\text{Cs}(\text{Rb})_{4-x}\text{H}_x\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ depende tanto del grado de neutralización como de la naturaleza del catión [11]. La descomposición es acompañada por la aparición de picos exotérmicos en los correspondientes DTA en el rango de temperatura comprendido entre los 500 (sales monosustituidas) y los 750 $^{\circ}\text{C}$ (sales trisustituidas). De acuerdo a los diagramas de DTA, la estabilidad térmica de la estructura Keggin del $[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]^{4-}$ es mayor en las sales sintetizadas que en el ácido, siendo las de rubidio térmicamente más estables que las de cesio. En los diagramas correspondientes a $\text{Cs}_{3,4}\text{H}_{0,6}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ y $\text{Cs}_{3,8}\text{H}_{0,2}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, el pico exotérmico asignado a la descomposición aparece a 670 y 680 $^{\circ}\text{C}$ respectivamente, en tanto que el mismo está ausente en los correspondientes a $\text{Rb}_{2,9}\text{H}_{1,1}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ y $\text{Rb}_{3,8}\text{H}_{0,2}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ hasta 700 $^{\circ}\text{C}$.

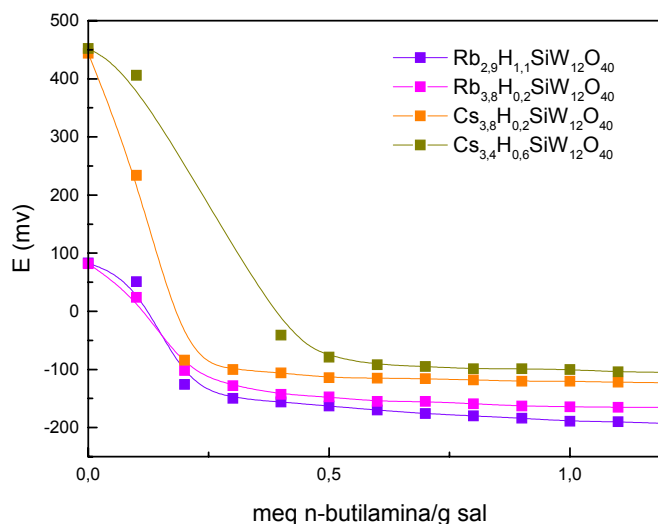
Los DTA de las sales presentan, además, un par de picos endotérmicos no resueltos en el rango 30-66 $^{\circ}\text{C}$ correspondientes a la pérdida de agua fisisorbida. El contenido de agua

fisisorbida estimado a partir de la pérdida de peso registrada en los diagramas de TGA se indican en la Tabla 1. Dicho contenido depende de la humedad relativa y de la superficie específica [11].

Mediante la titulación con n-butilamina es posible determinar la fuerza y el número de sitios ácidos presentes en las sales. Se considera que el potencial inicial de electrodo (E_i) indica el máximo de fuerza de los sitios ácidos y el valor a partir del cual se obtiene el plateau (meq amina/g) indica el número total de sitios ácidos que presenta el sólido titulado. La fuerza de los sitios ácidos puede clasificarse según la siguiente escala: $E_i > 100$ mV (sitios muy fuertes), $0 < E_i < 100$ mV (sitios fuertes), $-100 < E_i < 0$ mV (sitios débiles) y $E_i < -100$ mV (sitios muy débiles) [12].

