

Journal of Organometallic Chemistry, 387 (1990) 209–217
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne – Printed in The Netherlands
JOM 20599

Asymmetrische Katalysen

LII *. Rhodiumkatalysierte enantioselektive Transferhydrierung von C=C-Doppelbindungen mit dem System HCO₂H/NEt₃ als Wasserstoffquelle

H. Brunner * und W. Leitner

*Institut für Anorganische Chemie der Universität Regensburg, Universitätsstraße 31,
8400 Regensburg (B.R.D.)*

(Eingegangen den 20. November 1989)

Abstract

Enantioselective rhodium catalyzed transfer hydrogenation with a mixture of formic acid and triethylamine as hydrogen source was used for the asymmetric hydrogenation of α,β -unsaturated carboxylic acids, esters and ketones, and of olefins. In certain cases, the reaction rate and the enantioselectivity is slightly higher than in the reduction with gaseous hydrogen, but in general the results are similar. In the transfer hydrogenation of 3-methyl-2-cyclopentenone only the C=C double bond is reduced. Double bond migration occurs as a side-reaction in olefins.

Zusammenfassung

Die enantioselektive rhodiumkatalysierte Transferhydrierung mit einem Ameisensäure/Triethylamin-Gemisch als Wasserstoffquelle wurde zur asymmetrischen Hydrierung von α,β -ungesättigten Carbonsäuren, Estern und Ketonen sowie von Olefinen eingesetzt. In manchen Fällen verläuft die Transferhydrierung mit höherer Reaktionsgeschwindigkeit und Enantioselektivität als die Reduktion mit gasförmigem Wasserstoff, doch im allgemeinen sind die Ergebnisse ähnlich. Bei der Transferhydrierung von 3-Methyl-2-cyclopentenon wird nur die C=C-Doppelbindung reduziert. Als Nebenreaktion tritt bei Olefinen eine Wanderung der Doppelbindung auf.

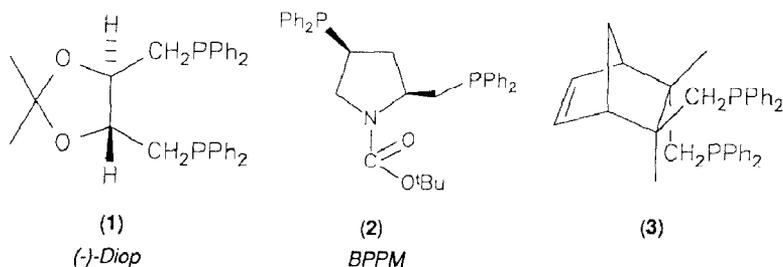
* LI. Mitteilung siehe Ref. 1.

Einleitung

Sowohl die asymmetrische Hydrierung von prochiralen C=C-Doppelbindungen [2–4] als auch die Zersetzung von Ameisensäure zu CO₂ und H₂ [5] werden durch Rhodiumphosfinokomplexe katalysiert. Die beiden Prozesse können zur enantioselektiven katalytischen Transferhydrierung mit Formiaten kombiniert werden [6–8].

Bei der Transferhydrierung von Itaconsäure (**4a**) können mit bis zu > 97% ee deutlich höhere Enantioselektivitäten erzielt werden als bei der Hydrierung mit gasförmigem Wasserstoff [7,8]. Es war daher von Interesse, die Reaktion auch auf andere Substrate mit C=C-Doppelbindungen zu übertragen, wobei vor allem Verbindungen gewählt wurden, die mit gasförmigem Wasserstoff nur langsam oder mit geringer Enantioselektivität hydriert werden.

Als Wasserstoffquelle hat sich in früheren Arbeiten das als TEAF (Triethylammoniumformiat [9]) bezeichnete, käufliche Gemisch aus Ameisensäure und Triethylamin im molaren Verhältnis 5/2 bewährt, wobei die besten Ergebnisse in DMSO als Solvens erzielt werden [6–8]. In-situ-Systeme aus [Rh(cod)Cl]₂ und siebenringbildenden Chelatphosphinen wie **1–3** stellen die aktivsten Katalysatoren für die Transferhydrierung von **4a** dar [6–8]. Das Screening möglicher Substrate wurde daher unter diesen Bedingungen durchgeführt.



