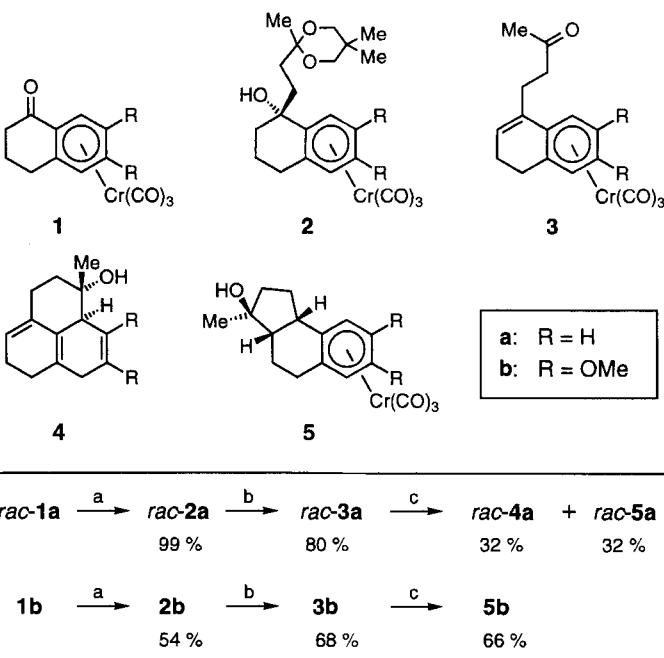


- können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-59069 angefordert werden.
- [15] $[\text{Co}_2(\text{9}^{\text{J}}\text{aneN}_3)_2(\text{OH})_2\{\text{O}_3\text{P}(\text{OCH}_3)\}_2]\text{[ClO}_4\text{]}_2$: $^{31}\text{P-NMR}$: $\delta = 14.97$ ($\text{pH} = 8.0$); $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 2.65$ (12H, m), 3.20 (12H, m), 3.53 (3H, d, $J(\text{P-H}) = 10.2$ Hz).
- [16] Extrapoliert für $\text{pH} = 7$ aus den Daten, die bei $\text{pH} = 11$ erhalten wurden (A. C. Hengge, W. W. Cleland, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 1972).
- [17] P. Hendry, A. M. Sargeson, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 92.
- [18] a) J. Chin, M. Banaszczyk, V. Jubian, X. Zou, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 186; b) J. Chin, *Acc. Chem. Res.* **1991**, *24*, 145.
- [19] J. H. Kim, J. Chin, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 9792.
- [20] P. Hendry, A. M. Sargeson, *Progr. Inorg. Chem.* **1990**, *38*, 201.
- [21] a) M. Cohn, A. Hu, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1978**, *75*, 200; b) G. Lowe, B. S. Sproat, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1978**, 565.
- [22] Diese $^{31}\text{P-NMR}$ -Spektren wurden mit einem Unity-500-FT-Spektrometer aufgenommen.
- [23] H. C. Käler, G. Geier, G. Schwarzenbach, *Helv. Chim. Acta* **1974**, *57*, 802.

$\text{Cr}(\text{CO})_3$ -Derivaten (**1**)^[8] in nur zwei Syntheseschritten zugänglich sind (Schema 2)^[9]. Hierbei wird die Seitenkette in Form eines Organocer-Reagens^[10] eingeführt und die erhaltene Alkohol-Zwischenstufe **2** mit *p*-Toluolsulfinsäure auf Kieselgel^[11] (vollkommen regioselektiv!) dehydratisiert und gleichzeitig deketaliert.



Schema 2. Herstellung und Cyclisierung von Komplexen des Typs 3. a) 2-(2-Bromethyl)-2,5,5-trimethyl-1,3-dioxan, Mg, THF, dann CeCl_3 , THF, 0°C , 1.5 h, dann Zugabe von **1**, 0°C , 45 min.; b) *p*-TosOH/SiO₂, Benzol, 20°C , 2 h; c) 2.5 Äquiv. SmI₂, THF, Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), *t*BuOH, -78°C , 2 h \rightarrow Raumtemperatur, 1 h. Für charakteristische Daten von **4** und **5** siehe Tabelle 1.

