

Alkyleisen- und Alkylcobalt-Reagenzien, VII<sup>[1]</sup>Über die Substitution des Halogens von Alkenylchloriden, Alkenylfluoriden und Alkynylhalogeniden durch Reagenzien des Typs R<sub>4</sub>MLi<sub>2</sub> (M = Fe, Co)

Thomas Kauffmann\*, Reiner Sälker und Karl-Uwe Voß

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Correns-Straße 40, W-4400 Münster

Eingegangen am 13. November 1992

Key Words: Iron, organo complexes / Cobalt, organo complexes

Alkyliron and Alkylcobalt Reagents, VII<sup>[1]</sup>. – On the Substitution of the Halogen of Alkenyl Chlorides, Alkenyl Fluorides, and Alkynyl Halides by Reagents of the Type R<sub>4</sub>MLi<sub>2</sub> (M = Fe, Co)

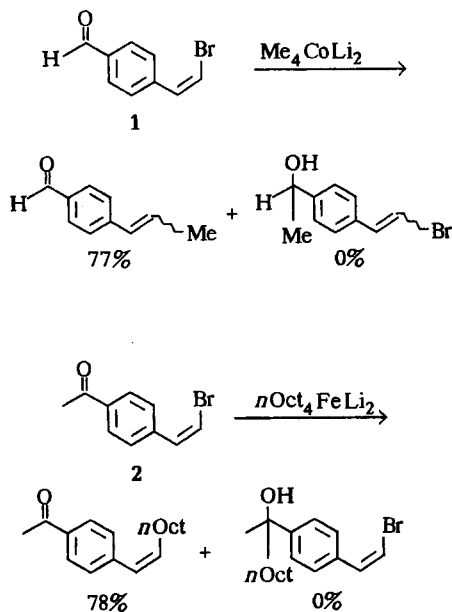
Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> and Me<sub>4</sub>CoLi<sub>2</sub>, which are favourable reagents for the substitution of Br in alkenyl bromides<sup>[1–4]</sup>, also proved to be favourable for the substitution of the halogen in alkenyl chlorides (yields 68–99%; nearly complete retention of configuration in the case of Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub>), β-fluorostyrene (best yield 92%), and 1-fluoronaphthalene (best yield 47%). Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> differentiates between various alkenyl chlorides in 1:1 competition experiments better than Me<sub>4</sub>CoLi<sub>2</sub> and is the optimal reagent for the substitution of halogen in 1-chloro-2-phenyl-

ethyne (**12**), 1-bromo-2-phenylethyne (**13**), and 1-chloro-3-phenoxypropyne (**15**) by methyl (yields 70, 46, and 80%, respectively). Substitution of the halogen in **12** by the *n*-butyl, *n*-octyl, and phenyl residue is better achieved by the catalytic systems RMgBr + 2.5 mol % FeCl<sub>2</sub> (R = *n*Bu, *n*Oct, Ph; yields 75, 63, and 96%, respectively) than by the reagents *n*Bu<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub>, *n*Bu<sub>4</sub>Fe(MgBr)<sub>2</sub>, *n*Oct<sub>4</sub>Fe(MgBr)<sub>2</sub>, or Ph<sub>4</sub>Fe(MgBr)<sub>2</sub> (yields 18–28%).

Für die CC-verknüpfende Substitution („Kreuzkuppelung“) an Alkenylbromiden haben sich Reagenzien des Typs R<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> (R = Me<sup>[2]</sup>, *n*Bu<sup>[2]</sup>, *s*Bu<sup>[5a]</sup>, *n*Oct<sup>[2]</sup>) und Me<sub>4</sub>CoLi<sub>2</sub><sup>[1,3,4]</sup> als vorteilhaft erwiesen. Sie liefern sehr gute Ausbeute, reagieren bereits bei –78 °C und tolerieren elektrophile Gruppen wie die Aldehyd-<sup>[5b,5c]</sup>, Keto-<sup>[2,3,5b,5c]</sup> oder

