

Diastereoselektivität bei der Boranatreduktion von α -Triazolylketonen

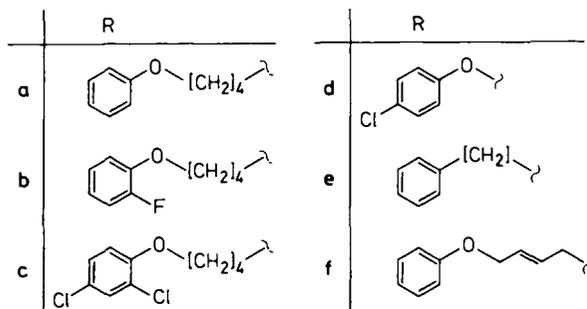
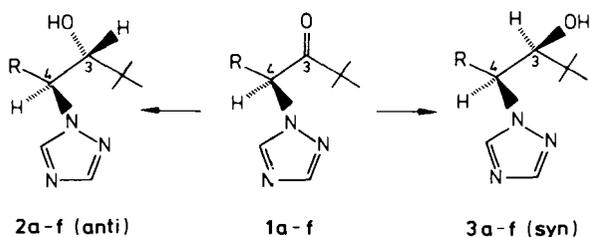
Peter C. Thieme*, Hubert Sauter, Gernot Reißweber

BASF Aktiengesellschaft,
D-6700 Ludwigshafen am Rhein

Eingegangen am 2. Dezember 1987

Der Einfluß von TiCl_4 auf das Diastereomerenverhältnis bei der Boranatreduktion von α -Triazolylketonen **1** wird untersucht. Während ohne TiCl_4 überwiegend das Diastereomere **3** mit *syn*-Anordnung von Triazol- und Hydroxyl-Gruppe gebildet wird, dirigiert TiCl_4 die Reduktion mit hoher Selektivität zum Diastereomeren **2** mit *anti*-Anordnung von Triazol- und Hydroxyl-Gruppe.

Die Fortschritte in der stereoselektiven Synthese – enantioselektiv wie diastereoselektiv – finden in der Wirkstoffforschung eine wichtige Anwendung, denn häufig ist die biologische Wirkung von Pflanzenschutzwirkstoffen oder Pharmaka nur an ein Stereoisomeres gebunden¹⁾. Bei Wirkstoffen mit 2 oder mehr Asymmetriezentren genügt häufig bereits die bevorzugte Bildung eines Diastereomeren, um das Wirkungsoptimum zu erreichen. So ist die fungizide Wirkung bei einer Reihe von α -triazolylsubstituierten Carbinolen an das Diastereomere **2** gebunden, bestehend aus den 2 Enantiomeren mit der Konfiguration *RS* bzw. *SR* an den beiden asymmetrischen C-Atomen 3 und 4²⁾. OH-Gruppe und Triazolyl-Substituent stehen hier *anti* zueinander.



Im weniger aktiven Diastereomeren **3** (*RR* und *SS*) sind OH-Gruppe und Triazolyl-Rest zueinander *syn* orientiert.

Eine Herstellungsmethode für derartige Aminocarbinole besteht in der Reduktion der entsprechenden α -Triazolylketone mit komplexen Hydriden, für die auch eine hohe Diastereoselektivität zu erwarten ist³⁾. Mit Natriumboratanat

Diastereoselectivity in the Boranate Reduction of α -Triazolyl Ketones

The influence of TiCl_4 on the formation of diastereomers during the boranate reduction of α -triazolyl ketones **1** is investigated. Without TiCl_4 the formation of diastereomer **3** with the hydroxy and triazole group *syn* to each other is preferred. However, in the presence of TiCl_4 the diastereomer **2** with *anti* position of hydroxy and triazole group is formed with high selectivity.

in Methanol werden die α -Triazolylketone tatsächlich in hoher Ausbeute und Selektivität bevorzugt zu dem Diastereomeren **3** mit *syn*-Anordnung der Substituenten reduziert^{2,4)}.

Auch die Reduktion mit (Tetraalkylammonium)boranat in Dichlormethan führt ohne Zusatz einer Lewis-Säure überwiegend zum *syn*-Produkt (Versuch 1a, Tab. 1), entsprechend dem Cram-Modell.