Ergebnisse

Die meisten der untersuchten Verbindungen wurden bei Temperaturen zwischen 27 und 45 °C in weniger als zwanzig Stunden vollständig hydriert. Die höchsten Enantiomerenüberschüsse werden bei der Transferhydrierung α,β -ungesättigter Carbonsäuren erreicht (Tabelle 1). Itaconsäure (**4a**) wird bei Verwendung des Liganden **2** mit 88% optischer Induktion zum (*S*)-Isomeren der Methylbernsteinsäure (**5a**) hydriert, mit **3** erhält man (*R*)-**5a** mit 77% ee. Die Reduktion der isomeren Verbindungen Itaconsäure, Mesaconsäure und Citraconsäure (**4a–4c**) zu **5a** verläuft mit stark unterschiedlicher optischer Ausbeute. Eine Isomerisierung spielt für diese Verbindungen unter den gegebenen Bedingungen also keine Rolle, da man sonst in allen drei Fällen ähnliche Enantiomerenüberschüsse erhalten sollte.

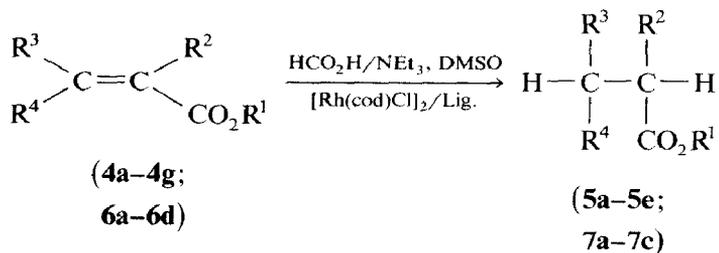


Tabelle 1

Enantioselektive katalytische Transferhydrierung α , β -ungesättigter Carbonsäuren

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Substrat	Produkt	Ligand	Temperatur (°C)	Hydrierung (%)	ee (%) (Konfiguration) ^b
H	CH ₂ CO ₂ H	H	H	Itaconsäure (4a)	Methylbernsteinsäure (5a)	1	27	100	51 (S)
						2	27	100	88 (S)
H	Me	CO ₂ H	H	Mesaconsäure (4b)	Methylbernsteinsäure (5a)	3	27	100	77 (R)
H	Me	H	CO ₂ H	Citraconsäure (4c)	Methylbernsteinsäure (5a)	1	27	100	14 (R)
						2	42	98	17 (R)
H	NHAc	H	H	α -Acetamidozimtsäure (4d)	Methylbernsteinsäure (5a)	1	27	100	37 (S)
						2	42	100	34 (S)
H	NHAc	Ph	H	(Z)- α -Acetamidozimtsäure (4d)	N-Acetylphenylalanin (5b)	1	27	100	50 (R)
						2	27	100	63 (S)
H	NHAc	H	H	α -Acetamidocrylsäure (4e)	N-Acetylalanin (5c)	3	45	100	72 (R)
						1	27	100	11 (R)
H	Me	Ph	H	(E)- α -Methylzimsäure (4f)	α -Methyl- β -phenylpropionsäure (5d)	1	27	92	35 (R) ^c
						2	35	85	25 (R)
H	Me	Me	H	Tiglinsäure (4g)	α -Methylbuttersäure (5e)	2	35	100	22 (R) ^d
						1	27	100	14 (R)
						2	27	68	28 (R)

^a ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. ^b Die ee-Werte wurden über die im experimentellen Teil aufgelisteten Bezugswerte polarimetrisch bestimmt. ^c (S)-Phenylethylamin wurde als Base verwendet. ^d Erneute Zugabe von 1.80 ml TEAF nach 20 h.

