

Neue Reagenzien, XXI¹⁾

Stereospezifische Carbonylolefinierung wahlweise zum *E*- oder *Z*-Olefin durch Reagenzien mit Stannyl- oder Plumbyl-Abgangsgruppe

Thomas Kauffmann *, Reinhard Kriegesmann und Angelika Hamsen

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

Eingegangen am 6. Oktober 1981

Benzaldehyd kann mit (Phenylthio)(triphenylstannyl)methylolithium (**2b**) wahlweise in (*E*)- β -(Phenylthio)styrol (**5a**; 83%) oder dessen *Z*-Isomeres **5b** (84%) übergeführt werden. (Phenylthio)(triphenylplumbyl)methylolithium (**3b**) liefert unter analogen Bedingungen entweder praktisch reines **5a** oder eine 2:1-Mischung von **5b** und **5a**.

New Reagents, XXI¹⁾

Stereospecific Carbonyl Olefination Alternatively towards *E*- or *Z*-Olefine by Reagents with a Stannyl or Plumbyl Leaving Group

With (phenylthio)(triphenylstannyl)methylolithium (**2b**) benzaldehyde can be transformed alternatively into (*E*)- β -(phenylthio)styrene (**5a**; 83%) or in its *Z*-isomer **5b** (84%). (Phenylthio)(triphenylplumbyl)methylolithium (**3b**) affords under analogous conditions either practically pure **5a** or a 2:1-mixture of **5b** and **5a**.

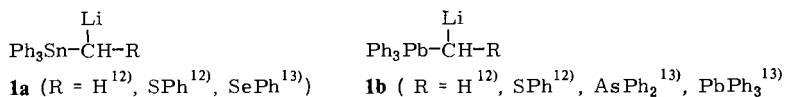
Wegen der großen Bedeutung der Carbonylolefinierung in der organischen Synthese sind stereospezifische oder -selektive Olefinsynthesen dieser Art von großem Interesse. Es gibt zwei grundsätzlich verschiedene Methoden:

α) „Ohne Zwischenprodukt-Isolierung“: Hierzu zählt die sterische Beeinflussung der Wittig-Reaktion durch verschiedene Maßnahmen (z. B. salzfreies Arbeiten), mit denen in günstigen Fällen hohe *E*- oder *Z*-Selektivität erzielt wird²⁾.

β) „Mit Zwischenprodukt-Isolierung“: Sind die bei Carbonylolefinierungen auftretenden alkoholischen Zwischenprodukte isolierbar, kann eine Auftrennung in zwei Diastereomere möglich sein, so daß diese getrennt zum Olefin abgebaut werden können. Bei Wittig-ähnlichen Reaktionen^{3,4)} ist die Olefin-Bildung nur als thermische *syn*-Eliminierung, bei Carbonylolefinierungen mit Selenreagenzien⁵⁾ nur als *anti*-Eliminierung (Zusatz von SOCl_2 + Amin) möglich. Es wird daher jeweils nur ein Teil der Carbonylverbindung in das gewünschte Olefin übergeführt. Vorteilhafter ist im Prinzip die Peterson-Carbonylolefinierung⁶⁾: Da sich (β -Hydroxyalkyl)trimethylsilane wahlweise durch *syn*- (Einwirkung von KH oder NaH) oder *anti*-Eliminierung (Säureeinwirkung) zu Olefinen abbauen lassen⁷⁾, kann ein Aldehyd oder ein unsymmetrisches Keton wahlweise in ein *E*- oder *Z*-Olefin verwandelt werden, sofern es gelingt, die in der ersten Phase der Carbonylolefinierung als Lithium- oder Magnesiumalkoholate entstehenden diastereomeren (β -Hydroxyalkyl)trimethylsilane getrennt zu isolieren⁷⁾.

Diese Möglichkeit ist allerdings stark eingeschränkt, da bei den häufig angewandten Peterson-Reagenzien mit elektronenanziehendem Rest am carbanionischen Zentrum die alkoholischen Zwischenprodukte infolge Instabilität der entsprechenden Anionen nicht oder nur in geringer Ausbeute isolierbar sind. Nach unseren Erfahrungen gilt dies auch, wenn das Peterson-Reagenz statt Lithium- Magnesiumhalogenid enthält.