Da es sich beim *syn*-Produkt um das biologisch weniger wirksame Carbinol handelt, wurde nach einer einfachen Methode zur bevorzugten Bildung des anderen Diastereomeren gesucht. Eine Möglichkeit besteht in der Reduktion mit Propylmagnesiumbromid (de ca. 40%)⁵⁾, wobei die Chelatbildung am Magnesium für die Stereokontrolle verantwortlich sein dürfte.

Aus Arbeiten von Reetz war bekannt⁶⁾, daß mit Titantetrachlorid hohe Induktionen bei der chelatkontrollierten Addition von Nucleophilen an α - und β -Alkoxyaldehyde erzielbar sind. Um die Reduktion der α -Triazolylketone mit Boranat in Gegenwart von Titantetrachlorid durchführen zu können, war es notwendig, Dichlormethan als Lösungsmittel und Dichlormethan-lösliche (Tetraalkylammonium)boranate als Reduktionsmittel einzusetzen. Unter diesen Bedingungen wurde das biologisch aktive Diastereomere **2** bevorzugt mit hohem Diastereomerenüberschuß (de bis zu 90%) gebildet⁷⁾.

Um hohe *de*-Werte zu erhalten, müssen mindestens äquimolare Mengen Titantetrachlorid, in der Regel 1.2 Mol-äquivalente eingesetzt werden. Weniger günstig liegt das Diastereomerenverhältnis in folgenden Fällen mit

- weniger als molaren Mengen Titantetrachlorid (vgl. Versuch 7)
- Diisopropoxytitandichlorid als Chelatisierungsmittel (Versuch 2)
- Zinkdichlorid als Chelatisierungsmittel (Versuche 3, 13)
- LiAlH_4 als Reduktionsmittel (Versuche 4, 5, 6)
- Aryloxy-Substituenten am C-4 (Versuche 12, 13)
- THF und Diethylether als Lösungsmittelkomponente (Versuche 4–6, 13)

Tab. 1. Hydridreduktion von Triazolylketonen **1** in Gegenwart von TiCl_4 und anderen Lewis-Säuren

Versuch Nr.	Keton	Lewis-Säure (Moläquiv.)	Reduktionsmittel	Ausb. (%)	Diastereomerenverhältnis 2a – f : 3a – f
1	1a	TiCl_4 (1.2)	$n\text{-Bu}_4\text{NBH}_4$	82	95:5
1a	1a	—	$n\text{-Bu}_4\text{NBH}_4$	78	10:90
2	1a	$(i\text{-PropO})_2\text{TiCl}_2$ (1.2)	$n\text{-Bu}_4\text{NBH}_4$	64	90:10
3	1a	ZnCl_2 (1.2)	$n\text{-Bu}_4\text{NBH}_4^{\text{a)}$	59	90:10
4	1a	TiCl_4 (1.2)	$\text{LiAlH}_4^{\text{b)}$	90	75:25
5	1a	—	$\text{LiAlH}_4^{\text{b)}$	83	56:44
6	1a	TiCl_4 (1.2)	$\text{LiAlH}_4^{\text{c)}$	76	87:13
7	1a	TiCl_4 (0.5)	$n\text{-Bu}_4\text{NBH}_4$	32	83:17
8	1f	TiCl_4 (1.0)	Me_4NBH_4	84	95:5
9	1b	TiCl_4 (1.2)	Me_4NBH_4	89	95:5
10	1b	SnCl_4 (1.2)	$n\text{-Bu}_4\text{NBH}_4$	40	92:8
11	1c	TiCl_4 (1.0)	Me_4NBH_4	93	94:6
12	1d	TiCl_4 (1.2)	$n\text{-Bu}_4\text{NBH}_4$	95	70:30
13	1d	ZnCl_2 (1.2)	$n\text{-Bu}_4\text{NBH}_4^{\text{a)}$	95	60:40
14	1e	TiCl_4 (1.2)	$n\text{-Bu}_4\text{NBH}_4$	95	95:5

Lösungsmittel: Dichlormethan, mit Ausnahme von:

^{a)} In $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O} = 40:1$. — ^{b)} In $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{THF} = 3:1$. —
^{c)} In $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{Et}_2\text{O} = 3:1$.

