

Grignard-Reaktionen

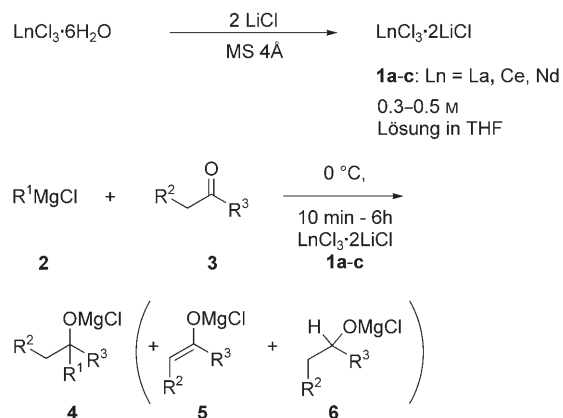
DOI: 10.1002/ange.200502485

Lösliche Lanthanoid-Salze ($\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$) für die verbesserte Addition magnesiumorganischer Reagentien an Carbonylverbindungen**

Arkady Krasovskiy, Felix Kopp und Paul Knochel*

Salze dreiwertiger Lanthanoide wurden in der Vergangenheit häufig verwendet, um Carbonylverbindungen oder Imin-Derivate für die 1,2-Addition metallorganischer Reagentien zu aktivieren.^[1] Die oxophilen Eigenschaften der Lanthanoid-Salze begünstigen die 1,2-Addition gegenüber Konkurrenzreaktionen wie Enolisierung oder Reduktion (durch β -Hydrid-Übertragung).^[2] Die Aktivität des Katalysators hängt dabei maßgeblich von der verwendeten Trocknungsmethode^[3] und insbesondere von seiner Löslichkeit ab.^[4] Nur wenige Lanthanoid-Salze lösen sich in nennenswerten Mengen in organischen Lösungsmitteln.^[5] Wie sich zeigte, hat die Zugabe von LiCl hier einen günstigen Einfluss, der auch schon für die Synthese metallorganischer Komplexe genutzt wurde.^[6]

Wir beschreiben hier die Synthese löslicher Lanthanoid-Halogenide des Typs $\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**1a**), Ce (**1b**), Nd (**1c**)), die leicht in Form von 0.3–0.5 M Lösungen in THF zugänglich sind (Schema 1). Wie sich herausstellte, sind diese Reagentien überlegene Katalysatoren für die Addition einer Vielzahl von Grignard-Verbindungen an sterisch gehinderte oder enolisierbare Ketone. Durch Umsetzen von handelsüblichem $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oder $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mit LiCl (2 Äquiv.) in Wasser wurde eine gelartige Aufschlämmung erhalten, die vier Stunden bei 25 °C im Hochvakuum (0.01 mmHg) gerührt wurde. Das dabei erhaltene weiße Pulver wurde unter schrittweiser Temperaturerhöhung (20 °C/4 h bis 160 °C) 28 Stunden lang gerührt. Der verbleibende Feststoff wurde in THF gelöst und einen weiteren Tag in Gegenwart von Molsieb (4 Å) gerührt. Nach Filtration erhielt man transparente, ca. 0.33 M $\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ -Lösungen (**1a–c**), die bei 25 °C unter Argon unbegrenzt aufbewahrt werden können. Der Gehalt verbliebener protischer Verunreinigungen betrug weniger als 5 %, wie durch Titration nachgewiesen wurde.^[7] Lösungen von $\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ begünstigen die Addition von Grignard-Reagentien (**2**) an sterisch



Schema 1. Synthese löslicher Lanthanoid-Salze (**1**) und Produkte der Reaktion magnesiumorganischer Reagentien (**2**) mit Ketonen (**3**).