Wir fanden, daß bei Carbonylolefinierungen^{8,9} mit Stannyl- bzw. Plumblylreagenzien des Typs **1a** und **b** die alkoholischen Zwischenprodukte [(β -Hydroxyethyl)triphenylstannane und -plumbane] in der Regel isolier- und trennbar sind, auch wenn der Rest R elektronenanziehend wirkt^{10,11}.

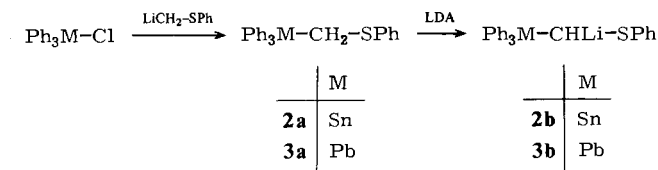


In dem näher untersuchten Fall einer Carbonylolefinierung mit einem Stannylreagenz, über den in der vorliegenden Arbeit berichtet wird, konnte an den isolierten alkoholischen Zwischenprodukten die Olefinbildung je nach Wunsch durch *syn*- oder *anti*-Eliminierung erreicht werden. Läßt sich, wie anzunehmen, dieser wahlweise Abbau bei Anwendung von Reagenzien des Typs **1a** ziemlich allgemein realisieren, eröffnet sich hier eine im Vergleich zur Peterson-Carbonylolefinierung weit breiter anwendbares Verfahren¹⁴ zur stereospezifischen Carbonylolefinierung wahlweise zum *E*- oder *Z*-Olefin.

A) Reagenz mit Stannyl-Abgangsgruppe

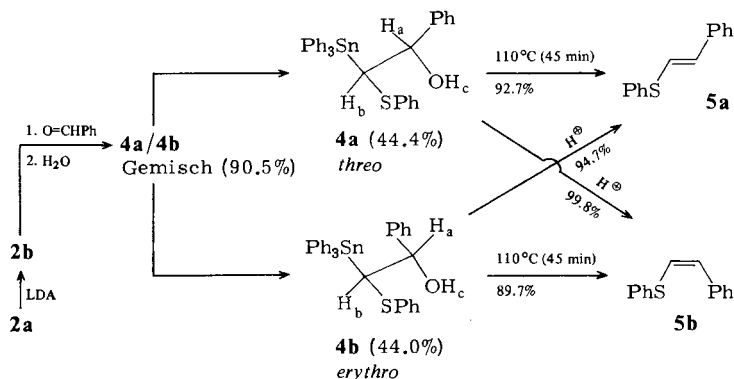
Die aus (Phenylthio)methylolithium und Triphenylstannylchlorid erhältliche, literaturbekannte¹⁵ Stannylverbindung **2a** reagierte mit überschüssigem Lithiumdiisopropylamid (LDA) quantitativ zum Reagenz **2b**. Dessen Umsetzung mit Benzaldehyd und anschließend mit Wasser führte zu den Diastereomeren **4a** und **b**, die durch Hochleistungsflüssigkeitschromatographie (HPLC) getrennt wurden (Ausbeuten: Schema 1).

Davis und *Gray*¹⁶ hatten (β -Hydroxyalkyl)triphenylstannane und -plumbane durch nucleophile Ringöffnung von Epoxiden synthetisiert und gezeigt, daß sie durch Perchlorsäure stereospezifisch unter *anti*-Eliminierung in Olefine übergeführt werden¹⁶. Die von uns durchgeführte Anwendung dieser Säurespaltung auf die getrennten Diastereomeren **4a** und **b** erfolgte praktisch quantitativ und erlaubte aufgrund der Konfiguration der daraus erhaltenen Olefine **5a** und **b** die Konfiguration dieser Hydroxyverbindungen festzulegen (Schema 1).



