

Asymmetrische Katalysen, 58. Mitt. [1]: Enantioselektive S–H- und C–H-Insertionen mit optisch aktiven Rh(II)- und Cu(II)-Katalysatoren

Henri Brunner^{1, *}, Konrad Wutz¹ und Michael P. Doyle^{2, *}

¹ Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, D-8400 Regensburg,
Bundesrepublik Deutschland

² Department of Chemistry, Trinity University, San Antonio, TX 78212, USA

Enantioselective S–H and C–H Insertions with Optically Active Rh(II) and Cu(II) Catalysts. Asymmetric Catalysis, LVIII

Summary. The substrates for the S–H insertion reaction were azibutanone **2** and thiophenol **3**. Methyl 2-diazo-3-oxo-heptane-carboxylate **26** was used as the substrate in an intramolecular C–H insertion. Both reactions were carried out enantioselectively in the presence of optically active rhodium(II) and copper(II) catalysts. For the S–H insertion optical inductions up to 13.8%ee and for the C–H insertion up to 14%ee were achieved.

Keywords. S–H Insertion; C–H Insertion; Rh(II) and Cu(II) catalysis; Enantioselectivity.

Einleitung

Die asymmetrische Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen wird von einigen Reaktionstypen dominiert, z. B. der Hydrierung und der Hydrosilylierung [2–5]. Ein Ziel muß daher sein, optisch aktiven Übergangsmetallkatalysatoren neue Modellreaktionen zu erschließen. Wir berichten in der vorliegenden Arbeit über die katalysierte enantioselektive Einschlebung von aus Diazoverbindungen erhaltenen Carbenen in S–H- bzw. C–H-Bindungen [6].

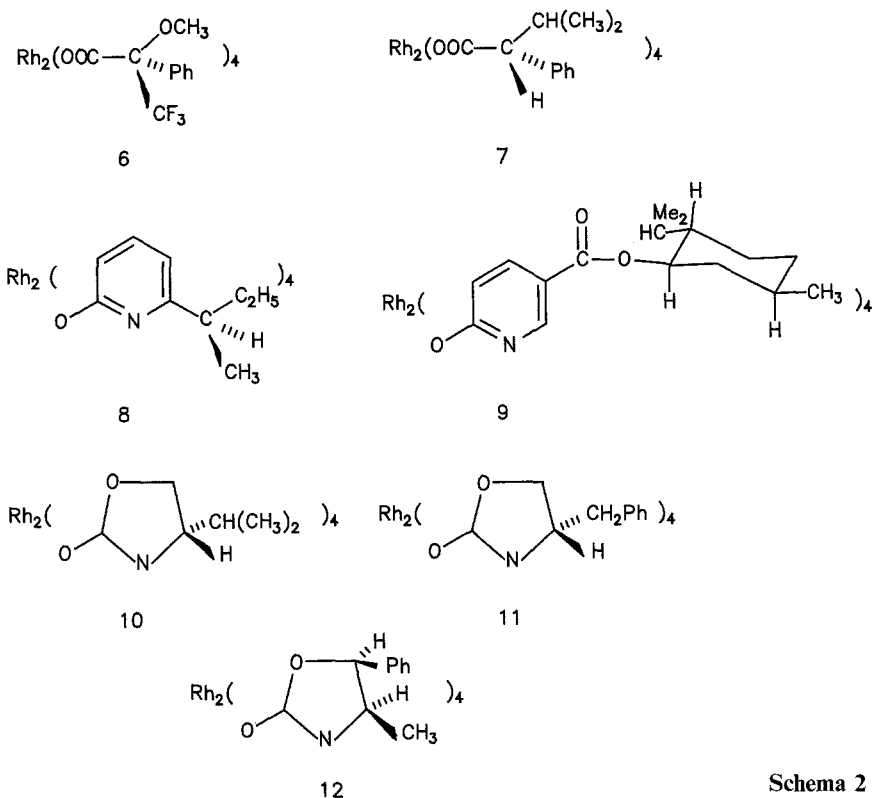
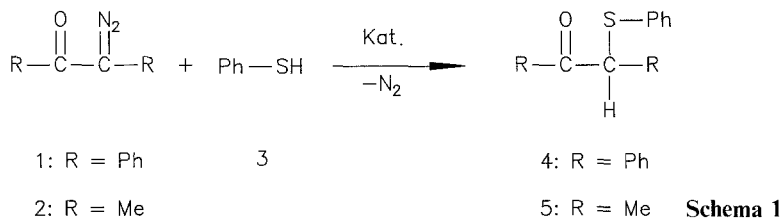
Ergebnisse und Diskussion