gehinderte und enolisierbare Ketone verschiedenster Art (**3**), wodurch tertiäre Alkohole des Typs **4** erhalten werden. Die üblichen Nebenprodukte dieser Reaktionen entstehen zum einen durch Enolisierung, die das Magnesiumenolat **5** liefert, sowie durch β -Hydrid-Reduktion, die zum Magnesiumalkoholat **6** führt. Die Zugabe von Lanthanoid-Salzen reduziert diese Nebenreaktionen beträchtlich. So führt die Reaktion des sekundären Alkylmagnesiumchlorids **2a** mit Cyclopentanone (**3a**) in Abwesenheit von Lanthanoid-Salzen zur Enolisierung und Bildung des Aldol-Produktes, und es werden nur 3–5 % des Additionsproduktes erhalten (Nr. 1, Tabelle 1). Durch die Zugabe von CeCl_3 (1.5 Äquiv.) gemäß dem Verfahren nach Imamoto^[2] wird der Alkohol **4a** in 72 % Ausbeute isoliert, während unter Verwendung der Methode von Dimitrov^[3] (CeCl_3 , 1 Äquiv.) 80 % Ausbeute erreicht werden können. Durch Zugabe von $\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$) in THF (1 Äquiv.) zu Cyclopentanone (**3a**) und einstündiges Rühren der resultierenden Mischung konnten wir nach Addition von *i*PrMgCl (**2a**) bei 0 °C (10 min) den Alkohol **4a** in 92–94 % Ausbeute an isoliertem Produkt erhalten. Das gleiche Reaktivitätsmuster wird für Cyclohexanon (**3b**) beobachtet. Die Addition von *i*PrMgCl an dieses Keton verläuft in Gegenwart von $\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}$) ebenfalls quantitativ und in besserer Ausbeute als unter Verwendung der Methoden nach Imamoto^[2] (80 %) oder Dimitrov^[3] (93 %; Nr. 2).

Die Reaktion von α -Tetralon (**3c**) mit *i*PrMgCl (**2a**) verläuft ebenso quantitativ und liefert den Alkohol **4c** in 95 % Ausbeute an isoliertem Produkt. In Abwesenheit des Lanthanoid-Salzes können nur 30 % Ausbeute erreicht werden, wohingegen die Methode nach Imamoto das Produkt **3c** in 73 % Ausbeute liefert (Nr. 3). Leicht enolisierbare Ketone wie Diphenylacetone (**3d**) reagieren mit dem sterisch gehinderten Grignard-Reagens *i*PrMgCl (**2a**) nur unter Bildung des entsprechenden Magnesiumenolates (nur 3 % des Additionsproduktes werden gebildet), während in Gegenwart von $\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ der tertiäre Alkohol **4d** in Ausbeuten von 95–97 % erhalten wird (Nr. 4).

Dieses Verhalten wird auch für weniger reaktive Grignard-Reagentien wie die funktionalisierten Arylmagnesiumchloride **2b–e** beobachtet, die durch Halogen-Magnesium-

[*] Dr. A. Krasovskiy, Dipl.-Chem. F. Kopp, Prof. Dr. P. Knochel
Ludwig-Maximilians-Universität München
Department Chemie
Butenandtstraße 5–13, Haus F, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77680
E-mail: paul.knochel@cup.uni-muenchen.de

[**] Wir danken dem Fonds der Chemischen Industrie und den Merck Research Laboratories (MSD) für finanzielle Unterstützung sowie Chemetall, BASF und Bayer Chemicals für großzügige Chemikalienspenden. $\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Tabelle 1: Vergleich der Reaktionen von Ketonen **2** mit Grignard-Reagentien **1** ohne Additive, in Gegenwart von CeCl_3 oder von $\text{LnCl}_3 \cdot 2 \text{LiCl}$ ($\text{Ln} = \text{La}$, Ce , Nd).


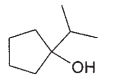

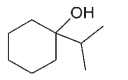

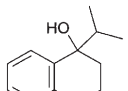
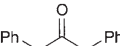
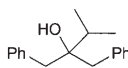
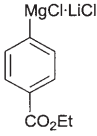
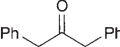
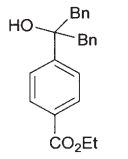
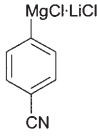
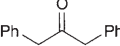
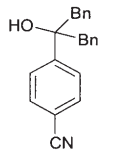
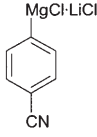

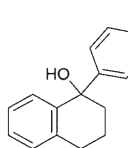
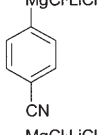

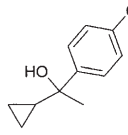
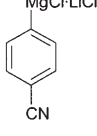

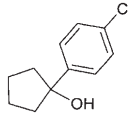
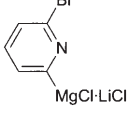
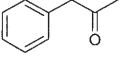
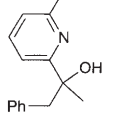
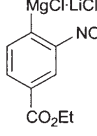

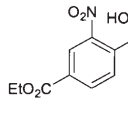
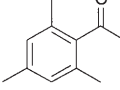
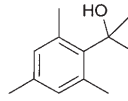
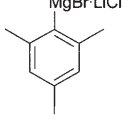