Wir fanden außerdem, daß Erhitzen der Diastereomeren **4a** und **b** in Toluol auf 110°C ebenfalls isomerenfrei die gleichen Olefine ergibt, aber umgekehrt wie bei der sauren Spaltung entstand aus der *threo*-Form **4a** das *E*-Olefin **5a** und aus der *erythro*-Form das *Z*-Olefin **5b**. Es war also jeweils reine *syn*-Eliminierung eingetreten.

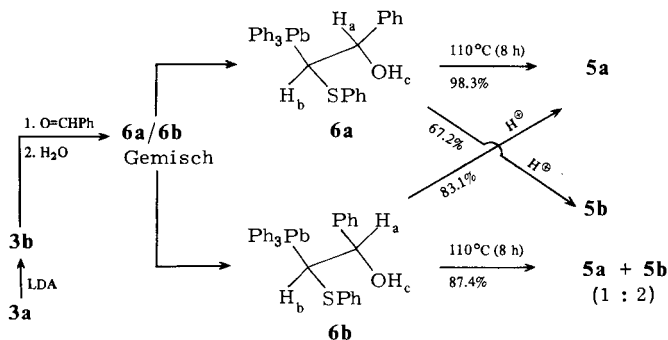
Schema 1. (Alle Operationen optimiert, Ausbeute an **4a** und **b** auf **2a** bezogen, Ausbeute an Olefin auf **4a** bzw. **4b** bezogen)



B) Reagenz mit Plumbyl-Abgangsgruppe

Entsprechende Olefinierungen von Benzaldehyd wurden mit dem Plumbylreagenz **3b** erreicht, das analog zur Synthese von **2b** über das noch nicht beschriebene Triphenyl(phenylthiomethyl)plumban (**3a**) zugänglich war (Schema 2). In diesem Fall wurde darauf verzichtet, die Synthese des Lithiumreagenzes, dessen Addition an Benzaldehyd sowie die Trennung der diastereomeren Zwischenprodukte zu optimieren.

Schema 2. (Synthese und Trennung der Diastereomeren **6a** und **b** nicht optimiert; Bezug der Ausbeuteangaben analog wie bei Schema 1)



Bei der thermischen Spaltung der als Zwischenprodukt auftretenden *erythro*-Verbindung **6b** fiel im Unterschied zur entsprechenden Reaktion des Sn-Analogen **4b** statt reinem *Z*-Olefin (**5b**) ein 2 : 1-Gemisch von *Z*- und *E*-Olefin an. Da für die vollständige Zersetzung des *erythro*-Plumbylalkohols **6b** 8 h auf 110°C (in Toluol) erhitzt werden muß, während das Sn-Analoge bei gleicher Temperatur schon nach 45 min gänzlich zerfallen ist, und da sich das *Z*-Olefin **5b** im Blindversuch in 24 h bei 110°C zu 20% in das *E*-Olefin umlagerte, ist die Gemisch-Bildung teilweise – aber nicht gänzlich – auf sekundäre Isomerisierung von **5b** zurückzuführen.

Aufgrund dieser Befunde ist anzunehmen, daß sich für stereospezifische Synthesen von *Z*-Olefinen aus Carbonylverbindungen Stannyltreagenzien **1a** besser eignen als die Pb-Analogen **1b**.

Wir danken für die Unterstützung dieser Arbeit durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie*.

Experimenteller Teil

Schmelzpunkte: korrigiert. – Alle Arbeiten mit Organolithiumverbindungen wurden unter N₂ in trockenen N₂-gesättigten Lösungsmitteln in der beschriebenen Apparatur¹⁷⁾ durchgeführt. *n*-Butyllithium wurde als *n*-Hexanlösung (≈ 2 M) eingesetzt. – ¹H-NMR: Varian HA 100, Bruker WH 90 (innerer Standard TMS, δ = 0.00 ppm). – MS: Varian MAT CH-7 bei 70 eV. – Abkürzungen: HMPT = Hexamethylphosphorsäuretriamid, LDA = Lithiumdiisopropylamid. – Siedebereiche: Benzin 60–90 °C, Petrolether 30–60 °C.