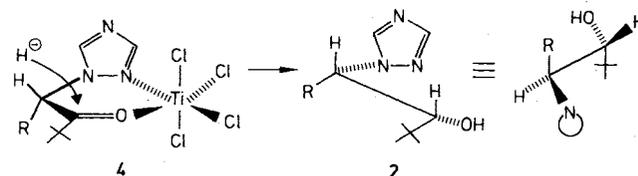
In Gegenwart von SnCl_4 wird die Reduktionsgeschwindigkeit so verlangsamt, daß unter vergleichbaren Bedingungen neben Carbinol bis zu 40% Edukt isoliert werden.

Als Reduktionsmittel hat sich käufliches (Tetramethylammonium)borhydrid bewährt. Das ebenfalls geeignete (Tetra-*n*-butylammonium)borhydrid erschwert die Aufarbeitung, da es sich nur unvollständig (bei der wäßrigen Aufarbeitung) aus der Dichlormethanphase entfernen läßt. Eine Mischung aus NaBH_4 und TiCl_4 in Dichlormethan reagiert nicht mit den Triazolylketonen, auch nicht in Gegenwart von 18-Krone-6.

Diskussion der Ergebnisse

Diese hohe Umkehr der diastereoselektiven Induktion in Gegenwart von TiCl_4 bei der Reduktion von α -Triazolylketonen muß in Zusammenhang mit Ergebnissen gesehen werden, die Maier⁸⁾ an 1,2- und 1,3-Diketonen gefunden hat. Wie im Fall der α -Triazolylketone wird bei der Reduktion von symmetrischen 1,2-Diketonen mit Boranat in Abwesenheit von TiCl_4 bevorzugt das *meso*-Diol gebildet, was dem *anti*-Produkt bei der Reduktion der Zwischenstufe α -Hydroxyketon entspricht. Titantrichlorid-Zusatz ändert das Verhältnis der Diastereomeren allerdings nur unwesentlich, erst bei der Reduktion des 1,3-Diketons wurde eine Umkehr der Diastereoselektivität unter TiCl_4 -Einfluß beobachtet. Dieser unterschiedliche Einfluß von TiCl_4 auf die 1,2- bzw. 1,3-Induktion wird mit der Ausbildung eines quasi-planaren 5-Ring-Chelatkomplexes im Fall der 1,2-Diketone erklärt. Der Angriff des Hydrid-Ions wird durch die Raumerfüllung des α -Substituenten dirigiert, TiCl_4 als Komplexmittel bringt gegenüber dem Boranatkomplex keine stereotopische Unterscheidung der beiden Seiten des 5-Ring-Chelatkomplexes. Im Fall der 1,3-Diketone kann sich hingegen ein 6gliedriger Chelatkomplex ausbilden, in welchem TiCl_4 stärkere Abschirmungseffekte entwickelt.

Mit diesen Vorstellungen über die 1,3-Induktion sind die Ergebnisse bei der Reduktion von α -Triazolylketonen in Einklang zu bringen, wenn man das Modell der 1,3-Induktion auf die hier vorliegende 1,2-Induktion unter Ausbildung eines 6gliedrigen Chelatringes mit dem Stickstoff N-2 im Triazolring anwendet. Ein 6gliedriger Chelatring ist deshalb wahrscheinlich, weil N-2 (wie auch N-4) im Triazolring ein für die Koordination freies Elektronenpaar besitzt, im Gegensatz zu N-1, dessen p-Orbital in das aromatische π -Elektronen-Sextett einbezogen ist.



Der Angriff des Hydrid-Ions erfolgt von der sterisch weniger abgeschirmten „Oberseite“ des Chelatringes **4** und führt zum *anti*-Carbinol **2**.

Die vergleichsweise geringe diastereoselektive Induktion im Fall der Reduktion von **1d** ($\text{R} = 4\text{-Chlorphenoxy}$) scheint von der konkurrierenden Chelatisierungsmöglichkeit mit dem Phenoxyoxygen beeinflusst zu sein. Bei der Reduktion von **1e** ($\text{R} = \text{Benzyl}$) wird unter Standardbedingungen wieder der erwartete hohe *de*-Wert erhalten.