S–H-Insertionen

Bei der Kupfer-katalysierten Reaktion von α -Diazoacetophenon mit Thiophenol wurde α -Phenylmercapto-acetophenon in 67% Ausbeute erhalten [7]. Als effizienter Katalysator für derartige Reaktionen erwies sich auch Rhodium(II)-acetat, das die Zersetzung vieler α -Diazoketone bereits bei Raumtemperatur katalysiert [8]. In Gegenwart von Thiophenol entstehen α -Phenylmercapto-substituierte Ketone in guten Ausbeuten [9]. Wir wollten diesen Reaktionstyp enantioselektiv steuern und beschreiben hier die Insertion von aus α -Diazoketonen abgeleiteten

Carbenen in die S–H-Bindung von Thiophenol, katalysiert von optisch aktiven Rhodium(II)-Komplexen sowie von in-situ dargestellten Kupfer(II)-Komplexen.

Als Modellreaktion sollte die Umsetzung von Azibenzil **1** mit Thiophenol **3** zu 1,2-Diphenyl-1-phenylmercapto-ethan-2-on **4** dienen (Schema 1). Als Katalysator wurde zunächst der von der Mosher-Säure [10] abgeleitete Rhodium(II)-carboxylat-Komplex $\text{Rh}_2[\text{O}_2\text{CC}(\text{CF}_3)(\text{OCH}_3)\text{Ph}]_4$ **6** (Schema 2) [11] eingesetzt.



Da der Drehwert für enantiomerenreines **4** in der Literatur nicht bekannt ist, wurden die Enantiomeren von **4** mit Hilfe einer Triacetylcellulosesäule im präparativen Maßstab getrennt. Dazu wurden 18 mg racemisches **4** in 2 ml *EtOH* gelöst und bei Raumtemperatur auf eine 30 cm lange und 2.5 cm dicke Säule aufgetragen (Fluß 3.3 ml/min, Detektion bei $\lambda = 278$ nm, Retentionszeiten 82 min für (+)-**4**, 122 min für (–)-**4**). Auf einer analytischen Triacetylcellulosesäule (Länge 25 cm, Durchmesser 1 cm, Fluß 2 ml/min, Retentionszeit 98 min für (+)-**4**, 147 min für (–)-**4**) erwies sich das (+)-Enantiomere als enantiomerenrein ($[\alpha]_D^{20} +162$, *c* 1, CHCl_3 ; Fp. 61°C), während das (–)-Enantiomere einen Enantiomerenüberschuß von 89% hatte.

Bei Verbindung **4** wurde bei längerem Stehen in Lösung eine Drehwertabnahme beobachtet. Daher wurde die Racemisierungsgeschwindigkeit gemessen. Für (+)-**4** ergab sich eine Halbwertszeit von 42 Stunden bei 60°C bzw. von 30 Stunden bei 70°C. Wegen der Konfigurationslabilität von **4** ist die Reaktion von Azibenzil und Thiophenol kein geeignetes Modellsystem für eine enantioselektive Katalyse.

Anstelle von Azibenzil **1** wurde daher Azibutan-3-on **2** für die S–H-Insertion mit Thiophenol gewählt (Schema 1). Das entstehende Produkt 2-Phenylmercaptobutan-3-on **5** ist konfigurationsstabil. An einer mit (+)-**5** angereicherten Probe wurde keine Drehwertabnahme bei 70°C festgestellt.

In der Katalyse wurden die Rhodium(II)-carboxylat- und -oxypyridin-Komplexe **6–8** und **10–12** (Schema 2) [6, 11] eingesetzt. Für die Kupfer(II)-katalysierte Reaktion wurden in allen Ansätzen In-situ-Katalysatoren aus $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ und den Liganden **13–18**, **20**, und **22–25** (Schema 3) verwendet. Die Liganden **13–17** sind Schiffbasen, abgeleitet von Salicylaldehyd und optisch aktiven primären Aminen, die sich bei der enantioselektiven Cyclopropanierung bewährt haben [3, 8, 12]. In den Schiffbasen **18–21** ist die Salicylaldehydsstruktur in das chirale Binaphthylgerüst eingebaut [13]. Als Aminkomponente $R^*\text{NH}_2$ ist in **18–21** ein von Aratani et al. entwickelter Aminoalkohol enthalten [12, 14–16], der ebenso wie das Semicorrin **22** [17–19] in der enantioselektiven Cyclopropanierung besonders hohe optische Ausbeuten ergibt. Mit den optisch aktiven Pyridin-oxazolin-, thiazolin- und -imidiazolin-Liganden **23–25** wurden in der enantioselektiven Hydrosilylierung gute optische Induktionen erreicht [20].