1. Synthese der Ausgangsverbindungen

1.1. *Triphenyl(phenylthiomethyl)plumban (3a)*¹²⁾: Die Verbindung wurde analog der Vorschrift von Gröbel und Seebach¹⁸⁾ für die Herstellung von (Phenylthio)(trimethylsilyl)methan durch Umsetzung von 0.65 g (5.00 mmol) Phenylthiomethylithium mit 2.29 g (5.00 mmol) Chlortriphenylplumban synthetisiert. Das ölige Rohprodukt kristallisierte beim Schütteln mit Petrolether. Umkristallisieren ergab 2.11 g (75%) farbloses, kristallines **3a** mit Schmp. 94 °C (aus Benzin). – ¹H-NMR (100 MHz; CDCl₃): δ = 3.33 (s; 2H, CH₂), 7.0–7.8 (m; 20H, Aromaten-H). – MS (70 eV): *m/e* = 562 (2%, M⁺), 485 (1), 439 (100), 362 (1), 285 (24), 208 (40), 154 (2), 123 (14), 77 (13).

C₂₅H₂₂PbS (561.7) Ber. C 53.46 H 3.95 Gef. C 53.67 H 4.05

Analog wurde das ohne Angabe des Schmp. beschriebene¹⁵⁾ *Triphenyl(phenylthiomethyl)stannan (2a)* erhalten, aus Benzin, Schmp. 106–107 °C, Ausb. 56%.

1.2. *(Phenylthio)(triphenylstannyl)- (2b) und (Phenylthio)(triphenylplumbyl)methylithium (3b)*^{12,19)}: Zu 0.76 g (1.60 mmol) **2a** in 10 ml THF tropfte man bei –60 °C 3.20 mmol LDA, frisch hergestellt aus 0.45 ml (3.20 mmol) Diisopropylamin und 2.16 ml (3.20 mmol) *n*-BuLi in 5 ml THF. Die klare Lösung wurde jeweils 2 h bei –60 und –10 °C gerührt. Nach Deuterolyse mit 0.5 ml D₂O versetzte man mit 30 ml Wasser, schüttelte zweimal mit je 30 ml Chloroform aus und trocknete die vereinigten organischen Phasen über Na₂SO₄. Nach Abziehen des Lösungsmittels i. Vak. ergab die ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchung einen Deuterierungsgrad (= Lithierungsgrad) von ≈ 100%. Bei der analogen Umsetzung von **3a** mit 2 Moläquivalenten LDA wurde der Lithierungsgrad ebenfalls zu ≈ 100% ermittelt¹⁹⁾.

2. Umsetzung der Lithiumreagenzien **2b** und **3b** mit Benzaldehyd

2.1. *Synthese von threo- (4a) und erythro-1-Phenyl-2-phenylthio-2-(triphenylstannyl)ethanol (4b)*^{12,19)}: Analog 1.2. wurden 2.36 g (5.00 mmol) **2a** in 10 ml THF mit 10.0 mmol LDA in 10 ml THF lithiiert. Anschließend setzte man dem hellgelben Reaktionsgemisch bei –60 °C 1.0 ml HMPT und 1.01 ml (10.0 mmol) Benzaldehyd in 5 ml THF zu. Nach 15 min wurde das farblose Reaktionsgemisch auf Raumtemp. erwärmt und mit Wasser hydrolysiert. Nach Aufarbeitung analog 1.2. wurden aus dem erhaltenen öligen Rohprodukt (3.1 g) säulenchromatographisch (Säule 50 × 3 cm; Al₂O₃; Benzin/Ether 5 : 1) isoliert: 0.10 g (4.2%) Ausgangsverbindung **2a** und 2.62 g (91%, bezogen auf **2a**) Gemisch von **4a** und **b**.

Eine analoge Umsetzung ohne HMPT-Zusatz ergab 2.51 g (86.7%) **4a/b**-Gemisch.

1.44 g des Diastereomeren-Gemisches wurden durch HPLC (LiChrosorb Si 60, 7 μ m; 500 \times 16 mm; Benzin/Ether 5:1; 17.6 ml/min, 32 bar; UV-Detektor [254 nm] oder RI-Detektor) aufgetrennt¹⁹. Es wurden erhalten: 712 mg (44%) *threo*-Produkt **4a** mit Schmp. 115 °C (aus Benzin) und 706 mg (44%) *erythro*-Produkt **4b** mit Schmp. 117 °C (aus Benzin) (Ausbeuten jeweils auf **2a** bezogen).