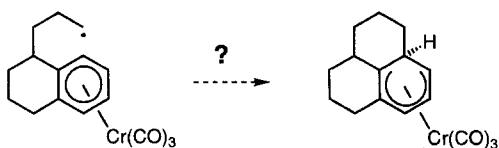
Die Umsetzung des Komplexes **rac-3a** mit 2.5 Äquivalenten Samarium(II)-iodid in THF in Gegenwart von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) als Cosolvans und *tert*-Butylalkohol als Protonenquelle bei -78°C ^[12] lieferte die tricyclischen Verbindungen **rac-4a** und **rac-5a** (jeweils als einheitliche Diastereomere^[13]) sowie etwas wiedergewonnenes Edukt (Schema 2). Unter den gleichen Bedingungen führte das (optisch aktive) dimethoxysubstituierte Substrat **3b** selektiv und in guter Ausbeute zu dem Komplex **5b**, dessen Struktur röntgenkristallographisch ermittelt wurde (Abb. 1)^[14].

Während die Bildung des Hydrophenalen **rac-4a** (formal das Produkt einer alkylierenden Birch-Reduktion^[15]) als Folge ei-

Radikalische Addition an (η^6 -Aren)tricarbonylchrom-Komplexe: diastereoselektive Synthese von Hydrophenalenen und Hydrobenzinden en durch Samarium(II)-iodid-induzierte Cyclisierung**

Hans-Günther Schmalz*, Stephan Siegel und Jan W. Bats

Aren-Cr(CO)₃-Komplexe haben sich in der organischen Synthese vielfach bewährt^[1], und die Chemie dieser Verbindungs-klasse ist seit Jahren Gegenstand intensiver Untersuchungen^[2]. Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über die Verwendung chiraler Tetralin-Cr(CO)₃-Komplexe als Bausteine für die enantioselektive Synthese biologisch relevanter Verbindungen^[3] und in dem Bestreben, das Synthesepotential dieser Substanzklasse weiter auszuloten und zu entwickeln, stellten wir uns die Frage, ob sich radikalische Cyclisierungen^[4] des in Schema 1 gezeigten Typs für die Herstellung von Hydrophenalenen heranziehen lassen^[5]. Wir berichten hier über die erfolgreiche Realisierung derartiger Umsetzungen und damit über die ersten Beispiele von Radikaladditionen an Aren-Cr(CO)₃-Komplexe überhaupt^[6].



Schema 1.

Aufgrund der Oxidationsempfindlichkeit von Cr⁰-Komplexen war es sinnvoll, die Radikale unter reduktiven Bedingungen zu erzeugen, wofür uns die Umwandlung von Ketonen mit Samarium(II)-iodid zu Ketylradikalen^[7] besonders geeignet erschien. Als Substrate wurden zunächst 4-(3-Oxobutyl)-1,2-di-hydronaphthalin-Komplexe vom Typ **3** gewählt, die aus Tetralon-

* Prof. Dr. H.-G. Schmalz, Dipl.-Chem. S. Siegel
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. +30/314-21105

Dr. J. W. Bats
Institut für Organische Chemie der Universität Frankfurt

** Wir danken der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Schering AG für finanzielle Förderung und Herrn Prof. Dr. H. Schumann, Berlin, für die Bereitstellung von Samariummetall.

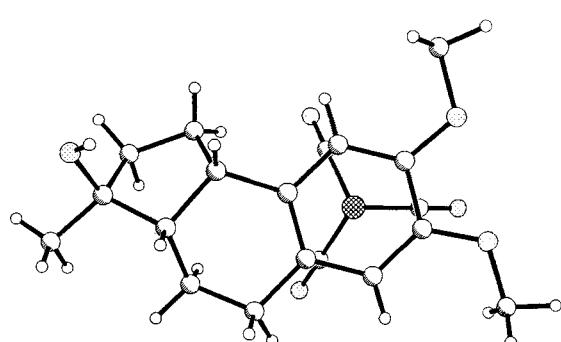
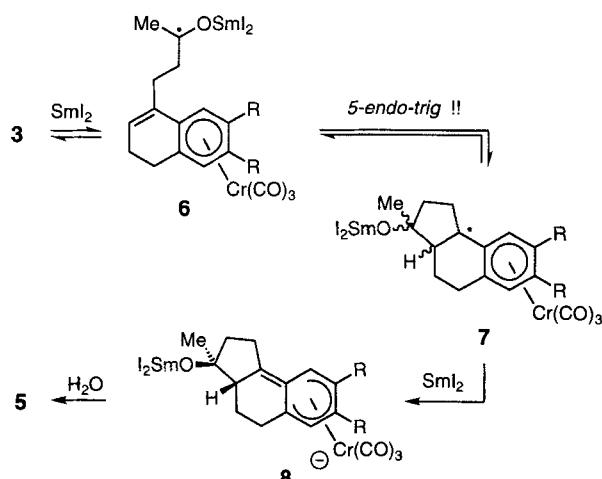