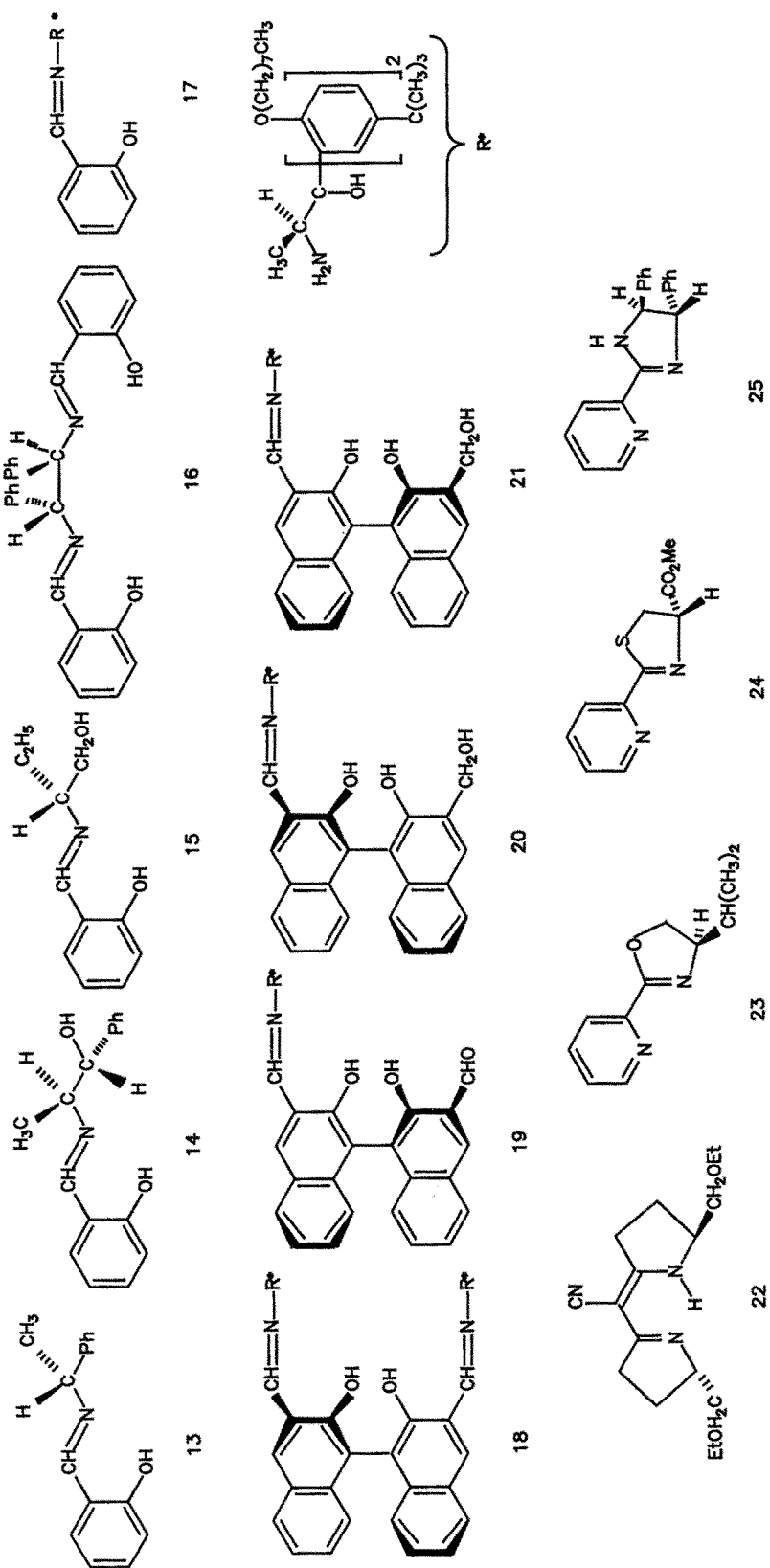
Die analytische Trennung der Enantiomeren von **5** gelingt mittels HPLC an Triacetylcellulose. Abb. 1 zeigt das Chromatogramm eines Reaktionsansatzes mit den Laufzeitangaben in min/10. Die Retentionszeiten für die beiden Enantiomeren sind mit 46 und 72 Minuten außerordentlich unterschiedlich. Eine Zuordnung der Konfigurationen zu den Peaks konnte nicht getroffen werden. Die optischen Ausbeuten wurden aus den Peakflächen der beiden Enantiomeren ermittelt. Zur Prüfung der Reproduzierbarkeit wurde eine Probe fünfmal vermessen. Es ergab sich ein Fehler von maximal $\pm 1\%$.