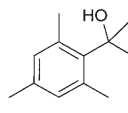

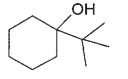
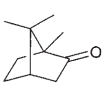
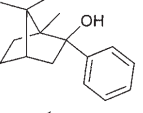
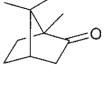
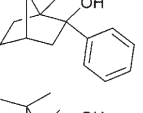
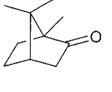
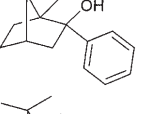
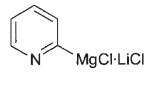
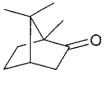
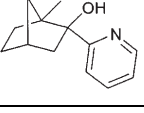
Nr.	Grignard-Reagens 2	Keton 3	Produkt 4	ohne Additive [%] ^[a]	CeCl_3 [%] ^[b]	$\text{LnCl}_3 \cdot 2 \text{LiCl}$ [%]
1	$i\text{PrMgCl}$ 2a	 3a	 4a	3–5	72 (80) ^[c]	92 ^[d] 94 ^[e] 92 ^[f]
2	$i\text{PrMgCl}$ 2a	 3b	 4b	30	80 (93) ^[c]	97 ^[d] 98 ^[e]
3	$i\text{PrMgCl}$ 2a	 3c	 4c	30	73	95 ^[d] 95 ^[e]
4	$i\text{PrMgCl}$ 2a	 3d	 4d	3	—	96 ^[d] 95 ^[e] 97 ^[f]
5	 2b	 3d	 4e	39	11	92 ^[d] 91 ^[e]
6	 2c	 3d	 4f	37	8	86 ^[d] 89 ^[e] 88 ^[f]
7	 2c	 3c	 4g	48	16	87 ^[d]
8	 2c	 3e	 4h	50	—	86 ^[d]
9	 2c	 3a	 4i	27	—	95 ^[d] 94 ^[e]
10	 2d	 3f	 4j	35	—	81 ^[d]
11	 2e	 3g	 4k	0	0	73 ^[d]
12	MeMgCl 2f	 3h	 4l	1	47	61 ^[d] 65 ^[e]
13	 2g	 3i	 4l	22	57	69 ^[d, g] 71 ^[e, g]
14	$t\text{BuMgCl} \cdot \text{LiCl}$ 2h	 3b	 4m	4	—	92 ^[d] 93 ^[e]

Tabelle 1: (Fortsetzung)

Nr.	Grignard-Reagens 2	Keton 3	Produkt 4	ohne Additive [%] ^[a]	CeCl ₃ [%] ^[b]	LnCl ₃ ·2 LiCl [%]
15	PhMgCl 2i			21	–	93 ^[d]
16	PhMgBr·LiCl 2j			–	–	92 ^[d] (65) ^[h]
17	PhMgI·LiCl 2k			–	–	89 ^[d]
18	 2l			17	53	92 ^[d]

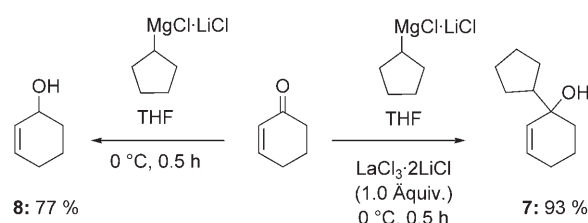
Ausbeute an isoliertem Produkt: [a] aus der direkten Reaktion des Ketons mit dem Grignard-Reagens; [b] in Gegenwart von CeCl₃ (1.5 Äquiv.; nach Imamoto); [c] in Gegenwart von CeCl₃ (1.0 Äquiv.; nach Dimitrov); [d] in Gegenwart von LaCl₃·2 LiCl (1.0 Äquiv.); [e] in Gegenwart von CeCl₃·2 LiCl (1.0 Äquiv.); [f] in Gegenwart von NdCl₃·2 LiCl (1.0 Äquiv.). [g] Das Grignard-Reagens wurde durch Zugabe von LnCl₃·2 LiCl (1.0 Äquiv.) und vierstündiges Rühren bei Raumtemperatur transmetalliert, dann wurde das Keton bei 0 °C zugegeben. [h] Reaktion in Gegenwart von 10 Mol-% LaCl₃·2 LiCl.