Tabelle 2

Enantioselektive katalytische Transferhydrierung von Estern α,β -ungesättigter Carbonsäuren ^a

R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Substrat	Produkt	Ligand	Temperatur (°C)	ee (%) (Konfiguration) ^b
H	CH ₂ CO ₂ Me	H	H	Itaconsäuremonomethylester (6a)	Methylbernsteinsäuremonomethylester (7a)	1	27	9 (<i>S</i>)
Me	CH ₂ CO ₂ Me	H	H	Itaconsäuredimethylester (6b)	Methylbernsteinsäuredimethylester (7b)	1	27	16 (<i>S</i>)
Me	Me	CO ₂ Me	H	Mesaconsäuredimethylester (6c)	Methylbernsteinsäuredimethylester (7b)	2	27	8 (<i>S</i>)
Me	NHAc	Ph	H	(<i>Z</i>)- α -Acetamidozimtsäuremethylester (6d)	Methylbernsteinsäure- <i>N</i> -Acetylphenylalaninmethylester (7c)	1	27	19 (<i>S</i>)
						1	40	27 (<i>S</i>)
								5 (<i>S</i>)

^a Alle Verbindungen wurden laut ¹H-NMR-Spektroskopie quantitativ hydriert. ^b Die ee-Werte wurden über die im experimentellen Teil aufgelisteten Bezugsdrehwerte polarimetrisch bestimmt.

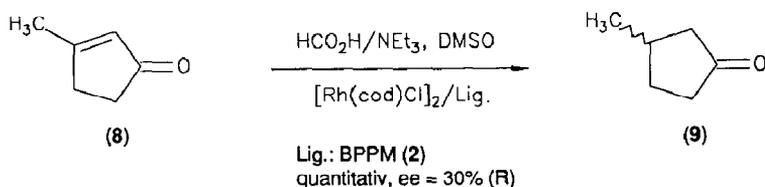
Die Standardsubstrate für die enantioselective Hydrierung mit gasförmigem Wasserstoff sind Dehydroaminosäuren wie **4d** und **4e**. Sie besitzen, ebenso wie Itaconsäure, am prochiralen C-Atom neben der Carboxylgruppe einen weiteren Substituenten, mit dem sie am Metall koordinieren können [2]. Die Transferhydrierung von **4d** liefert bis zu 72% ee, das entsprechende Acrylsäurederivat **4e** wird mit relativ niedriger optischer Induktion reduziert (Tabelle 1).

Die Verbindungen (*E*)- α -Methylzimtsäure (**4f**) und Tiglinsäure (**4g**) besitzen im Gegensatz zu **4a** am α -C-Atom einen Methylsubstituenten, so dass eine zusätzliche Koordination am Metall nicht möglich ist. Mit BPPM (**2**) als Cokatalysator werden beide Säuren nicht vollständig hydriert. **4f** wird bei 35 °C zu 85% hydriert, wobei (*R*)-**5d** mit 25% Enantiomerenüberschuss gebildet wird. Quantitative Hydrierung erreicht man, wenn man nach zwanzig Stunden erneut 1.80 ml TEAF zusetzt und die Reaktionszeit verdoppelt. Die optische Induktion wird davon nicht beeinflusst (Tabelle 1).

Die Ester α,β -ungesättigter Carbonsäuren werden in der enantioselectiven katalytischen Transferhydrierung im allgemeinen mit niedrigerer optischer Ausbeute hydriert als die entsprechenden Säuren (vgl. Tabelle 2 und 1). Eine Ausnahme bildet Mesoconsäuredimethylester (**6c**), bei dessen Transferhydrierung die optische Induktion mit 27% (*S*) deutlich höher liegt als bei der freien Säure **4b**. Die bevorzugte Konfiguration des Produkts ändert sich beim Übergang von **4b** zu **6c** und von **4d** zu **6d**.