4a (*threo*): ¹H-NMR (90 MHz; CDCl₃): δ = 2.99 (d, $J_{a,c}$ = 2.93 Hz; 1H, OH), 3.98 (d, $J_{b,c}$ = 3.23 Hz; 1H, CHS), 5.11 (dd, $J_{a,c}$ = 2.93, $J_{b,c}$ = 3.23 Hz; 1H, CHO), 7.0–7.6 (m; 25H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e = 716 (1%), 639 (7), 213 (45), 212 (100), 211 (85), 179 (55), 178 (65), 167 (60), 152 (12), 135 (55), 121 (75), 103 (11), 77 (27).

C₃₂H₂₈OSSn (579.2) Ber. C 66.34 H 4.87 **4a**: Gef. C 66.02 H 4.90

4b: Gef. C 66.38 H 4.97

4b (*erythro*): ¹H-NMR (90 MHz; CDCl₃): δ = 2.97 (d, $J_{a,c}$ = 5.62 Hz; 1H, OH), 3.91 (d, $J_{b,c}$ = 4.69 Hz; 1H, CHS), 5.16 (dd, $J_{b,c}$ = 4.69, $J_{a,c}$ = 5.62 Hz; 1H, CHO), 6.9–7.8 (m; 25H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e = 716 (1%), 639 (11), 351 (5), 213 (21), 212 (100), 211 (29), 179 (18), 178 (25), 167 (24), 135 (18), 134 (18), 121 (28), 110 (11), 102 (10), 91 (26), 77 (40).

2.2. *Synthese von threo- (6a) und erythro-1-Phenyl-2-phenylthio-2-(triphenylplumbyl)ethanol (6b)*¹²: 1.68 g (3.00 mmol) **3a** wurden in 10 ml THF analog 1.2. lithiiert und bei –50 °C mit 0.33 g (3.10 mmol) Benzaldehyd in 2 ml THF und 0.5 ml HMPT versetzt. Nach 20 min wurde auf Raumtemp. erwärmt, mit Wasser hydrolysiert und analog 1.2. aufgearbeitet. Das blaßgelbe Öl wurde säulenchromatographisch aufgetrennt (Säule 50 \times 1 cm; Al₂O₃; Benzin/Ether 4:1). Man erhielt: Vorfraktion: 0.45 g Substanzgemisch, laut DC und ¹H-NMR-Spektrum hauptsächlich unumgesetztes **3a**. 1. Fraktion: 0.27 g (14%, bezogen auf **3a**) **6a** mit Schmp. 100–101 °C (aus Benzin). 2. Fraktion: 0.30 g (15%) **6a** und **b**. 3. Fraktion: 0.32 g (16%, bezogen auf **3a**) **6b** mit Schmp. 98–99 °C (aus Benzin).

6a (*threo*): ¹H-NMR (90 MHz; CDCl₃): δ = 3.09 (d, $J_{a,c}$ = 2.35 Hz; 1H, OH), 4.35 (d, $J_{b,c}$ = 2.93 Hz; 1H, CHS), 5.42 (dd, $J_{a,c}$ = 2.35, $J_{b,c}$ = 2.93 Hz; 1H, CHO), 7.0–8.0 (m; 25H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e = 591 (1%, M⁺ – 77), 573 (2), 515 (40), 439 (100), 285 (80), 213 (78), 212 (87), 211 (53), 178 (67), 167 (67), 154 (73), 153 (67), 152 (64), 135 (50), 134 (46).