Austausch zugänglich sind. Wegen der niedrigeren Reaktivität dieser Reagentien ist die Verwendung von *i*PrMgCl·LiCl für die Austauschreaktion essenziell, um die entsprechenden Arylmagnesiumchloride als Reagentien des reaktiveren Typs ArMgCl·LiCl zu erhalten.^[8] Entsprechend verläuft die Reaktion dieser verhältnismäßig unreaktiven Magnesium-Reagentien mit Ketonen in Abwesenheit von Lanthanoid-Salzen nur in moderaten Ausbeuten, wohingegen in Gegenwart von LnCl₃·2 LiCl ausgezeichnete Ausbeuten erreicht werden (73–95%; Nr. 5–11).

Selbst das Grignard-Reagens **2e** mit einer empfindlichen Nitro-Gruppe reagiert in Gegenwart von LaCl₃·2 LiCl sauber mit dem Keton **3g**, während in Abwesenheit von Lanthanoid-Salzen, ebenso wie unter Verwendung der Methode nach Imamoto, das gewünschte Produkt **4k** nicht erhalten wird. Sterisch stark gehinderte Ketone wie Mesitylmethylketon (**3h**) und sterisch gehinderte Grignard-Reagentien wie Mesitylmagnesiumbromid (**2g**) oder *tert*-Butylmagnesiumchlorid (**2h**) reagieren in moderaten Ausbeuten. Die Durchführung dieser Reaktionen in Gegenwart von LaCl₃·2 LiCl ergibt auch hier eine signifikante Verbesserung (Nr. 12–14).

Des Weiteren ist die Addition von PhMgCl (**2i**) an Campher (**3j**) höchst diastereoselektiv und führt in 93% Ausbeute zum Alkohol **4n** (Nr. 15). Das am Grignard-Reagens befindliche Halogenid-Ion zeigt lediglich geringen Einfluss auf die Addition. So führt auch die Verwendung der durch Insertion aus Brombenzol oder Iodobenzol erhaltenen Magnesium-Reagentien sauber und in guten Ausbeuten (92 und 89%, Nr. 16 und 17) zur Bildung von **4n**. Selbst eine katalytische Menge LaCl₃·2 LiCl erleichtert diese Additionsreaktion, und das gewünschte Produkt kann unter Verwendung von nur 10 Mol-% LaCl₃·2 LiCl immer noch als ein Diastereomer und in 65% Ausbeute an isoliertem Produkt (Nr. 16, Wert in Klammern) erhalten werden.

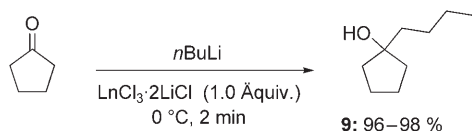
In ähnlicher Weise führt die Addition von 2-Pyridylmagnesiumchlorid (**2l**) an Campher (**3j**) zur Bildung nur eines Isomers des Pyridinisoborneol-Derivates **4o** (92%; Nr. 18). Im Falle α,β -ungesättigter Ketone wie 2-Cyclohexenon läuft die Addition sekundärer Alkylmagnesium-Verbindungen wie Cyclopentylmagnesiumchlorid ausschließlich in Gegenwart von LaCl₃·2 LiCl ab, wobei der tertiäre Allylalkohol **7** in 93% Ausbeute erhalten wird. In Abwesenheit dieses Salzes wird als einziges Produkt der Allylalkohol **8** gebildet, der in 77% Ausbeute isoliert werden kann (Schema 2).



Schema 2. 1,2-Addition eines Grignard-Reagens an 2-Cyclohexenon, katalysiert durch LaCl₃·2 LiCl.

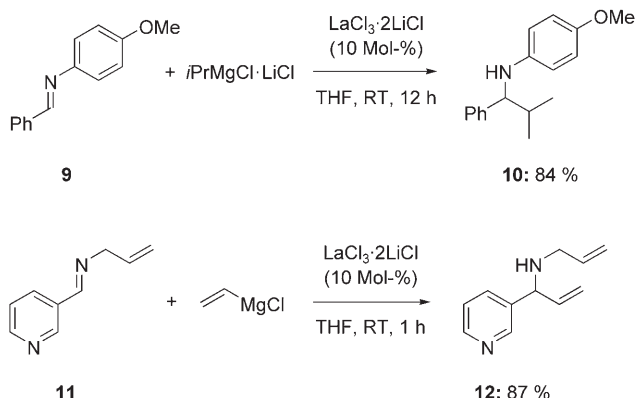
Dreiwertige Lanthanoid-Salze katalysieren auch die Addition von Organolithium-Verbindungen an Ketone. Nahezu quantitative Ausbeuten der gewünschten Alkohole wurden erreicht, während mit anderen Methoden schlechtere Resultate erzielt werden. So führt die Addition von *n*BuLi an Cyclopentanone bei 0 °C in 96–98% Ausbeute zum gewünschten Alkohol **9**, wohingegen nach der Methode von Imamoto niedrige Temperaturen (–78 °C) sowie längere Reaktionszeiten benötigt werden (Schema 3).