Für die Standardreaktion werden in einem thermostatisierbaren Kolben Rh-Katalysator und Lösungsmittel vorgelegt. Anschließend gibt man Thiophenol hinzu und tropft die Diazoverbindung kontinuierlich zum Reaktionsansatz.

Tab. 1 zeigt, daß die Rh-Verbindung **6** im Lösungsmittel Benzol schon bei Raumtemperatur hohe katalytische Aktivität besitzt. Die chemischen Ausbeuten liegen über 70%; die optische Induktion beträgt jedoch nur 2.5 bis 3.0% (Tab. 1, Nr. 1). Bei 35°C und 50°C ergeben sich die gleichen chemischen und optischen Ausbeuten [6].

Die mit dem Rh-Katalysator **6** erreichbaren chemischen Ausbeuten an **5** liegen für die Solventien Toluol, Petrolether, CCl_4 , *EtOH* im Bereich von 68 bis 75% (Tab. 1, Nr. 1–5). Der geringere Umsatz in *DMSO* von 58% (Nr. 6) beruht vermutlich auf den guten Donoreigenschaften des Solvens. Auch ohne Lösungsmittel ergeben sich ähnliche chemische und optische Ausbeuten (Nr. 7).

Die mit den Rhodium(II)-Komplexen **6–8** und **10–12** (Schema 2) erzielten chemischen und optischen Ausbeuten sind in Tab. 1, Nr. 8–12 angegeben. Der Komplex **8** liefert mit 21% die geringste chemische Ausbeute (Nr. 9). Dies dürfte auf die Abschirmung des reaktiven Metallzentrums durch den Substituenten in 2-Position des Pyridinrings zurückzuführen sein. Für alle anderen Katalysatoren



Schema 3

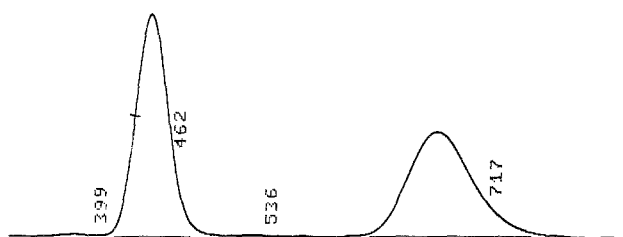


Abb. 1. HPLC-Spektrum von racemischem **5** (siehe Text)

Tabelle 1. Enantioselektive S–H-Insertion **2**+**3**→**5** mit den optisch aktiven Rh(II)-Katalysatoren **6**–**8**, **10**–**12** (25 °C, 2 h)

Nr.	Katalysator	Lösungsmittel	Chem. Ausbeute [%]	Opt. Induktion [%]	Anzahl der Versuche
1	6	Benzol	71–75	2.5–3.0	4
2	6	Toluol	70, 71	2.4, 2.0	2
3	6	PE (40/60)	69, 73	1.7, 1.9	2
4	6	CCl ₄	70, 73	2.0, 2.4	2
5	6	EtOH	68, 69	2.1, 2.1	2
6	6	DMSO	58	2.1	1
7	6	–	68	2.2	1
8	7	Toluol	68, 71	2.5, 3.0	2
9	8	Toluol	21, 23	3.8, 4.0	2
10	10	Toluol	64, 67	11.0–12.1	3
11	11	Toluol	72	4.2	1
12	12	Toluol	69	9.7	1

liegen die chemischen Ausbeuten um 70%. Die optischen Ausbeuten für alle bisher in der S–H-Insertion eingesetzten Rh-Katalysatoren befinden sich im unteren Bereich. Mit 11–12%ee erreicht **10** das beste Ergebnis (Nr. 10).

Bei den enantioselektiven Kupfer(II)-katalysierten S–H-Insertionen wird zur Erzeugung des optisch aktiven Katalysators eine berechnete Menge an Cu(OAc)₂ und Ligand im Lösungsmittel vorgelegt und 15 Minuten bei 60 °C thermostatisiert. Anschließend gibt man Thiophenol hinzu. Dann wird die Diazoverbindung kontinuierlich zugetropft.