Abb. 1. Struktur von **5b** im Kristall.

nes Angriffes des primär gebildeten, relativ nucleophilen Ketylradikals **6** an den komplexierten Arenring^[16] gemäß Schema 1 interpretiert werden kann (vgl. auch Schema 5), läßt sich das (unerwartete) Entstehen der Hydrobenzindene **rac-5a** und **5b** nur erklären, wenn man eine sehr ungünstige *5-endo-trig*-Cyclisierung^[17, 18] von **6** zum Benzylradikal **7** zugrunde legt (Schema 3). Wir vermuten, daß diese Cyclisierung (wie auch die Bildung des Ketylradikals **6**^[19]) reversibel ist, und daß erst der zweite Elektronentransfer (**7** → **8**) der produktbestimmende Schritt ist.



Schema 3. Zum Mechanismus der Bildung von Hydrobenzinden-Derivaten des Typs 5.

Vor diesem Hintergrund läßt sich die Diastereoselektivität ($\geq 99\% \text{ de}$) der Bildung von **rac-5a** und **5b** so erklären, daß im Cyclisierungsschritt die sperrige (HMPT-solvatisierte) OSmI₂-Gruppe in den freien Raum zeigt (z.B. **6A**), und daß von **7** nur dasjenige Diastereomer (**7A**) mit Samarium(II)-iodid reagiert, bei dem das aufgrund der bevorzugten *cis*-Ringverknüpfung pyramidalisierte Radikal in die vom sperrigen Cr(CO)₃-Fragment abgewandte Richtung weist (Abb. 2). Der resultierende anionische Komplex **8** wird schließlich von der *exo*-Seite protoniert^[20] (\rightarrow **5**). In der Bilanz entstehen drei neue Chiralitätszentren nahezu vollständig diastereoselektiv unter dem Einfluß der chiralen Metallkomplex-Substruktur.

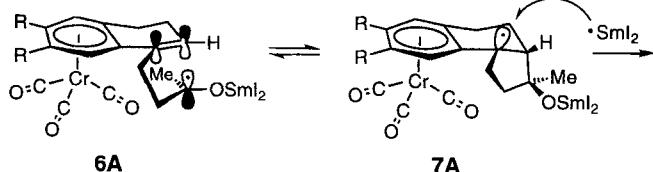
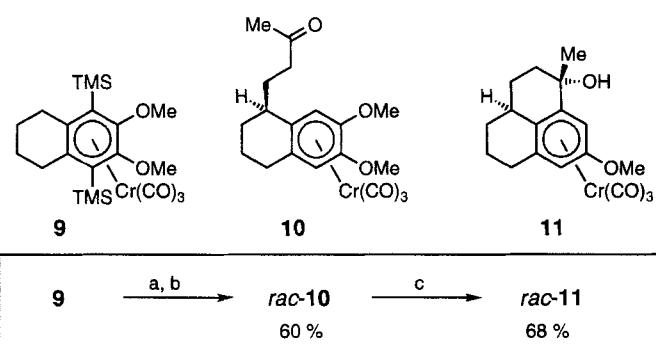


Abb. 2. Zur Diastereoselektivität der Bildung der Hydrobenzidine 5.