Experimenteller Teil

Methodisches: Das Verhältnis der diastereomeren Triazolylcarbinole **2** und **3** wurde aus dem Rohprodukt durch Integration der H_β -Singulets der *tert*-Butylgruppen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (200 MHz) ermittelt. Die Zuordnung der Strukturen zu den NMR-Signalen erfolgte aus Röntgenstrukturanalysen für die Carbinole **2a** und **3a**. Danach ist ein H_β -Singulett bei 1.0 ppm dem Diastereomeren **2** (*anti*) und ein H_β -Singulett bei 0.7 ppm dem Diastereomeren **3** (*syn*) zuzuordnen. Für die *tert*-Butylgruppe des Ketons wird ein H_β -Singulett bei 1.2 ppm gefunden. Im Versuch 8 wurde das Diastereomerenverhältnis nicht nur NMR-spektroskopisch (Tab. 1) sondern auch gaschromatographisch mit praktisch dem gleichen Ergebnis ermittelt (92% Diastereomeres **2b** neben 4% Keton **1b** und weiteren Verunreinigungen).

Versuch 1: Reduktion von **1a** mit (Tetra-*n*-butylammonium)borhydrid in Gegenwart von TiCl_4 : 7.87 g (25 mmol) 2,2-Dimethyl-8-phenoxy-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon (**1a**) in 130 ml Dichlormethan werden bei -30°C mit 5.69 g (30 mmol) Titantrichlorid in 20 ml Dichlormethan versetzt. Es wird 30 min bei Raumtemp. nachgerührt, auf -30°C abgekühlt und mit 3.2 g (12.5 mmol) (Tetra-*n*-butylammonium)borhydrid in 20 ml Dichlormethan versetzt. Nach 1 h Nachrühren bei Raumtemp. wird mit 200 ml destilliertem Wasser versetzt, mit 10proz. Salzsäure deutlich angesäuert und die Dichlormethanphase abgetrennt. Man schüttelt nochmals mit Dichlormethan aus, wäscht die vereinigten Dichlormethanphasen mit verd. Salzsäure, Hydrogencarbonatlösung und Wasser, trocknet und engt ein. Man erhält 6.48 g (82%) festes Rohprodukt, das im NMR-Spektrum praktisch nur die Signale für **2a**, u. a. ein H_β -Singulett bei 1.0 ppm, zeigt. Nach einmaliger Umkristallisation schmelzen die Kristalle bei $132\text{--}133^\circ\text{C}$.

$\text{C}_{18}\text{H}_{27}\text{N}_3\text{O}_2$ (317.4) Ber. C 68.11 H 8.57 N 13.24
 Gef. C 68.3 H 8.2 N 13.4

Versuch 1a: Reduktion von **1a** mit (Tetra-*n*-butylammonium)-borhydrid ohne TiCl_4 -Zusatz: Führt man den Versuch wie in Versuch 1, jedoch ohne Zusatz von Titan-tetrachlorid durch, erhält man 6.2 g (78%) Rohprodukt, das im NMR-Spektrum die beiden diastereomeren Carbinole **2a** und **3a** im Verhältnis 1:9 (H_9 -Singulett bei 1.0 und 0.7 ppm im Verhältnis 1:9) zeigt.

Versuch 2: Reduktion von **1a** mit (Tetra-*n*-butylammonium)-borhydrid in Gegenwart von Diisopropoxytitan-dichlorid: In 130 ml Dichlormethan werden bei -30°C 2.85 g (0.015 mol) Titan-tetrachlorid und 4.25 g (0.015 mol) Titan-tetra(isopropylat) zusammengegeben, auf Raumtemp. erwärmt und 0.5 h auf dieser Temperatur gehalten. Dabei bildet sich das Diisopropoxytitan-dichlorid. Nach dem Abkühlen auf -30°C werden 7.87 g (0.025 mol) **1a** in 40 ml Dichlormethan zugegeben. Es wird 1/2 h nachgerührt und dann bei 0°C mit 3.2 g (0.0125 mol) (Tetra-*n*-butylammonium)-borhydrid in 20 ml Dichlormethan tropfenweise versetzt. Nach dem Aufarbeiten erhält man 5.1 g (64%) Rohprodukt, welches das (R^*,S^*)- und (R^*,R^*)-Carbinol im Verhältnis 9:1 enthält (H_9 -Singulett bei 1.0 und 0.7 ppm im Verhältnis 9:1).