Las curvas de titulación potenciométrica de las sales parcialmente sustituidas se muestran en la Figura 2. Las sales de cesio $\text{Cs}_{3,4}\text{H}_{0,6}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$, y $\text{Cs}_{3,8}\text{H}_{0,2}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ presentan sitios ácidos muy fuertes ($E_i = 450$ mV), con fuerza ácida bastante mayor que la de los sitios fuertes presentes en las sales de rubidio $\text{Rb}_{2,9}\text{H}_{1,1}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ y $\text{Rb}_{3,8}\text{H}_{0,2}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ($E_i = 80$ mV). A su vez, la fuerza ácida de todas las sales es menor que la determinada para el $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ ($E_i = 740$ mV). La fuerza ácida de los HPA está relacionada a la movilidad de los protones, la que depende en parte de la distribución de la carga negativa sobre los oxígenos del heteropoli anión. El incremento de la carga sobre estos átomos lleva a un aumento de la interacción de tipo coulombico con los protones y, por consiguiente, a una disminución de la movilidad de los mismos y de la fuerza ácida. La introducción de cationes de tamaño mayor que el del protón altera la movilidad de los protones remanentes, posiblemente como resultado de la alteración de la distribución de la carga sobre los átomos de oxígeno.

El número total de H^+ puestos de manifiesto por titulación varía en el siguiente orden: $\text{Cs}_{3,4}\text{H}_{0,6}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{Rb}_{2,9}\text{H}_{1,1}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} > \text{Cs}_{3,8}\text{H}_{0,2}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cong \text{Rb}_{3,8}\text{H}_{0,2}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$. Por su

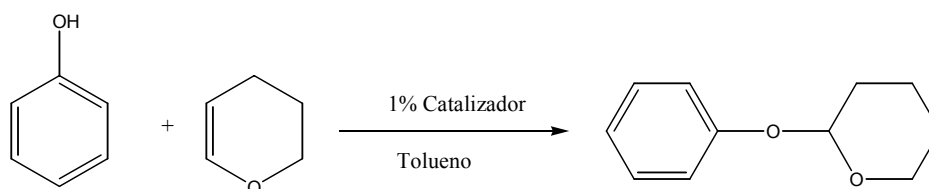


parte, la fuerza ácida de las sales obtenidas con exceso de catión alcalino fue más baja; mientras que la sal de cesio tiene $E_i = 240$ mV, la sal de rubidio presenta $E_i = 35$ mV. Adicionalmente, para ambas sales se puso en evidencia que la cantidad remanente de sitios ácidos es baja.

Figura 2. Curvas de titulación potenciométrica con n-butilamina de las sales $Cs_{3,4}H_{0,6}SiW_{12}O_{40}$, $Cs_{3,8}H_{0,2}SiW_{12}O_{40}$, $Rb_{2,9}H_{1,1}SiW_{12}O_{40}$ y $Rb_{3,8}H_{0,2}SiW_{12}O_{40}$.

Tetrahidropiranilación

La reacción de protección del hidroxilo fenólico se llevó a cabo a temperatura ambiente en fase líquida usando dihidropirano como reactivo y tolueno como solvente.



Se observó que las sales de cesio $Cs_{3,4}H_{0,6}SiW_{12}O_{40}$ y $Cs_{3,8}H_{0,2}SiW_{12}O_{40}$ muestran actividad catalítica importante, no así las sales de rubidio $Rb_{2,9}H_{1,1}SiW_{12}O_{40}$ y $Rb_{3,8}H_{0,2}SiW_{12}O_{40}$ (Tabla 2). La reacción de tetrahidropiranilación con ambas sales de cesio como catalizador dio muy altos rendimientos en tiempos de reacción cortos (1 h), en condiciones de reacción suaves, ya que se trabajó a temperatura ambiente, y con una relación molar de fenol-dihidropirano 1:2. No se observó formación de productos secundarios, de modo que la selectividad es muy alta. En cambio, en los ensayos realizados con sales de rubidio se recupera solamente el material de partida, aún luego de 16 h de reacción.