Daß im Falle des Substrates **3b** nur das Hydrobenzidin **5b** auftritt, d.h. der Angriff des (nucleophilen) Ketylradikals an den Arenring unterdrückt wird, kann als Folge der durch die Methoxygruppen erhöhten Elektronendichte des Arens gewertet werden. Dies steht in Einklang mit der Tatsache, daß auch die Cyclisierung des aus **rac-3a** durch Dekomplexierung erhaltenen ungesättigten Ketons überwiegend ein (zwangsläufig racemisches) Hydrobenzidin liefert (56 % isolierte Ausbeute), und zwar dasjenige, das mit dekomplexiertem **rac-5a** identisch ist.

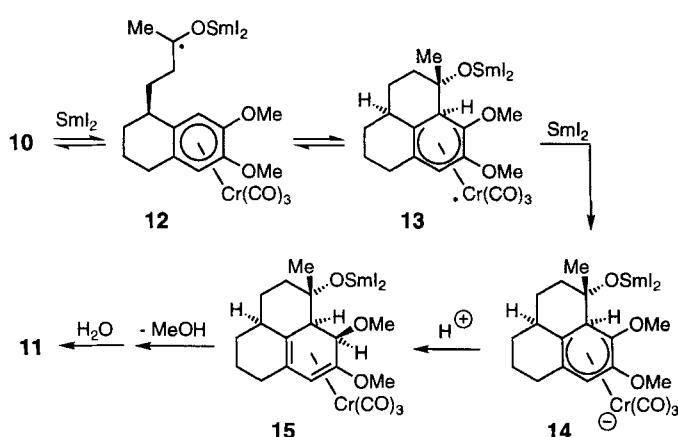
Hier offenbart sich der aktivierende (da elektronenziehende) Einfluß des Cr(CO)₃-Fragmentes bezüglich der Addition von Ketylradikalen an den Arenring. Der entscheidende Vorteil der komplexierten Substrate (vom Typ **3**) liegt jedoch darin, daß sie, im Gegensatz zu den freien Liganden, chiral und enantiomerenrein verfügbar sind, so daß auch die absolute Konfiguration der Cyclisierungsprodukte kontrolliert werden kann.

Die Cyclisierung zum Hydrophenalengerüst wird zur Hauptreaktion, wenn statt eines Dihydronaphthalin-Komplexes (**3**) ein entsprechender Tetralin-Komplex eingesetzt wird (Schema 4). So liefert der aus **9**^[21] durch benzylische Deprotonierung, Michael-Addition und Desilylierung gut zugängliche Komplex **rac-10** unter den bewährten Cyclisierungsbedingungen in guter Ausbeute das Hydrophenalen-Cr(CO)₃-Derivat **rac-11** (Tabelle 1).



Schema 4. Herstellung und Cyclisierung von **rac-10**. a) *n*BuLi, THF, HMPT, 0 °C; dann $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{SiMe}_3)-\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$, dann 2*n* HCl; b) *n*Bu₄NF, THF, H₂O; c) 2.5 Äquiv. SmI₂, THF, HMPT, *t*BuOH, -78 °C, 2 h → Raumtemperatur, 1 h. TMS = SiMe₃.

Die zunächst wiederum überraschende Bildung des demethoxilierten Komplexes **rac-11** erinnert in mancher Hinsicht an eine nucleophile aromatische (*cine*-) Substitution mit Methoxid als Abgangsgruppe^[22]. Mechanistisch läßt sich diese Reaktion wie folgt interpretieren (Schema 5): Im einleitenden Reaktionsschritt wird ein Ketylradikal (**12**) erzeugt, das von der dem Cr(CO)₃-Fragment abgewandten Seite und das Aren addiert (\rightarrow **13**). Die Übertragung eines weiteren Elektrons durch Samarium(II)-iodid führt dann zu einem anionischen η^5 -Komplex (**14**), der nach primärer Protonierung am Chrom^[23] die *endo*-protonierte η^4 -Zwischenstufe **15** liefert, aus der sich leicht durch



Schema 5. Zum Mechanismus der Bildung von **rac-11** aus **rac-10** (nur eine Enantiomerenreihe dargestellt).