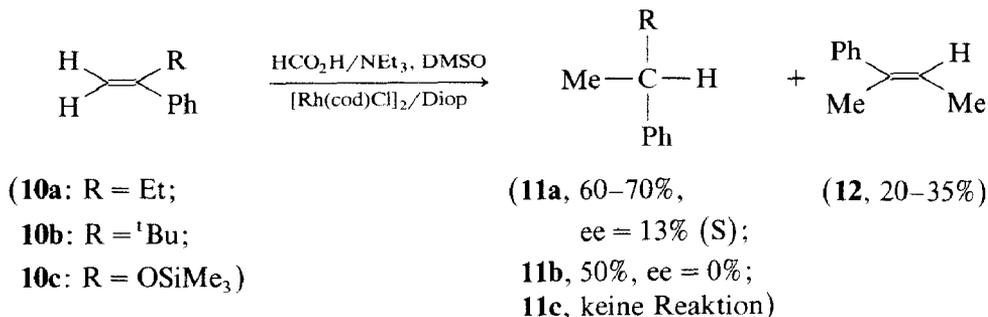
Für die hohe Enantioselectivität der Transferhydrierung von **4a** ist vor allem die nicht direkt an die Doppelbindung gebundene Carboxylgruppe verantwortlich. Dies belegen die annähernd identischen optischen Ausbeuten der Reduktion von **6a** und **6b**.

Am Beispiel von 3-Methyl-2-cyclopentenon (**8**) konnte gezeigt werden, dass die C=C-Doppelbindung α,β -ungesättigter Ketone mittels Transferhydrierung chemo- und enantioselectiv reduziert werden kann. Eine Hydrierung der Carbonylgruppe wird im ¹H-NMR-Spektrum des Produkts nicht beobachtet, die optische Reinheit von **9** beträgt mit Ligand **2** 30% (*R*). Obwohl auch Cyclohexanon unter den Bedingungen der Transferhydrierung in Cyclohexanon überführt werden kann, wird Isophoron nicht reduziert [8].



Bei der enantioselectiven katalytischen Transferhydrierung von α -Ethylstyrol (**10a**) mit dem In-situ-Katalysator $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/\mathbf{1}$ bei 35 °C isoliert man neben dem Hydrierprodukt **11a** geringe Mengen unumgesetztes Edukt sowie bis zu 35% eines Nebenprodukts, das aufgrund seines ¹H-NMR-Spektrums als (*E*)-2-Phenyl-2-buten (**12**) identifiziert werden kann. Das *Z*-Isomer wird nicht beobachtet. Bei der Hydrierung von **10a** mit gasförmigem Wasserstoff wird mit demselben Katalysatorsystem keine Umlagerung beobachtet [10]. Für diese Nebenreaktion ist also eine Spezies verantwortlich, die aus dem In-situ-Katalysator nur mit Hilfe von Formiat entsteht. Unterwirft man **10a** den Reaktionsbedingungen ohne Zusatz von Formiat,

so wird es nach 120 Stunden unverändert zurückgewonnen. Gibt man jedoch zu der Reaktionslösung pro Mol Rhodium zwei Mol Natriumformiat, findet man nach 20 Stunden 14% und nach 120 Stunden 95% Umlagerung zu **12**.



12 ist als dreifachsubstituiertes, nicht aktiviertes Olefin einer katalytischen Reduktion unter den gegebenen Bedingungen nicht mehr zugänglich und stellt somit eine Sackgasse in der Transferhydrierung dar. Die Geschwindigkeit der Transferhydrierung von **10a** mit dem Katalysatorsystem $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/1$ ist jedoch weit höher als die der Umlagerung, da bis zu 70% Hydriergrad erreicht werden. Der Enantiomerenüberschuss des erhaltenen 2-Phenylbutans (**11a**) beträgt durchschnittlich 13% (S).

Um eine mögliche Umlagerung zu vermeiden, wurde der Ethylsubstituent von **10a** in **10b** durch den tert-Butylrest und in **10c** durch die Trimethylsilyloxygruppe ersetzt. **10b** wird bei 40 °C zu 50% hydriert, wobei annähernd racemisches **11b** gebildet wird. Der Silylenolether **10c** wird bis 50 °C nicht reduziert. Nach der im experimentellen Teil beschriebenen Aufarbeitung isoliert man lediglich das Hydrolyseprodukt Acetophenon.