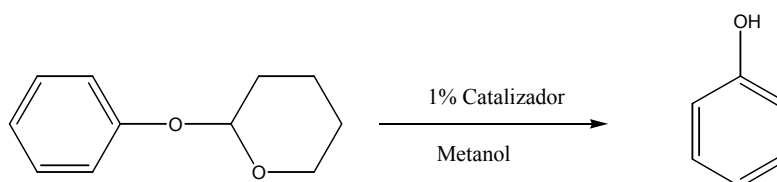
Los resultados obtenidos indican que existe una marcada dependencia con la fuerza ácida de las sales, ya que las sales de cesio presentan sitios ácidos de fuerza bastante superior a los presentes en las de rubidio. La influencia de la acidez se ve también en los rendimientos de las sales obtenidas con exceso de catión. Mientras que la sal de rubidio fue inactiva para la tetrahidropiranilación, la sal de cesio dio un rendimiento muy bajo (5 %) a 1 h de reacción. No obstante, alcanzó un valor de 69 % luego de 32 h de reacción. Es evidente que esta reacción requiere catalizadores con fuerza ácida importante.

Tabla 2. Rendimiento en la tetrahidropiranilación de fenol catalizada por sales de cesio o rubidio del ácido tungstosilícico

Experiencia	Catalizador	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
1	$\text{Cs}_{3,4}\text{H}_{0,6}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	1	94
2	$\text{Cs}_{3,8}\text{H}_{0,2}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	1	89
3	$\text{Rb}_{2,9}\text{H}_{1,1}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	1	-
4	$\text{Rb}_{2,9}\text{H}_{1,1}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	16	-
5	$\text{Rb}_{3,8}\text{H}_{0,2}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	16	-
6	$\text{Cs}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	1	5
7	$\text{Cs}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	16	50
8	$\text{Cs}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	24	70
9	$\text{Cs}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	32	69
10	$\text{Rb}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	1	-
11	$\text{Rb}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	16	-
12	$\text{Rb}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	32	-

Depiranilación del tetrahidropiraniléter de fenol

La depiranilación del tetrahidropiraniléter del fenol también se llevó a cabo a temperatura ambiente en fase líquida, pero usando metanol como solvente.



A diferencia de lo observado en la reacción de tetrahidropiranilación, las cuatro sales mostraron actividad catalítica (Tabla 3, experiencias 1-8). Esto indica un menor requerimiento de acidez para la reacción de depiranilación que para la de tetrahidropiranilación.

Puede verse que existe una marcada diferencia en los rendimientos obtenidos en la depiranilación según el catalizador empleado. Cuando se usaron sales de cesio, la reacción alcanzó rendimientos superiores a 90 % en tiempos cortos, el mayor es 30 min para la sal más sustituida. En cambio, las sales de rubidio fueron menos activas, alcanzando conversiones relativamente bajas, por ejemplo la sal $\text{Rb}_{2,9}\text{H}_{1,1}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ dio 25 % de rendimiento en 16 h de reacción. Similar comportamiento fue observado por Izumi y col. [13] en la reacción de bencilación de benceno, la sal $\text{Cs}_2\text{H}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ fue más activa que la $\text{Rb}_2\text{H}_2\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$.

Tabla 3. Rendimiento en la depiranilación del tetrahidropiraniléter de fenol catalizada por sales de cesio o rubidio del ácido tungstosilícico

Experiencia	Catalizador	Tiempo (h)	Rendimiento (%)
1	$\text{Cs}_{3,4}\text{H}_{0,6}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	0,25	95
2	$\text{Cs}_{3,8}\text{H}_{0,2}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	0,25	85
3	$\text{Cs}_{3,8}\text{H}_{0,2}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	0,5	94
4	$\text{Rb}_{2,9}\text{H}_{1,1}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	0,25	5
5	$\text{Rb}_{2,9}\text{H}_{1,1}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	16	25
6	$\text{Rb}_{3,8}\text{H}_{0,2}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	0,25	-
7	$\text{Rb}_{3,8}\text{H}_{0,2}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	16	17
8	$\text{Rb}_{3,8}\text{H}_{0,2}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	24	32
9	$\text{Cs}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	0,25	5
10	$\text{Cs}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	1,30	50
11	$\text{Cs}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	3	89
12	$\text{Rb}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	0,25	-
13	$\text{Rb}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	16	15
14	$\text{Rb}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$	48	30