Versuch 3: Reduktion von **1a** mit (Tetra-*n*-butylammonium)-borhydrid in Gegenwart von ZnCl_2 : 4.1 g (0.03 mol) i. Hochvak. getrocknetes Zinkchlorid werden in 4.5 g (0.06 mol) Diethylether (wasserfrei) gelöst und mit 100 ml Dichlormethan verdünnt (klare Lösung)⁹. Zu dieser Lösung werden bei -30°C 7.8 g (0.025 mol) **1a** in 40 ml Dichlormethan gegeben. Man rührt 1/2 h bei Raumtemp., kühlt auf -30°C ab und versetzt tropfenweise mit 3.2 g (0.0125 mol) (Tetra-*n*-butylammonium)boranat in 20 ml Dichlormethan. Es wird noch 15 h bei Raumtemp. nachgerührt und anschließend, wie unter Versuch 1 beschrieben, aufgearbeitet. Man gewinnt 4.7 g (59%) Rohprodukt, welches das (R^*,S^*)- und (R^*,R^*)-Carbinol im Verhältnis 9:1 enthält (H_9 -Singulett bei 1.0 und 0.7 ppm im Verhältnis 9:1).

Versuch 4: Reduktion von **1a** mit LiAlH_4 in Gegenwart von TiCl_4 : Zu 15.75 g (0.05 mol) **1a**, gelöst in 150 ml Dichlormethan, gibt man bei -50°C innerhalb 15 min 11.38 g (0.06 mol) Titan-tetrachlorid und rührt 30 min bei -50°C nach. Anschließend werden 50 ml THF zugegeben, auf 0°C erwärmt und mit 1.0 g (0.026 mol) LiAlH_4 (Tablettenform) versetzt. Man läßt unter Rühren langsam auf Raumtemp. kommen und rührt die Mischung 70 h nach. Anschließend wird auf 200 ml Eis/Wasser gegossen und mit 10proz. wäßriger Salzsäure angesäuert. Die Dichlormethanphase wird abgetrennt, nochmals mit Dichlormethan ausgeschüttelt, neutral gewaschen, getrocknet und eingeengt. Man erhält 14.26 g (90%) festes Rohprodukt, das sich im NMR-Spektrum (200 MHz) als Gemisch aus (R^*,S^*)-Carbinol **2a**, ca. 72% (H_9 -Singulett bei 1.0 ppm), und (R^*,R^*)-Carbinol **3a**, ca. 23% (H_9 -Singulett bei 0.7 ppm), erweist. Einmaliges Umkristallisieren aus Toluol liefert 6.31 g (40%) reines (R^*,S^*)-Carbinol, Schmp. 132–133°C.

Versuch 5: Reduktion von **1a** mit LiAlH_4 ohne TiCl_4 -Zusatz: Verfährt man wie in Versuch 4, aber ohne Zugabe von Titan-tetrachlorid, so erhält man 13.3 g (83%) festes Rohprodukt, das sich im NMR-Spektrum (200 MHz) als Gemisch aus (R^*,S^*)-Carbinol **2a**, 56% (H_9 -Singulett bei 1.0 ppm), und (R^*,R^*)-Carbinol **3a**, 44% (H_9 -Singulett bei 0.7 ppm), erweist.

Versuch 6: Reduktion von **1a** mit LiAlH_4 in Gegenwart von TiCl_4 : Wie unter Versuch 4, mit der Einschränkung, daß statt 50 ml THF 50 ml Diethylether im Lösungsmittelgemisch zugesetzt werden. Man erhält 12 g Rohprodukt (76%), das sich als Gemisch von 87% **2a** (H_9 -Singulett bei 1.0 ppm) und 13% **3a** (H_9 -Singulett bei 0.7 ppm) erweist.

Versuch 7: Reduktion von **1a** mit (Tetra-*n*-butylammonium)-borhydrid in Gegenwart von 0.5 Moläquiv. TiCl_4 : Der Versuch wird

analog Versuch 1 durchgeführt, jedoch nur mit 0.5 Moläquiv. (2.4 g) TiCl_4 . Man erhält 2.5 g Rohprodukt (32%) als Gemisch von 83% **2a** (H_9 -Singulett bei 1.0 ppm) und 17% **3a** (H_9 -Singulett bei 0.7 ppm).