Der In-situ-Katalysator Cu(Ac)₂/**13** ergibt bei vierfachem Ligandenüberschuß in Toluol- oder Benzollösung 50% chemische Ausbeute bei optischen Induktionen bis zu 13.8%ee (Tab. 2, Nr. 1, 2). Eine Erhöhung des Verhältnisses Cu(OAc)₂/**13** auf 1:10 hat keinen Einfluß auf die chemische und optische Ausbeute [6]. Die chemischen und optischen Ausbeuten zeigen jedoch eine starke Abhängigkeit vom eingesetzten Lösungsmittel (Nr. 1–11). In den aromatischen Solventien Toluol und Benzol werden die mit Abstand höchsten optischen Induktionen erreicht.

Tab. 3 enthält die Ergebnisse der In-situ-Katalysen mit Cu(OAc)₂ und den optisch aktiven Liganden **13**–**18**, **20** und **22**–**25** (Schema 3). Die chemischen Ausbeuten liegen mit Ausnahme von **16** zwischen 40 und 60%. Den höchsten Enantiomerenüberschuß ergibt **13** mit bis zu 13.8%ee.

Tabelle 2. Enantioselektive S–H-Insertion **2** + **3** → **5** mit dem In-situ-Katalysator Cu(OAc)₂/**13** = 1 : 4 (60 °C, 4 h)

Nr.	Lösungsmittel	Chem. Ausbeute [%]	Opt. Induktion [%]	Anzahl der Versuche
1	Toluol	45–50	12.0–13.8	13
2	Benzol	45–51	9.8–11.2	3
3	Petrolether (80/110)	39, 41	2.9, 3.8	2
4	Diglyme	40, 44	2.1, 3.0	2
5	EtOH	50, 55	1.4, 2.2	2
6	CCl ₄	54, 58	1.3, 1.4	2
7	CH ₃ CN	48, 50	1.2, 2.0	2
8	Pyridin	25, 29	3.2, 4.2	2
9	DMF	37, 38	7.4, 8.0	2
10	DMSO ^a	10, 12	2.8, 3.2	2
11	–	38	5.6	1

^a Als Hauptprodukt wurde Diphenyldisulfid isoliert (41%)

Tabelle 3. Enantioselektive S–H-Insertion **2** + **3** → **5** mit den In-situ-Katalysatoren Cu(OAc)₂/**13**–**18**, **20**, **22**–**25** = 1 : 4 (Toluol, 60 °C, 4 h)

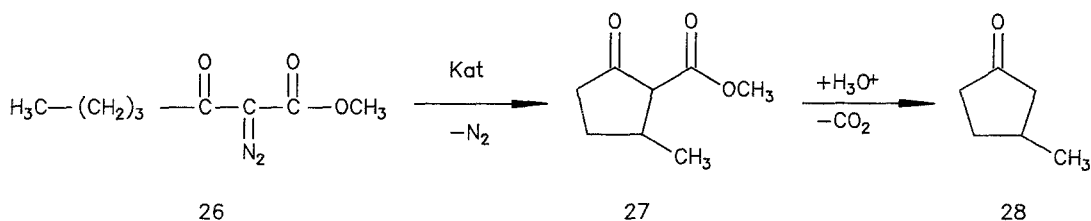
Nr.	Ligand	Chem. Ausbeute [%]	Opt. Induktion [%]	Anzahl der Versuche
1	13	45–50	12.0–13.8	13
2	14	41, 43	7.3, 7.6	2
3	15	44–49	9.1–9.8	3
4	16	14	1.2	1
5	17	45	8.5, 8.9	2
6	18	51, 54	10.2, 10.8	2
7	20	46	8.5	1
8	22	44	5.0	1
9	23	55	1.0	1
10	24	58	1.9	1
11	25	58, 61	2.0, 2.1	2

C–H-Insertionen

Rhodium(II)- und Kupfer(II)-katalysierte intramolekulare C–H-Insertionen sind für eine Reihe von Diazoketonen bekannt [21–24]. Häufig werden dabei α -Diazo- β -Ketocarbonsäureester verwendet, die einen langen Alkylrest besitzen. Die Cyclisierung mit Rh₂(OAc)₄ erfolgt dabei unter Stickstoffabspaltung häufig regio-selektiv unter Fünfringbildung [25, 26] und unter Retention der Konfiguration [27, 28].

Als Modellreaktion für die enantioselektive intramolekulare C–H-Insertion mit optisch aktiven Rhodium(II)- und Kupfer(II)-Verbindungen dient die Cyclisierung von 2-Diazo-3-oxoheptancarbonsäuremethylester **26** zu 3-Methyl-cyclo-

pentanon-2-carbonsäuremethylester **27** (Schema 4). Das der Keto-Enol-Tautomerie unterliegende Asymmetriezentrum der 1,3-Dicarbonylpartialstruktur in **27** wird durch saure Verseifung und Decarboxylierung beseitigt. Für das entstehende 3-Methylcyclopentanon **28** werden die optischen Induktionen durch Drehwertmessung bestimmt.