Diskussion

Die rhodiumkatalysierte enantioselective Transferhydrierung mit Formiaten ist eine Methode zur Reduktion von C=C-Doppelbindungen, die vor allem für α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen allgemein anwendbar scheint. Dabei werden zum Teil höhere Reaktionsgeschwindigkeiten und Selektivitäten beobachtet als in der Hydrierung mit gasförmigem Wasserstoff. Die Überlegenheit der Transferhydrierung gegenüber der Hydrierung mit H_2 gilt jedoch nur für den Einsatz der Rhodiumkatalysatoren. Die besten Ergebnisse bei der Hydrierung α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen werden mit dem Katalysator $\text{Ru}(\text{Binap})(\text{OAc})_2$ erreicht [11,12].

Die Hydrierung von **4a** wird mit H_2 und Rhodiumkomplexen des Liganden **2** aufgrund der langsamen Reaktionsgeschwindigkeit meist unter erhöhtem Druck durchgeführt [13], während die Reduktion mit TEAF innerhalb von drei Stunden abgeschlossen ist. Die Verbindungen **4b** und **4c** werden bei Verwendung von Ligand **2** nur unter einem Wasserstoffdruck von 20 atm hydriert [13], die Transferhydrierung läuft hingegen bei Normaldruck und nur schwach erhöhter Temperatur ab. Eine höhere Selektivität der Transferhydrierung gegenüber der Hydrierung wird z.B. bei der Reduktion von **4d** mit dem Katalysatorsystem $[\text{Rh}(\text{cod})\text{Cl}]_2/3$

beobachtet. Während man beim Einsatz von gasförmigem Wasserstoff 53% ee erzielt [14], liefert die Transferhydrierung 63% optische Induktion.

Für mehrfach alkylsubstituierte Olefine, bzw. Olefine mit elektronenschiebenden Resten, ist die Transferhydrierung weniger gut geeignet als die Hydrierung. Bei der Reduktion von **10a** sind die Selektivitäten zwar vergleichbar [10], doch tritt bei der Reduktion mit TEAF als Nebenreaktion die Umlagerung zu **12** auf. **10c** wird in der Transferhydrierung nicht reduziert, während man mit gasförmigem Wasserstoff bei 82% Hydriergrad 7% Enantiomerenüberschuss erzielt [15].

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Transferhydrierung mit Formiaten bei den meisten untersuchten Verbindungen ähnliche Ergebnisse liefert, wie die Hydrierung mit gasförmigem Wasserstoff. Die rhodiumkatalysierte enantio-selektive Transferhydrierung mit dem käuflichen Reagens TEAF stellt damit eine Alternative zum gefahrenträchtigen und für den Laborgebrauch häufig unpraktikablen Einsatz von gasförmigem Wasserstoff dar.

Experimenteller Teil

Alle Katalysen wurden unter Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. Die ¹H-NMR-Spektren wurden an einem Varian EM 360L (60 MHz) bzw. an einem Bruker WM 250 (250 MHz) NMR-Spektrometer registriert. Die Messung der spezifischen Drehwerte erfolgte in thermostatisierten Küvetten mit einem Perkin-Elmer Polarimeter 241. Die optischen Ausbeuten wurden auf der Basis der in Tabelle 3 zusammengefassten Bezugsdrehwerte bestimmt.

Die Verbindungen [Rh(cod)Cl]₂ [24], **6d** [21] sowie **10a–10c** [25–27] wurden nach bekannten Vorschriften synthetisiert. Die Darstellung der Liganden **1–3** erfolgte in Abwandlung der Literaturvorschriften [28–30] durch Umsetzung der Tosylate mit LiPPh₂ in THF [31].