Tabelle 1. Charakteristische Daten der Verbindungen **rac-4a**, **rac-5a**, **5b** und **rac-11**. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃); ¹³C-NMR (67.7 MHz, CDCl₃, zusätzlich DEPT).

rac-4a: IR(KBr): $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3432, 1653, 1448, 1437; ¹ H-NMR: δ = 1.31 (s, 3H), 1.33 – 1.44 (m, 1H), 1.64–1.74 (m, 1H), 1.78–1.93 (m, 3H), 2.13–2.23 (m, 4H), 2.25–2.37 (m, 2H), 2.37–2.51 (m, 1H), 5.58 (Pseudotriplett, 1H, ³ J = 4 Hz), 5.88 (ddd, 1H, ² J = 10 Hz, ³ J = 7 Hz, ³ J = 2 Hz), 6.31 (dd, 1H, ³ J = 10 Hz, ⁴ J = 3.5 Hz); ¹³ C-NMR: δ = 25.35 (CH ₂), 27.38 (CH ₃), 27.44 (CH ₂), 30.39 (CH ₂), 30.84 (CH ₂), 34.28 (CH), 38.72 (CH ₂), 70.04, 124.09 (CH), 125.01 (CH), 126.80 (CH), 130.03, 132.17, 132.45.
rac-5a: Schmp: 136 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3422, 1955, 1868, 1863, 1852, 1627; ¹ H-NMR: δ = 1.36 (s, 3H), 1.35–1.45 (m, 1H), 1.66–1.77 (m, 1H), 1.8–1.9 (m, 3H), 1.9–2.03 (m, 1H), 2.48–2.7 (m, 3H), 3.37 (ddd, 1H, ³ J = 7.5 Hz, ³ J = 10 Hz, ³ J = 8 Hz), 5.06 (d, 1H, ³ J = 6 Hz), 5.12 (Pseudotriplett, 1H, ³ J = 6 Hz), 5.42 (Pseudotriplett, 1H, ³ J = 6 Hz), 5.44 (d, 1H, ³ J = 6 Hz); ¹³ C-NMR: δ = 22.3 (CH ₂), 24.5 (CH ₃), 29.3 (CH ₂), 35.6 (CH ₂), 37.9 (CH), 38.4 (CH ₂), 50.2 (CH), 82.5, 88.7 (CH), 89.5 (CH), 95.0 (CH), 96.1 (CH), 113.2, 115.6, 212.2.
5b: Schmp.: 160–162 °C; $[\alpha]_D^{20} = -91.3$ (<i>c</i> = 0.115 in CHCl ₃); IR (CCl ₄): $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3612, 1958, 1883, 1493; ¹ H-NMR: δ = 1.34 (s, 3H), 1.65–1.74 (m, 2H), 1.76–1.87 (m, 2H), 1.87–2.0 (m, 2H), 2.45–2.62 (m, 3H), 2.29 (Pseudoquartett, 1H), 3.77 (s, 3H), 3.81 (s, 3H), 5.03 (s, 1H), 5.4 (s, 1H); ¹³ C-NMR: δ = 22.5 (CH ₂), 24.5 (CH ₃), 29.0 (CH ₂), 35.0 (CH ₂), 37.6 (CH), 38.4 (CH ₂), 50.3 (CH), 56.3 (CH ₃), 58.3 (CH ₃), 74.7 (CH), 82.4 (CH), 82.5, 107.1, 108.1, 129.1, 134.7, 234.1.
rac-11: Schmp. 128 °C; IR (CCl ₄): $\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹] = 3592, 1959, 1893, 1866, 1535, 1459; ¹ H-NMR: δ = 1.13–1.28 (m, 1H), 1.33–1.47 (m, 1H), 1.55 (s, 3H), 1.72–1.90 (m, 3H), 1.93–2.13 (m, 3H), 2.14 (s, OH), 2.52 (Pseudotriplett, 1H, ³ J = 12 Hz), 2.8–2.9 (m, 2H), 3.68 (s, 3H), 4.99 (d, 1H, ⁴ J = 1 Hz), 5.38 (d, 1H, ⁴ J = 1 Hz), ¹³ C-NMR: δ = 22.0 (CH ₂), 28.8 (CH ₂), 29.3 (CH ₂), 29.8 (CH ₂), 32.6 (CH ₃), 37.0 (CH), 39.0 (CH ₂), 55.5 (CH ₃), 71.2, 74.7 (CH), 78.5 (CH), 100.9, 111.1, 121.6, 142.3, 234.3.