C₃₂H₂₈OPbS (667.8) Ber. C 57.55 H 4.23 **6a**: Gef. C 56.94 H 4.21

6b: Gef. C 57.81 H 4.34

6b (*erythro*): ¹H-NMR (90 MHz; CDCl₃): δ = 3.17 (d, $J_{a,c}$ = 4.69 Hz; 1H, OH), 4.28 (d, $J_{b,c}$ = 5.87 Hz; 1H, CHS), 5.22 (dd, $J_{a,c}$ = 4.69, $J_{b,c}$ = 5.87 Hz; 1H, CHO), 7.0–8.0 (m; 25H, Aromaten-H). – MS (70 eV): m/e = 573 (2%), 515 (1), 439 (56), 285 (31), 212 (52), 211 (20), 208 (32), 167 (35), 154 (17), 121 (35), 105 (29), 91 (30), 78 (100), 77 (58).

3. Abbau der Verbindungen **4a**, **b**, **6a** und **b** zu Olefinen¹²

3.1. *Durch Säureeinwirkung*: Die jeweilige (β -Hydroxyalkyl)stannyl- bzw. -plumbyl-Verbindung wurde in 1 ml Methanol mit der doppelten molaren Menge Perchlorsäure (ca. 11.6 M) versetzt. Nach 2 min wurde das Lösungsmittel im Rotationsverdampfer abgezogen. Das resultierende Öl wurde in Petrolether aufgenommen und die Lösung vom Rückstand dekantiert. Der Petrolether wurde abdestilliert. Es blieb jeweils ein öliges, chromatographisch und ¹H-NMR-spektroskopisch einheitliches Olefin zurück, das durch Elementaranalyse und Vergleich des ¹H-NMR-Spektrums mit Literaturdaten²⁰ als (*E*)-(**5a**) bzw. (*Z*)- β -(Phenylthio)styrol (**5b**) identifiziert wurde. Über Ansatz, Ausbeute und Art des jeweils erhaltenen Olefins orientiert Tab. 1.

3.2. *Thermisch*: Die jeweilige (β -Hydroxyalkyl)stannyl- bzw. -plumbyl-Verbindung wurde in 4 ml Toluol unter Rückfluß gekocht (110 °C). Ein DC zeigte die völlige Umsetzung der Stannyl-

verbindungen **4a** und **b** nach 45 min und der Plumbylverbindungen **6a** und **b** nach ca. 8 h. Das nach Abdestillieren des Lösungsmittels verbleibende Öl wurde jeweils über eine kurze Säule (10 × 1 cm; SiO₂; Benzin) gereinigt. Die erhaltenen, chromatographisch und ¹H-NMR-spektroskopisch einheitlichen Produkte wurden wie bei 3.1. als **5a** bzw. **5b** identifiziert (Tab. 2).

Tab. 1. Ansätze und Ausbeuten bei der sauren Spaltung der Reaktionsprodukte
G – CH(SPh)CH(OH)Ph

G	eingesetztes Isomeres	Ansatz [mg (mmol)]	erhaltenes Olefin	Ausb. [mg (%)]
Ph ₃ Sn	4a (<i>threo</i>)	134 (0.23)	5b ^{a)}	49 (100)
Ph ₃ Sn	4b (<i>erythro</i>)	222 (0.38)	5a ^{b)}	77 (95)
Ph ₃ Pb	6a (<i>threo</i>)	89 (0.13)	5b	19 (67)
Ph ₃ Pb	6b (<i>erythro</i>)	159 (0.24)	5a	42 (83)

a) Z-Konfiguration. – b) E-Konfiguration.

Tab. 2. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten bei der thermischen Spaltung der Reaktionsprodukte G – CH(SPh)CH(OH)Ph

G	eingesetztes Isomeres	Ansatz [mg (mmol)]	erhaltenes Olefin	Ausb. [mg (%)]
Ph ₃ Sn	4a (<i>threo</i>)	215 (0.37)	5a ^{a)}	73 (93)
Ph ₃ Sn	4b (<i>erythro</i>)	289 (0.50)	5b ^{b)}	95 (90)
Ph ₃ Pb	6a (<i>threo</i>)	112 (0.17)	5a	35 (98)
Ph ₃ Pb	6b (<i>erythro</i>)	108 (0.16)	5a + 5b (1 : 2)	30 (87)

a) E-Konfiguration. – b) Z-Konfiguration.