Schema 4

Tabelle 4. Enantioselektive C–H-Insertion **26** → **27** mit optisch aktiven Rh(II)-Katalysatoren **6–11** (CH₂Cl₂, 25 °C, 2 h)

Nr.	Katalysator	Chem. Ausbeute [%]	Opt. Induktion [%]	Anzahl der Versuche
1	6	61, 65	1, 2 (<i>S</i>)	2
2	7	56, 60	4, 6 (<i>R</i>)	2
3	8 ^a	12, 13	5, 5 (<i>R</i>)	2
4	9	61	4 (<i>R</i>)	1
5	10 ^a	56	12 (<i>R</i>)	1
6	11 ^a	52, 54	11, 14 (<i>R</i>)	2

^a Reaktionstemperatur $T = 35\text{ °C}$

Tabelle 5. Enantioselektive C–H-Insertion **26** → **27** mit den In-situ-Katalysatoren Cu(OAc)₂/**13–16**, **18**, **19**, **21**, **23**, **24** (Toluol, 70 °C, 6 h)

Nr.	Ligand	Chem. Ausbeute [%]	Opt. Induktion [%]	Anzahl der Versuche
1	13	42, 44	3, 4 (<i>R</i>)	2
2	14	40, 40	6, 6 (<i>R</i>)	2
3	15	33, 37	2, 3 (<i>S</i>)	2
4	16	6	1 (<i>R</i>)	1
5	18	38	6 (<i>R</i>)	1
6	19	35	8 (<i>R</i>)	1
7	21	41	7 (<i>R</i>)	1
8	23	16	2 (<i>R</i>)	1
9	24	14	4 (<i>R</i>)	1

Bei den C–H-Insertionen, die durch Rh-Komplexe katalysiert werden, wird der Katalysator in 2 ml CH₂Cl₂ vorgelegt. Im Verlauf von 2 Stunden wird die Diazoverbindung **26** bei 25 °C kontinuierlich zugegeben. Tab. 4 enthält die Ergebnisse für die Rh-Komplexe **6–11**. Die chemischen Ausbeuten liegen bis auf **8**

zwischen 50 und 65% (Tab. 4, Nr. 1–6). **10** und **11** ergeben mit 12 bzw. 14%ee die höchsten ee-Werte (Nr. 5, 6). In **10** und **11** sind die induzierenden Asymmetriezentren der Liganden in der Nähe der Koordinationsstellen des Rhodiums fixiert, an denen die Katalyse abläuft. Für Komplex **7** erhält man bei -10°C denselben Enantiomerenüberschuß von 6% wie bei 25°C [6].

Die Kupfer(II)-Katalysatoren werden in-situ aus $\text{Cu}(\text{OAc})_2$ und den optisch aktiven Liganden **13–16**, **18**, **19**, **21**, **23** und **24** dargestellt. Die Umsetzungen erfolgen bei 70°C in 2 ml Toluol innerhalb von 6 Stunden. Die Ergebnisse sind in Tab. 5 aufgeführt. Die chemischen Ausbeuten liegen im mittleren (Nr. 1–3, 5–7) und unteren Bereich (Nr. 4, 8, 9). Bei allen eingesetzten Liganden treten nur geringe optische Induktionen auf. Mit **19** erreichen sie 8%ee (Nr. 6).

Experimenteller Teil

Azibenzil wurde nach einer Literaturvorschrift hergestellt [29]. Azibutan-3-on wurde entsprechend [29], allerdings mit HgO anstelle von Ag_2O [30], synthetisiert. 2-Diazo-3-oxoheptancarbonsäuremethylester wurde durch Alkylierung des Dianions von Methylacetoacetat [31] und anschließende Diazogruppenübertragung [32] erhalten. Die Darstellung der Rhodium(II)-Komplexe **6** [11] und **7** [11] erfolgte in Anlehnung an [33], die von **8** [6] und **9** [6] entsprechend [34]. Die Verbindungen **10–12** wurden wie beschrieben erhalten [35]. Die Liganden **13–17** wurden durch Schiffbasenkondensation aus Salicylaldehyd und dem entsprechenden Amin dargestellt [15, 36]. Die Schiffbasen **18–21** wurden nach Literaturverfahren dargestellt [1]. Die Synthese von **23–25** ist in [20] beschrieben.