Selbst katalytische Mengen LnCl₃·2 LiCl (10 Mol-%) reichen aus, um die Addition von Grignard-Reagentien an nicht



Schema 3. Addition von *n*BuLi an Cyclopentanon, katalysiert durch $\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$. Methode nach Imamoto: -78°C , 3 h, 77%.

aktivierte Imine wie **9** zu bewirken. Ohne Katalysator wird das Amin **10** in 15 % Ausbeute isoliert, mit $\text{LaCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ (10 Mol-%) dagegen in 84 % Ausbeute. Entsprechend liefert die Addition von Vinylmagnesiumchlorid an das Imin **11** das Bis(allyl)amin **12** in 87 % Ausbeute (Schema 4).^[9]



Schema 4. $\text{LaCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ -katalysierte Addition von Grignard-Reagentien an Imine.

Wir haben hier gezeigt, dass $\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Nd}$)^[10] einfach als Lösungen in THF zugänglich sind. Sie sind überlegene Katalysatoren für die Addition unterschiedlicher metallorganischer Reagentien an Ketone. Ebenso katalysieren sie effizient die Addition von Magnesium-organischen Verbindungen an Imine. Weitere Anwendungen dieser löslichen Lanthanoid-Salze werden derzeit untersucht.

Experimentelles

Typische Arbeitsvorschrift (Synthese von $\text{LaCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ in THF): In einem 500-mL-Schlenk-Kolben wurde kommerziell erhältlich $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.10 mol, 35.3 g) mit LiCl (0.20 mol, 8.40 g) gemischt, und unter starkem Rühren wurde langsam Wasser (100 mL) zugegeben. Die erhaltene Aufschlämmung wurde 4 h im Hochvakuum (0.01 mm Hg) bei Raumtemperatur gerührt. Das Rühren wurde dann 4 h bei 40°C , 4 h bei 60°C , 4 h bei 80°C , 4 h bei 100°C , 4 h bei 120°C , 4 h bei 140°C und zuletzt 4 h bei 160°C fortgesetzt. Das langsame Erhöhen der Temperatur und hocheffizientes Rühren sind dabei essenziell. Man ließ den so erhaltenen Feststoff auf Raumtemperatur abkühlen, und es wurde absolutes THF zugegeben, bis ein Gesamtvolumen von 300 mL erreicht war. Hierauf wurde Molsieb (50 g; 4 Å) zugesetzt und die Mischung einen Tag lang bei Raumtemperatur stark gerührt. Zuletzt wurde alles unlösliche Material (größtenteils zerstößenes Molsieb) über ein kombiniertes Filtersystem (frisches Molsieb/Filterpapier) unter Argon abfiltriert. Auf diesem Wege wurde eine transparente, farblose Lösung von $\text{LaCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ erhalten, die bis zum Gebrauch unter Argon aufbewahrt wurde.

Typische Arbeitsvorschrift für die $\text{LaCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ -vermittelte Addition von Grignard-Reagentien an Ketone und Imine (Synthese von **4c**; siehe Tabelle 1, Nr. 3): In einem ausgeheizten und mit Argon befüllten 25-mL-Schlenk-Rohr, ausgestattet mit Septum und magnetischem Rührkern, wurde $\text{LaCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ in THF (0.33 M; 6.10 mL, 2.00 mmol, 1.00 Äquiv.) vorgelegt. α -Tetralon (292 mg; 2.00 mmol) wurde zugegeben und die erhaltene Mischung 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Hierauf wurde die Reaktionsmischung auf 0°C gekühlt, *i*PrMgCl (2.10 mL einer 1.00 M Lösung in THF, 2.10 mmol, 1.05 Äquiv.) wurde langsam zutropft und die Reaktionsmischung weiter bei der gleichen Temperatur gerührt. Als vollständiger Umsatz erreicht war (GC-Analyse von Reaktionsaliquots), wurden gesättigte NH_4Cl -Lösung (2 mL) und Wasser (2 mL) zugegeben. Die wässrige Phase wurde mit Diethylether extrahiert (4×10 mL), und die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (Na_2SO_4) und im Vakuum eingedunstet. Nach säulenchromatographischer Reinigung des Rohproduktes (Kieselgel, Pentan/ Et_2O 10:1) wurde **4c** als farbloser, kristalliner Feststoff (361 mg, 1.90 mmol, 95 %, Schmp.: 101°C) erhalten.