Durchführung der Katalysen

4.0 mmol Substrat, 14.8 mg [Rh(cod)Cl]₂ (60.0 μmol Rhodium) und 72.0 μmol Phosphin werden in einem Kolben mit Thermostatisiermantel in 3.8 ml DMSO

Tabelle 3

Zur Bestimmung der optischen Reinheit herangezogene Drehwerte

Verbindung	Konfigu- ration	[α] _D (°)	Temperatur (° C)	Konzentration (g/100 ml)	Solvens	Refe- renz
Methylbernsteinsäure (6a)	R	+15.5	25.5	2.82	EtOH (abs.)	16
N-Acetylphenylalanin (6b)	S	+46.8	25	1.06	EtOH (95%)	17
N-Acetylalanin (6c)	R	+66.5	^a	2.0	H ₂ O	18
α-Methyl-β-phenyl- propionsäure (6d)	S	+17.87	21	5.034	EtOH ^a	19
α-Methylbuttersäure (6e)	R	-24.0	20	0.916	H ₂ O	20
N-Acetylphenylalanin- methylester (8d)	S	+101.3	25	1.0	CHCl ₃	21
3-Methylcyclopentanon (10)	R	+154.8	25	0.73	CHCl ₃	16
2-Phenylbutan (13a)	R	-16.35	23	5.016	EtOH ^a	19
2,2-Dimethyl-3-phenyl- butan (13b)	S	+25.7	25	<i>d</i> ₂₅ 0.87 g/ml [23]	unverd.	22

^a Keine Angabe in der Originalliteratur. Es wurde bei 20 °C bzw. in 95% Ethanol (Uvasol[®]) gemessen.

gelöst und 15 min bei der angegebenen Reaktionstemperatur gerührt. Anschliessend gibt man 1.8 ml TEAF (21.4 mmol Ameisensäure) zu. In der orangen Lösung setzt sofort eine merkliche Gasentwicklung ein. Die Ansätze werden nach einer Standardreaktionszeit von 20 h aufgearbeitet. Der Verlauf der Transferhydrierung kann über die Signale der olefinischen Protonen in der Reaktionsmischung NMR-spektroskopisch verfolgt werden.

Aufarbeitung der Katalyseansätze

Bei der Transferhydrierung der Verbindungen **4a–4g**, **8** und **10a–10c** bricht man die Reaktion durch Zugabe von 10 ml 10%iger HCl ab, filtriert durch einen Faltenfilter und extrahiert die Produkte mit 4 × 50 ml Diethylether. Nach Waschen der vereinigten organischen Phasen mit 2 × 5 ml 5%iger HCl, Trocknen über MgSO₄ und Entfernen des Solvens werden die Hydrierprodukte in 70–95% Ausbeute erhalten. Die Produkte werden, sofern möglich, vor der Bestimmung des Drehwerts durch quantitative Hochvakuumsublimation (**5a**) oder Kugelrohrdestillation bei vermindertem Druck (**5d–5e**, **11a/12**, **11b**) weiter gereinigt.

Die Hydrierprodukte der Ester **6a–6d** können durch Extraktion mit 4 × 50 ml Petrolether (40/60) von der Katalysatorlösung getrennt werden. Nach Waschen und Trocknen der vereinigten Petroletherextrakte wird das Lösungsmittel im Wasserstrahlvakuum abgezogen. Die erhaltenen Produkte können durch Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum (**7a–7b**) oder durch Säulenchromatographie an Kieselgel (10 × 2 cm) mit Diethylether als Laufmittel (**7c**) gereinigt werden (Ausbeute: 70–85%). Da die optische Reinheit von **7a** und **7b** nach basischer Hydrolyse über den Drehwert von **5a** bestimmt wurde, wurden sie der Einfachheit halber direkt in der Reaktionsmischung durch Zugabe von 10 ml 2N NaOH und zweistündiges Rühren verseift. Nach Ansäuern mit 10%iger HCl wurde entsprechend der Aufarbeitung von **5a** verfahren.

Dank

Die Arbeit wurde unterstützt von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk und der BASF AG, Ludwigshafen. Wir danken Herrn Prof. Dr. G. Helmchen, Heidelberg, für die Überlassung einer Probe (2*S*,3*S*)-5-Norbornen-2,3-dicarbonensäure. Ferner danken wir Herrn T. Reitingner für experimentelle Mitarbeit.