3-Oxo-heptancarbonsäuremethylester

Farblose Flüssigkeit (33% d. Th.). $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_3$ (158.2). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, δ , CDCl_3): 0.89 (t, 3 H, CH_2CH_3), 1.22–1.37 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.54–1.37 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.53 (t, 2 H, CH_2CO), 3.45 (s, 2 H, COCH_2CO), 3.72 (s, 3 H, OCH_3 Enolform), 3.73 (s, 3 H, OCH_3), 4.99 (s, 1 H, $=\text{CH}$ Enolform), 12.02 (s, 1 H, OH) ppm.

2-Diazo-3-oxo-heptancarbonsäuremethylester (**26**)

Gelbe Flüssigkeit (68% d. Th.). $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3$ (184.2). Sdp. 50°C (Kugelrohrdestillation, Hochvakuum). $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, δ , CDCl_3): 0.92 (t, 3 H, CH_2CH_3), 1.29–1.44 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.55–1.67 (m, 2 H, $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 2.84 (t, 2 H, CH_2CO), 3.84 (s, 3 H, OCH_3) ppm. IR (Film): 2140 s (νN_2), 1730 s (νCO), 1660 s (νCO) cm^{-1} .

S–H-Insertionen

Für die S–H-Insertion werden in einem thermostatisierbaren Kolben Katalysator und Thiophenol (1.2 ml, 11.5 mmol) in 2.0 ml Lösungsmittel vorgelegt. Anschließend wird Azibutan-3-on mit einer Mikroschlauchpumpe in den Reaktionskolben überführt.

Rhodium(II)-Katalysen: Lösungsmittel Toluol, 5.0 μmol Rhodiumkomplex, 25°C , Reaktionsdauer 2 h.

Kupfer(II)-Katalysen: Lösungsmittel Toluol, 0.10 mmol (10 mg) $\text{Cu}(\text{OAc})_2$, 0.40 mmol Ligand, 60°C , Reaktionsdauer 4 h.

Das Reaktionsprodukt 2-Phenylmercapto-butan-3-on wird durch Kugelrohrdestillation im HV bei 50°C vom Katalysator abgetrennt. Die chemische Ausbeute wird durch Wiegen ermittelt. Die Bestimmung des Enantiomerenüberschusses erfolgt durch HPLC an einer 25 cm langen und 1 cm

dicken Triacetylcellulosesäule. Dazu werden ca. 15 mg 2-Phenylmercapto-butan-3-on in 2 ml EtOH (99%) aufgenommen. Zur Analyse verwendet man 8 µl dieser Lösung. Die Retentionszeiten für die beiden Enantiomeren betragen 46 min und 72 min (Fluß 1 ml/min, Detektion $\lambda = 254$ nm). Die Integration der basisliniengetrennten Peaks erfolgt mit dem Integrator Spectra Physics SP 4000 (Gerätedaten: Pumpe Waters Associates 6000 A, UV-Detektor Perkin Elmer LC 55, Data Interface SP 4020, Plotter SP 4050).

C–H-Insertionen

Für die C–H-Insertion wird der Katalysator in 2 ml Lösungsmittel in einem thermostatisierbaren Kolben vorgelegt. Anschließend wird 2-Diazo-3-oxo-heptancarbonsäuremethylester (1.0 ml, 5.92 mmol) mit einer Mikroschlauchpumpe in den Reaktionskolben überführt.

Rhodium(II)-Katalysen: Lösungsmittel CH₂Cl₂, 5.0 µmol Rhodiumkatalysator, 25°C, Reaktionsdauer 2 h.

Kupfer(II)-Katalysen: Lösungsmittel Toluol, 0.20 mmol (20 mg) Cu(OAc), 0.50 mmol Ligand, 70°C, Reaktionsdauer 6 h.

Nach Abziehen des Lösungsmittels wird das Produkt **27** durch Kugelrohrdestillation im Ölpumpenvakuum bei 120°C vom Katalysator abgetrennt. Zur Decarboxylierung des β -Ketocarbonsäureesters **27** wird mit 10 ml 20%iger HCl versetzt und 3 h auf 100°C erhitzt. Man kühlt ab, schüttelt mit 3 $\times$ 20 ml Ether aus und trocknet über Na₂SO₄. Nach Filtration wird das Lösungsmittel abgezogen und das erhaltene 3-Methylcyclopentanon **28** bei Normaldruck destilliert (Sdp. 143°C).

Die chemischen Ausbeuten werden durch Wiegen von **27** bestimmt. Zur Ermittlung des Enantiomerenüberschusses wird 3-Methylcyclopentanon polarimetrisch bei der Na-D-Linie vermessen. Literaturwert für 3-Methylcyclopentanon [37]: (*R*)-3-Methylcyclopentanon: $[\alpha]_D^{20} = +154.8$ (*c* 0.73, CHCl₃).