Eingegangen am 16. Juli 2005,
veränderte Fassung am 29. September 2005

Stichwörter: 1,2-Additionen · Enole · Grignard-Reaktionen · Imine · Lanthanoide

- [1] a) S. Kobayashi, M. Sugiura, H. W. L. Lam, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 2227; b) S. Kobayashi, K. Manabe, *Acc. Chem. Res.* **2002**, 35, 209.
- [2] a) T. Imamoto, Y. Sugiyura, N. Takiyama, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4233; b) T. Imamoto, N. Takiyama, K. Nakamura, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 4763; c) T. Imamoto, Y. Sugiyura, N. Takiyama, T. Hatojima, Y. Kamiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 4392; d) H. Schumann, M. Glanz, J. Gottfriedsen, S. Dechert, D. Wolff, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 279.
- [3] V. Dimitrov, K. Koslova, M. Genov, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 6787.
- [4] a) U. Groth, M. Jeske, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 586; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 574; b) U. Groth, M. Jeske, *Synlett* **2001**, 129; c) S. Fischer, U. Groth, M. Jeske, T. Schutz, *Synlett* **2002**, 1922; siehe auch d) W.-D. Z. Li, J.-H. Yang, *Org. Lett.* **2004**, 6, 1849; e) D. Tselikhovsky, D. Gelman, G. A. Molander, J. Blum, *Org. Lett.* **2004**, 6, 1995; f) M. Shenglof, D. Gelman, G. A. Molander, J. Blum, *Tetrahedron Lett.* **2003**, 44, 8593; g) P. Eckenberg, U. Groth, T. Köhler, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 673; h) M. Hatano, T. Matsuma, K. Ishikihara, *Org. Lett.* **2005**, 7, 573; i) S. Fukuzawa, T. Fujinami, S. Yamauchi, S. Sakai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1986**, 1929; j) F. T. Edelmann, D. M. M. Freckmann, H. Schumann, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1851.
- [5] Y. Y. Novikov, P. Sampson, *Org. Lett.* **2003**, 5, 2263.
- [6] a) K. Rossmann, *Monatsh. Chem.* **1979**, 110, 109; b) J. Zhongsheng, H. Ninghai, L. Yi, X. Xiaolong, L. Guozhi *Inorg. Chim. Acta* **1988**, 142, 333; c) Q. Shen, W. Chen, Y. Jin, C. Shan, *Pure Appl. Chem.* **1988**, 60, 1251; d) C. P. Groen, A. Oskam, A. Kovacs, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 6001; e) H. J. Heeres, A. Meetsma, J. H. Teuben, R. D. Rogers, *Organometallics* **1989**, 8, 2637; f) J. Guan, S. Jin, Y. Lin, Q. Shen, *Organometallics* **1992**, 11, 2483.
- [7] Der Gehalt wurde durch Titration mit *n*BuLi unter Verwendung von *ortho*-Phenanthrolin als Indikator bestimmt, analog der Methode zur Konzentrationsbestimmung für Li- und Mg-organische Reagentien nach Paquette: H.-S. Lin, L. Paquette, *Synth. Commun.* **1994**, 24, 2503.
- [8] A. Krasovskiy, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 3396; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 3333. Das Reagens *i*PrMgCl·LiCl kann als Lösung in THF von Chemetall bezogen werden.

- [9] Auch von aliphatischen Aldehyden abgeleitete Imine können verwendet werden, jedoch benötigt man hier für einen vollständigen Umsatz äquimolare Mengen $\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$. Für die Addition von Grignard-Reagentien an Imine α,β -ungesättigter Aldehyde sind mindestens 0.3 Äquivalente $\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ erforderlich.
- [10] Entsprechend wurden zusätzlich $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{PrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{DyCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ für die Herstellung von Lösungen des Typs $\text{LnCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ verwendet. Während sich $\text{PrCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ ähnlich wie die La-, Ce- oder Nd-Derivate (**1a–c**) verhält, sind $\text{ErCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$, $\text{YCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ und $\text{DyCl}_3 \cdot 2\text{LiCl}$ katalytisch weniger aktiv und liefern durchschnittliche Ergebnisse bei Additionsreaktionen.