Versuch 8: Reduktion von **1f** mit (Tetramethylammonium)-borhydrid in Gegenwart von TiCl_4 : 12.8 g (0.04 mol) 2,2-Dimethyl-8-phenoxy-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-6-octen-3-on (**1f**) in 50 ml Dichlormethan werden bei -30°C mit 7.6 g (0.04 mol) Titan-tetrachlorid in 20 ml Dichlormethan versetzt. Sodann gibt man portionsweise eine Suspension von 1.8 g (0.02 mol) (Tetramethylammonium)-borhydrid in 20 ml Dichlormethan unter Kühlung zu, wobei die Temperatur bis auf -5°C ansteigt. Man beläßt die Mischung 1 h bei Raumtemp. und gießt sie sodann unter Kühlung auf eine Lösung von 12.8 g Natriumhydroxid in 200 ml Wasser, filtriert vom Unlöslichen ab, gewinnt die organische Phase des Filtrates, wäscht sie zweimal mit Wasser, trocknet sie über Magnesiumsulfat und bringt bei vermindertem Druck zur Trockne. Der Rückstand ist kristallin (10.8 g, 84%) und enthält reines (R^*,S^*)-2,2-Dimethyl-8-phenoxy-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-6-octen-3-ol (**2f**); der Anteil aus (R^*,R^*)-Diastereomeren liegt unter 5% ($^1\text{H-NMR}$).

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2$ (315.4) Ber. C 68.54 H 7.99 N 13.32
Gef. C 68.8 H 8.1 N 13.1

Versuch 9: Reduktion von **1b** mit (Tetramethylammonium)-borhydrid in Gegenwart von TiCl_4 : Analog Versuch 8 werden 83.4 g (0.25 mol) 8-(2-Fluorphenoxy)-2,2-dimethyl-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon (**1b**) reduziert. Man erhält 74.6 g (89%) kristallines Produkt, das lt. NMR-Analyse zu 95% aus (R^*,S^*)-Carbinol besteht.

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{FN}_3\text{O}_2$ (335.4) Ber. C 64.46 H 7.81 F 5.66 N 12.53
Gef. C 64.3 H 7.9 F 5.6 N 12.5

Versuch 10: Reduktion von **1b** mit (Tetra-*n*-butylammonium)-borhydrid in Gegenwart von SnCl_4 : Analog Versuch 1 werden 8.3 g (0.025 mol) **1b** umgesetzt, mit dem Unterschied, daß statt Titan-tetrachlorid 7.8 g (0.03 mol) Zinntetrachlorid verwendet werden. Man erhält 7.9 g (94%) festes Rohprodukt, das sich nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wie folgt zusammensetzt: ca. 60% nicht umgesetztes Keton, 37% (R^*,S^*)-Carbinol, 3% (R^*,R^*)-Carbinol.

Versuch 11: Reduktion von **1c** mit (Tetramethylammonium)-borhydrid in Gegenwart von TiCl_4 : Analog Versuch 8 werden 96.1 g (0.25 mol) 8-(2,4-Dichlorphenoxy)-2,2-dimethyl-4-(1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon (**1c**) reduziert. Man erhält 90.3 g (93%) kristallines Produkt, das lt. NMR-Analyse aus 94% (R^*,S^*)-Carbinol und 5% (R^*,R^*)-Carbinol besteht.

$\text{C}_{18}\text{H}_{25}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{O}_2$ (386.3) Ber. C 55.96 H 6.52 Cl 18.35 N 10.88
Gef. C 55.8 H 6.6 Cl 18.5 N 10.7

Versuch 12: Reduktion von **1d** mit (Tetra-*n*-butylammonium)-borhydrid in Gegenwart von TiCl_4 : Wie in Versuch 1 beschrieben, werden 7.3 g (0.025 mol) 1-(4-Chlorphenoxy)-3,3-dimethyl-1-(1,2,4-triazol-1-yl)-2-butanon (**1d**) umgesetzt. Man erhält 7.2 g (95%) Rohprodukt, welches das *anti*-Carbinol (R^*,R^*) und das *syn*-Carbinol (R^*,S^*) im Verhältnis 7:3 (H_9 -Singulett bei 1.1 und 0.8 ppm im Verhältnis 7:3) enthält.