- XX. Mittel.: Th. Kauffmann, R. Kriegesmann, B. Altepeter und F. Steinseifer, Chem. Ber. **115**, 1810 (1982), vorstehend.
- L. D. Bergelson und M. M. Schemjakin, Angew. Chem. **76**, 113 (1964); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **3**, 250 (1964); L. D. Bergelson, L. I. Barsukov und M. M. Shemyakin, Tetrahedron **23**, 2709 (1967); M. Schlosser und K. F. Christmann, Angew. Chem. **78**, 115 (1966); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **5**, 126 (1966); Liebigs Ann. Chem. **708**, 1 (1967); Synthesis **1**, 38 (1969); H. J. Bestmann, Pure Appl. Chem. **52**, 771 (1980), und dort zitierte Literatur.
- E. J. Corey und G. T. Kwiatkowski, J. Am. Chem. Soc. **90**, 6816 (1968); E. J. Corey und D. E. Cane, J. Org. Chem. **34**, 3053 (1969).
- E. J. Corey und T. Durst, J. Am. Chem. Soc. **90**, 5548 (1968).
- J. Lucchetti und A. Krief, Tetrahedron Lett. **1978**, 2693.
- D. J. Peterson, J. Org. Chem. **33**, 780 (1968); T. H. Chan, E. Chang und E. Vinokur, Tetrahedron Lett. **1970**, 1137.
- P. E. Hudrlik und D. Peterson, J. Am. Chem. Soc. **97**, 1464 (1965); P. F. Hudrlik, D. Peterson und R. J. Rona, J. Org. Chem. **40**, 2263 (1975). Die Autoren trennten die Zwischenprodukte bei der von ihnen untersuchten Peterson-Carbonylolefinierung nicht, sondern stellten sterisch einheitliche (β-Hydroxyalkyl)trimethylsilane auf unabhängigem Weg dar.
- Th. Kauffmann, R. Kriegesmann und A. Woltermann, Angew. Chem. **89**, 900 (1977); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **16**, 862 (1977).
- Th. Kauffmann, H. Ahlers, R. Joußen, R. Kriegesmann, A. Vahrenhorst und A. Woltermann, Tetrahedron Lett. **1978**, 4399.

- ¹⁰⁾ Ausnahme: *H.-J. Tilhard, H. Ahlers* und *Th. Kauffmann*, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 2803.
- ¹¹⁾ Ob dies auch für Stibanylreagenzien¹⁰⁾ des Typs $\text{Ph}_2\text{SbCHLi}-\text{R}$ mit $\text{R} =$ elektronenanziehender Rest gilt, ist noch ungeklärt.
- ¹²⁾ *R. Kriegesmann*, Dissertation, Univ. Münster 1980.
- ¹³⁾ *A. Rensing*, Diplomarbeit, Univ. Münster 1978; Dissertation, Univ. Münster, voraussichtlich 1982.
- ¹⁴⁾ *Th. Kauffmann*, *Top. Curr. Chem.* **92**, 109 (1980).
- ¹⁵⁾ *J. D. Kennedy, W. McFarlane, G. S. Pyne, P. L. Clarke* und *J. L. Wardell*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1975**, 1234.
- ¹⁶⁾ *D. D. Davis* und *C. E. Gray*, *J. Organomet. Chem.* **18**, P1 (1969); *J. Org. Chem.* **35**, 1303 (1970).
- ¹⁷⁾ *Th. Kauffmann, C. Kosel* und *D. Wolf*, *Chem. Ber.* **95**, 1540 (1962).
- ¹⁸⁾ *B. T. Gröbel* und *D. Seebach*, *Chem. Ber.* **110**, 852 (1977), und zwar S. 859.
- ¹⁹⁾ *A. Hamsen*, Univ. Münster, Versuche 1981; bei entsprechenden Umsetzungen mit nur einem Moläquivalent LDA betrug der Lithiierungsgrad nur ca. 70%.
- ²⁰⁾ *A. A. Oswald, K. Griesbaum, B. E. Hudson jr.* und *J. M. Bregman*, *J. Am. Chem. Soc.* **86**, 2877 (1964).

[351/81]