Eliminierung von Methanol die stabile η^6 -Aren-Cr(CO)₃-Substruktur rekonstituieren kann.

Wir haben gezeigt, daß sich Radikaladditionen an Aren-Cr(CO)₃-Komplexe in präparativ attraktiver und mechanistisch nachvollziehbarer Weise zur regio- und stereoselektiven Herstellung interessanter Produkte heranziehen lassen. Die gefundenen *5-endo-trig*-Cyclisierungen von Ketylradikalen des Typs **6** werfen natürlich die Frage auf, ob sich analoge Reaktionen (entgegen allen Vorurteilen) möglicherweise auch in anderen Fällen realisieren lassen.

Eingegangen am 7. Juli 1995 [Z 8190]

Stichworte: Arenkomplexe · Chromverbindungen · Cyclisierungen · Ketylradikale · Samariumverbindungen

- [1] a) L. S. Hegedus, *Organische Synthese mit Übergangsmetallen*, VCH, Weinheim, 1995, Kap. 10; b) M. Uemura in *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: L. S. Liebeskind), JAI Press, London, 1991, S. 195; c) V. N. Kalinin, *Russ. Chem. Rev.* 1987, 56, 682.
- [2] Ausgewählte neuere Arbeiten: a) S. G. Davies, O. M. L. R. Furtado, D. Hepworth, T. Loveridge, *Synlett* 1995, 69; b) E. P. Kündig, A. Ripa, R. Liu, G. Bernardinelli, *J. Org. Chem.* 1994, 59, 4773; c) M. Uemura, M.; K. Kamikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1994, 2697; d) J. P. Djukic, F. Rose-Munch, E. Rose, F. Simon, Y. Dromzee, *Organometallics* 1995, 14, 2027.
- [3] a) H.-G. Schmalz, J. Hollander, M. Arnold, G. Dürner, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 6259; b) H.-G. Schmalz, M. Arnold, J. Hollander, J. W. Bats, *Angew. Chem.* 1994, 106, 77; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 109; c) H.-G. Schmalz, A. Schwarz, G. Dürner, *Tetrahedron Lett.* 1994, 35, 6861; d) H.-G. Schmalz, A. Majdalani, T. Geller, J. Hollander, J. W. Bats, *ibid.* 1995, 36, 4777; e) H.-G. Schmalz, K. Schellhaas, *ibid.* 1995, 36, 5515.
- [4] a) B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon-Bonds*, Pergamon, Oxford, 1986, zit. Lit.; b) D. P. Curran in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg. B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, 1991, S. 779, zit. Lit.; neuere Arbeiten siehe: c) G. A. Molander, J. A. McKie, *J. Org. Chem.* 1995, 60, 872, zit. Lit.
- [5] Pharmakologisch interessante Hydrophenalene kommen z.B. in Korallen vor: a) J.-I. Tanaka, N. Ogawa, J. Liang, T. Higa, D. G. Gravalos, *Tetrahedron* 1993, 49, 811; b) V. Roussis, Z. Wu, W. Fenical, S. A. Strobel, G. Van Duyne, J. Clardy, *J. Org. Chem.* 1990, 55, 4916.