Por su parte, las sales de cesio y de rubidio preparadas con exceso de catión alcalino mostraron menor conversión. También en este caso la sal de cesio presentó una actividad catalítica mayor que la de rubidio, obteniéndose un rendimiento de 89 % en 3 h de reacción, mientras que el rendimiento fue sólo de 30 % para la sal de rubidio, pero luego de 48 h de reacción. En todos los casos la reacción fue selectiva, sin formación de productos secundarios.

CONCLUSIONES

Las sales de cesio o rubidio del ácido tungstosilícico sintetizadas presentaron alta área superficial específica, una estructura de Keggin no degradada, alta estabilidad térmica y acidez que depende del catión y del grado de sustitución.

Las sales de cesio mostraron muy buena actividad catalítica en la reacción de tetrahidropiranilación y la correspondiente desprotección, mientras que las sales de rubidio sólo fueron activas en la depiranilación de fenol, no así en la tetrahidropiranilación. El producto deseado se obtuvo selectivamente, sin formación de productos secundarios, de modo que el material de partida se puede recuperar cuantitativamente. La acidez, en especial la fuerza ácida, es un factor determinante del comportamiento catalítico de las sales.

El empleo de estos catalizadores brindó rendimientos interesantes en las reacciones estudiadas, en condiciones de temperatura bajas; permite además una fácil separación y recuperación, para el reuso posterior del catalizador. Como las sales son muy insolubles, posibilitarían realizar transformaciones catalizadas por ácidos en medios acuosos.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a G. Valle, N. Bernava y E. Soto por su colaboración experimental y a los proyectos X224 y X312 de UNLP por el apoyo financiero.

REFERENCIAS

- [1] HABIBI, M.H.; TANGESTANINEJAD, S.; BALTORK, I.M.; MIRKHANI, V.; YADOLLAHI, B.; *Tetrahedron Lett.* 42 (2001) 2851.
- [2] T. Mineno, *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 7975.
- [3] ROMANELLI G.P.; BARONETTI, G.; THOMAS, H.; AUTINO, J.C.; *Tetrahedron Lett.* 43 (2002) 7589.
- [4] ROMANELLI, G.P.; VÁZQUEZ, P.G.; PIZZIO, L.R.; CÁCERES, C.V.; BLANCO, M.N.; AUTINO, J.C. *Synth. Commun.* 33 (2003) 1359.
- [5] PIZZIO, L.R.; CÁCERES, C.V.; BLANCO, M.N. *Appl. Catal.* 167 (1998) 283.
- [6] ROMANELLI, G.; VÁZQUEZ, P.; PIZZIO, L.; QUARANTA, N.; AUTINO, J.; BLANCO, M.; CÁCERES, C. *Appl. Catal.* in press.
- [7] PIZZIO, L.R.; BLANCO, M.N. *Appl. Catal.* 255 (2003) 265.
- [8] OKUHARA, T.; MIZUNO, N.; MISONO, M. *Adv. Catal.* 41 (1996) 221.
- [9] HE, D.; HUANG, W.; LIU, J.; ZHU, Q. *Catal. Today* 51 (1999) 127.
- [10] ROCCHICCIOLI-DELTCHEFF, C.; THOUVENOT, R.; FRANCK, R. *Spectrochim. Acta* 32 A (1976) 587.
- [11] VAKULENKO, A.; DOBROVOLSKY, Y.; LEONOVA, L.; KOLESNIKOVA, A.; BUKUN, N. *Solid State Ionics* 136-137 (2000) 285.
- [12] CID, R.; PECCI, G. *Appl. Catal.* 14 (1985) 15.
- [13] IZUMI, Y.; OGAWA, M.; NOHORA, W.; URABE, K. *Chem. Lett.* (1992) 1987.