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Arbeit sowie Herrn Prof. Dr. A. Mannschreck und Herrn Dr. E. Eibler für die Hilfe bei chromatographischen Trennungen.

Literatur

- [1] 57. Mitt.: Brunner H., Wutz K. (im Druck) N. J. Chem.
- [2] Brunner H. (1988) Synthesis: 645
- [3] Brunner H. (1988) Top. Stereochem. **18**: 129
- [4] Noyori R. (1989) Chem. Soc. Rev. **18**: 187
- [5] Noyori R., Kitamura M. (1989) Modern Synthetic Methods, Vol. 5. Springer, Berlin Heidelberg New York, S. 115
- [6] Wutz K. (1990) Dissertation. Universität Regensburg
- [7] Yates P. (1952) J. Am. Chem. Soc. **74**: 5376
- [8] Maas G. (1987) Top. Curr. Chem. **137**: 75
- [9] McKervey M. A., Ratananukul P. (1982) Tetrahedron Lett. **23**: 2509
- [10] Dale J. A., Dull D. L., Mosher H. S. (1969) J. Org. Chem. **34**: 2543
- [11] Brunner H., Kluschanzoff H., Wutz K. (1989) Bull. Soc. Chim. Belg. **98**: 62
- [12] Aratani T. (1985) Pure Appl. Chem. **23**: 1839
- [13] Brunner H., Goldbrunner J. (1989) Chem. Ber. **122**: 2005
- [14] Aratani T., Yoneyoshi Y., Nagase T. (1985) Tetrahedron Lett. **26**: 685
- [15] Aratani T., Yoneyoshi Y., Nagase T. (1975) Tetrahedron Lett.: 1707
- [16] Aratani T., Yoneyoshi Y., Nagase T. (1977) Tetrahedron Lett.: 2599
- [17] Frittschi H., Leutenegger U., Paltz A. (1986) Angew. Chem. **98**: 1028; Angew. Chem. Int. Ed. Engl. **25**: 1005

- [18] Fritschi H., Leutenegger U., Pfaltz A. (1988) *Helv. Chim. Acta* **71**: 1553
- [19] Wir danken Herrn Pfaltz für die Überlassung einer Probe von **22**
- [20] Brunner H., Obermann U. (1989) *Chem. Ber.* **122**: 499
- [21] Burke S. D., Grieco P. A. (1979) *Org. Reactions* **26**: 361
- [22] Wenkert E., Davis L. L., Mylari B. L., Solomon M. F., da Silva R. R., Shulman S., Warnet R. J., Ceccherelli P., Curini M., Pellicciari R. (1982) *J. Org. Chem.* **47**: 3242
- [23] Taber D. F., Raman K. (1983) *J. Am. Chem. Soc.* **105**: 5935
- [24] Rosenfeld M. J., Ravi Shankar B. K., Shechter H. (1988) *J. Org. Chem.* **53**: 2699
- [25] Taber D. F., Petty E. H. (1982) *J. Org. Chem.* **47**: 4808
- [26] Taber D. F., Ruckle R. E. (1985) *Tetrahedron Lett.* **26**: 3059
- [27] Ledon H., Linstrumelle G., Julia S. (1973) *Tetrahedron Lett.*: 25
- [28] Taber D. F., Petty E. H., Raman K. (1985) *J. Am. Chem. Soc.* **107**: 196
- [29] *Org. Synth. Coll.*, Vol. III (1967) Wiley, New York, S. 356
- [30] Diels O., Pflaumer K. (1915) *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **48**: 223
- [31] Huckin S. N., Weiler L. (1974) *J. Am. Chem. Soc.* **96**: 1082
- [32] Regitz M. (1966) *Chem. Ber.* **99**: 3128
- [33] Rempel G. A., Legzdins P., Smith H., Wilkinson G. (1972) *Inorg. Synth.* **13**: 90
- [34] Berry M., Garner C. D., Hillier J. H., MacDowell A. A., Clegg W. (1980) *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*: 494
- [35] Doyle M. P., Brandes B., Jarfster M., Pieters R. (in Vorbereitung)
- [36] Kluschanzoff H. (1989) Dissertation. Universität Regensburg
- [37] Eisenbrunn E. J., McElvain S. M. (1955) *J. Am. Chem. Soc.* **77**: 3383

Eingegangen 7. Mai 1990. Angenommen 30. Mai 1990