- [6] Unseres Wissens wurde bislang lediglich die Kinetik der Addition von Radikalen an die Doppelbindung von Styrol-Cr(CO)₃ untersucht (B. Giese, persönliche Mitteilung).
- [7] Übersichten: a) H. B. Kagan, *New. J. Chem.* 1990, 14, 453; b) G. A. Molander, *Chem. Rev.* 1992, 92, 26.
- [8] Tetralon-Komplexe des Typs **2** sind durch diastereoselektive Komplexierung der vorübergehend chiral modifizierten Liganden bequem in optischer aktiver Form verfügbar: H.-G. Schmalz, B. Millies, J. W. Bats, G. Dürner, *Angew. Chem.* 1992, 104, 640; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1992, 31, 631.
- [9] Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch charakterisiert (siehe auch Tabelle 1) und ergaben korrekte Elementaranalysen.
- [10] a) T. Imamoto, N. Takiyama, K. Nakamura, *Tetrahedron Lett.* 1985, 26, 4763; b) T. Imamoto, *Pure Appl. Chem.* 1990, 62, 747.
- [11] F. D'Onofrio, A. Scettri, *Synthesis* 1985, 1159.
- [12] G. A. Molander, J. A. McKie, *J. Org. Chem.* 1994, 59, 3186.
- [13] Die relative Konfiguration von **rac-4a** und **rac-5a** wurde durch Korrelation der NMR-Daten sowie durch NOE-Messungen zugeordnet.
- [14] Röntgenstrukturanalyse von **5b**: Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, Cu-K_α-Strahlung, $2\theta_{\max} = 120^\circ$; Strukturbestimmung mit Direkten Methoden unter Verwendung von SHELLXS. C₁₉H₂₂CrO₆, orthorhomatisch, Raumgruppe P2₁2₁2, $a = 10.327(3)$, $b = 13.208(4)$, $c = 13.536(4)$ Å, $V = 1846(2)$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.433$ g cm⁻³, $\mu = 54.5$ cm⁻¹, 2740 unabhängige Reflexe, davon 2730 mit $I > 0$ verwendet; $R = 0.030$, $R_w = 0.034$. Die Restelektronendichte variiert zwischen –0.19 und 0.34 e Å⁻³. Die absolute Konfiguration von **5b** wurde durch Verfeinerung des Flack-x-Parameters bestätigt ($x = -0.004(5)$). – Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallography Data Centre, 12 Union Road, CB-Cambridge CB2 1EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [15] Die Birch-artige Reduktion von Benzophenon mit SmI₂ in Gegenwart von Phenol wurde kürzlich beschrieben: a) Z. Hou, T. Yoshimura, Y. Wakatsuki *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 11169; zur Herstellung von Cyclohexadienen durch (elektro-chemische) reduktive Alkylierung von Arenen siehe: b) T. Shono, N. Kise, T. Suzumoto, T. Morimoto, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 4676.
- [16] Zur Addition von Nucleophilen an Aren-Cr(CO)₃-Komplexe siehe: M. F. Semmelhack in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, 1991, S. 517, zit. Lit.
- [17] a) J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 734; b) J. E. Baldwin, *ibid.* 1976, 736.
- [18] Die einzigen uns bekannten Beispiele radikalischer *5-endo-trig*-Cyclisierungen: a) T. Sato, N. Nakamura, K. Ikeda, M. Okada, H. Ishibashi, M. Ikeda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1992, 2399; b) H. Ishibashi, N. Nakamura, T. Sato, M. Takeuchi, M. Ikeda, *Tetrahedron Lett.* 1991, 1725; c) zwei kürzlich erschienene Arbeiten: D. L. J. Clive, M. Cantin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 319; T. Sato, N. Chono, H. Ishibashi, M. Ikeda, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1995, 1115.
- [19] E. Hasegawa, D. P. Curran, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 5008.
- [20] S. G. Davies, S. J. Coote, C. L. Goodfellow in *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: L. S. Liebeskind), JAI Press, London, 1991, S. 1; zit. Lit.
- [21] A. Schwarz, Dissertation, Universität Frankfurt am Main, 1994.
- [22] Für nucleophile *tele*- und *cine*-Substitutionen an Cr(CO)₃-komplexierten Arenen gibt es viele Beispiele[16], aber nur wenige, bei denen eine Methoxygruppe als Abgangsgruppe dient. Siehe z.B. Lit. [3b] und Lit. [2d] sowie: a) F. Rose-Munch, O. Bellot, L. Mignon, A. Semra, F. Robert, Y. Jeannin, *J. Organomet. Chem.* 1991, 402, 1; b) H.-G. Schmalz, K. Schellhaas, *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 5511, zit. Lit.
- [23] a) M. F. Semmelhack, H. T. Hall Jr., R. Farina, M. Yoshifuji, G. Clark, T. Bargar, K. Hirotsu, J. Clardy, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, 101, 3535; b) J.-C. Boutonnet, F. Rose-Munch, E. Rose, *Tetrahedron Lett.* 1985, 26, 3989.