Literatur

- 1 LI. Mitteilung: H. Brunner und H.-J. Lautenschlager, Chem. Ber., im Druck.
- 2 K.E. Koenig, in J.D. Morrison (Hrsg.), *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5, Academic Press, Orlando, 1985, S. 71.
- 3 H. Brunner, *Top. Stereochem.*, 18 (1988) 129.
- 4 H. Brunner, *Synthesis*, (1988) 645.
- 5 S.H. Strauss, K.H. Whitmire, D.F. Shriver, *J. Organomet. Chem.*, 174 (1979) C59.
- 6 H. Brunner, W. Leitner, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1231; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1180.
- 7 H. Brunner, E. Graf, W. Leitner, K. Wutz, *Synthesis*, (1989) 743.
- 8 W. Leitner, Dissertation, Universität Regensburg (1989).
- 9 L.F. Fieser, M. Fieser (Hrsg.), *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 3, J. Wiley & Sons, New York, 1972, S. 300.

- 10 W. Dumont, J.C. Poulin, H.B. Kagan, *J. Organomet. Chem.*, 91 (1975) 105.
- 11 T. Ohta, H. Takaya, R. Noyori, *Inorg. Chem.*, 27 (1988) 566.
- 12 T. Ohta, H. Takaya, M. Kitamura, K. Nagai, R. Noyori, *J. Org. Chem.*, 52 (1987) 3174.
- 13 I. Ojima, T. Kogure, N. Yoda, *J. Org. Chem.*, 45 (1980) 4728.
- 14 H.-J. Kreuzfeld, C. Döbler, *React. Kin. Catal. Lett.*, 16 (1981) 229.
- 15 M. Tanaka, Y. Watanabe, T. Mitsudo, Y. Yasumori, Y. Takegami, *Chem. Lett.*, (1974) 137.
- 16 E.J. Eisenbrunn, S.M. McElvain, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 3383.
- 17 G. Gelbard, H.B. Kagan, R. Stern, *Tetrahedron*, 32 (1976) 233.
- 18 S.M. Birbaum, L. Levintov, R.B. Kingsley, J.P. Greenstein, *J. Biol. Chem.*, 194 (1952) 455.
- 19 J. Kenyon, H. Phillips, V.P. Pittmann, *J. Chem. Soc.*, (1935) 1072.
- 20 W. Poethke, *Arch. Pharm. (Weinheim)*, 275 (1937) 571.
- 21 R. Glaser, B. Vainas, *J. Organomet. Chem.*, 121 (1976) 249.
- 22 R. Menicagli, L. Lerdicci, *Chem. Ind. (London)*, (1974) 576.
- 23 B.B. Corson, H.E. Tiefenthal, G.R. Atwood, W.J. Heintzelmann, W.L. Reilly, *J. Org. Chem.*, 21 (1956) 584.
- 24 W.P. Fehlhammer, W.A. Herrmann, K. Öfele, in G. Brauer (Hrsg.), *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, Bd. III, Enke Verlag, Stuttgart, 3. Aufl., 1981, S. 1799.
- 25 G. Wittig, U. Schöllkopf, *Chem. Ber.*, 87 (1954) 1318.
- 26 M. Bianchi, M. Matteoli, P. Frediani, G. Menchi, F. Piacenti, G. Botteghi, M. Marchetti, *J. Organomet. Chem.*, 252 (1983) 317.
- 27 H.O. House, L.J. Czuba, M. Gall, H.O. Olmstead, *J. Org. Chem.*, 34 (1969) 2324.
- 28 B.A. Murrer, J.M. Brown, P.A. Chaloner, P.D. Nicholson, D. Parker, *Synthesis*, (1979) 350.
- 29 G.L. Baker, S.J. Fritschel, J.R. Stille, J.K. Stille, *J. Org. Chem.*, 46 (1981) 2954.
- 30 C. Döbler, H.-J. Kreuzfeld, *J. Prakt. Chem.*, 323 (1981) 667.
- 31 H. Brunner, H.-J. Lautenschlager, *Synthesis*, (1989) 706.