Versuch 13: Reduktion von **1d** mit (Tetra-*n*-butylammonium)-borhydrid in Gegenwart von ZnCl_2 : Analog Versuch 3 werden 3.67 g (0.0125 mol) **1d** in Gegenwart von 2.04 g (0.015 mol) Zinkchlorid reduziert. Man erhält 3.5 g (95%) Rohprodukt, das laut NMR-Analyse aus ca. 10% nicht umgesetztem Keton und dem (R^*,R^*)- und (R^*,S^*)-Carbinol im Verhältnis 6:4 besteht.

Versuch 14: Reduktion von **1e** mit (Tetra-*n*-butylammonium)-borhydrid in Gegenwart von TiCl_4 : Wie in Versuch 1 beschrieben, werden 6.43 g (0.025 mol) 2,2-Dimethyl-5-phenyl-4-(1,2,4-triazol-1-

yl)-3-pentanon (**1e**) umgesetzt. Man erhält 6.17 g (95%) Rohprodukt, welches das (*R*,S**)- und (*R*R**)-Carbinol im Verhältnis 95:5 enthält (H_9 -Singulets bei 1.0 und 0.7 ppm im Verhältnis 95:5).

CAS-Registry-Nummern

1a: 113489-45-5 / **1b**: 113489-46-6 / **1c**: 113489-47-7 / **1d**: 93779-51-2 / **1e**: 113489-48-8 / **1f**: 113564-06-0 / **2a**: 113564-03-7 / **2b**: 111225-62-8 / **2c**: 113489-41-1 / **2d**: 89482-17-7 / **2e**: 113489-43-3 / **2f**: 113564-05-9 / **3a**: 113564-04-8 / **3b**: 113489-40-0 / **3c**: 113489-42-2 / **3d**: 82200-72-4 / **3e**: 113489-44-4 / **3f**: 113565-38-1 / *n*-Bu₄NBH₄: 33725-74-5 / Me₄NBH₄: 16883-45-7

¹⁾ D. Enders, R. W. Hoffmann, *Chem. Unserer Zeit* **19** (1985) 177.

²⁾ W. Krämer, K.-H. Büchel, W. Draber, *Structure Activity Correlations in the Azole Group*, 5th International Congress of Pesticide Chemistry (IUPAC), Kyoto 1982 (Abstr. II, S. 3).

³⁾ M. Tramontini, *Synthesis* **1982**, 605.

⁴⁾ Bayer AG (W. Krämer, K.-H. Büchel, W.-D. Pflugbeil, P.-E. Frohberger, W. Brandes, Erf.), D.O.S. 2743767 (29.09.1077) [*Chem. Abstr.* **91** (1979) 20518g].

⁵⁾ BASF Aktiengesellschaft (H. Sauter, L. Schuster, E.-H. Pommer, E. Ammermann, Erf.), D.O.S. 3321023 (13.12.1984) [*Chem. Abstr.* **102** (1985) 132047e].

^{6a)} M. T. Reetz, A. Jung, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4833. —

^{6b)} M. T. Reetz, K. Keßeler, S. Schmidtberger, B. Wenderoth, R. Steinbach, *Angew. Chem.* **95**, (1983) 1007; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 989; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 1511.

⁷⁾ BASF Aktiengesellschaft (P. C. Thieme, H. Sauter, G. Reißweber, Erf.), D.O.S. 3442657 (23.11.1984) [*Chem. Abstr.* **104** (1986) 88563k].

^{8a)} G. Maier, C. Roth, R. K. Schmitt, *Chem. Ber.* **118** (1985) 704. — ^{8b)} G. Maier, R. K. Schmitt, U. Seipp, *Chem. Ber.* **118** (1985) 722. — ^{8c)} G. Maier, U. Seipp, R. Boese, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 4515.

⁹⁾ H. Mayr, I. K. Halberstadt, *Angew. Chem.* **92** (1980) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 814.

[332/87]