Cyangruppe<sup>[1,4]</sup>, so daß sehr regioselektive Reaktionen möglich sind, wie in Schema 1<sup>[5b,5c]</sup> an zwei Beispielen gezeigt ist (weitere Beispiele Lit.<sup>[2,5b,5c]</sup>). Bei Anwendung von Reagenzien des Typs R<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> erfolgen die Substitutionsreaktionen außerdem unter Konfigurationserhalt. Aufgrund dieser günstigen Ergebnisse bei Umsetzungen mit Alkenylbromiden prüften wir, ob entsprechende Substitutionsreaktionen auch mit Alkenylchloriden, Alkenylfluoriden und Alkynylhalogeniden möglich sind. Diese Halogenide sind nach dem bisher Bekannten einer nucleophilen Substitution deutlich schlechter zugänglich als Alkenylbromide (siehe unten). Wir berichten hier über diesbezügliche Untersuchungen, bei denen z. T. mit den Reagenzien Me<sub>2</sub>CuLi, Me<sub>3</sub>CuLi<sub>2</sub>, Me<sub>4</sub>MnLi<sub>2</sub>, Me<sub>3</sub>CoLi und Me<sub>5</sub>CoLi<sub>3</sub> verglichen wurde.

Schema 1. Beispiele für CC-verknüpfende Substitutionen mit Reagenzien des Typs R<sub>4</sub>MLi<sub>2</sub> (M = Fe, Co) an Alkenylbromiden, bei denen eine Aldehyd- oder Ketogruppe toleriert wird<sup>[5b,5c]</sup>

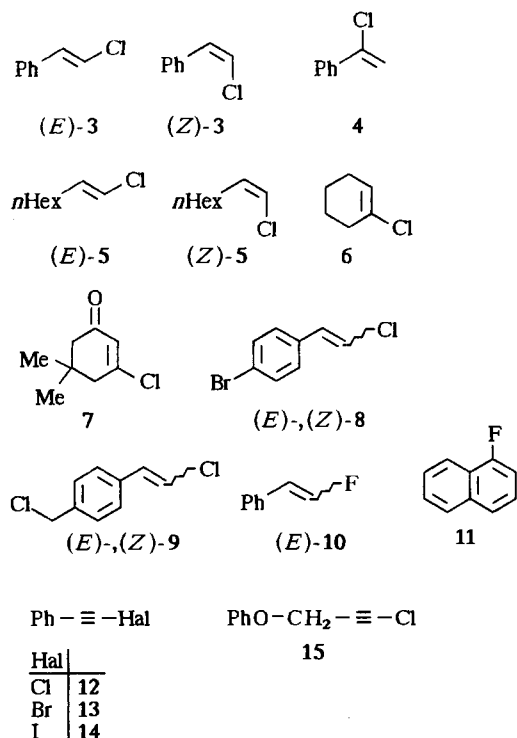


## A) Methylierungen

Die Umsetzungen mit den in Schema 2 aufgeführten Verbindungen **E-3** bis **E,Z-8** zu den in Schema 3 angegebenen Methylierungsprodukten **E-16** bis **Z-23** zeigten, daß die Reagenzien Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> und Me<sub>4</sub>CoLi<sub>2</sub> sich sehr gut zur CC-verknüpfenden Substitution an Alkenylchloriden eignen (Ausbeuten 68–99%) und dem Gilman Reagenz Me<sub>2</sub>CuLi in dieser Hinsicht meist klar überlegen sind (siehe Tab. 1 im Exp. Teil). Die Methylierung mit Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> verliefen, soweit erkennbar, unter vollständiger oder nahezu vollständiger Retention der Konfiguration. Bei der Methylierung von **Z-5** mit Me<sub>3</sub>CoLi wurde Retention, mit Me<sub>4</sub>CoLi<sub>2</sub> und Me<sub>5</sub>CoLi<sub>3</sub> dagegen teilweise bzw. nahezu vollständige Inversion beobachtet (Tab. 1). Die teilweise Inversion bei Anwendung von Me<sub>4</sub>CoLi<sub>2</sub> entspricht einem analogen Befund

bei der Umsetzung dieses Reagenzes mit einem Alkenylbromid, der mechanistisch gedeutet wurde<sup>[1]</sup>. Aufgrund von intermolekularen 1:1-Konkurrenzversuchen<sup>[50]</sup> (Beispiele: Tab. 2 im Exp. Teil) konnte für  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$ ,  $\text{Me}_4\text{CoLi}_2$  und  $\text{Me}_3\text{CoLi}$  die in Schema 4 angegebene Abstufung der Elektrophilie ermittelt werden. Bei diesen Untersuchungen zeigte sich, daß  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  weit besser als  $\text{Me}_4\text{CoLi}_2$  und  $\text{Me}_3\text{CoLi}$  zwischen unterschiedlichen Alkenylchloriden unterscheiden kann<sup>[50]</sup> (siehe Tab. 2).

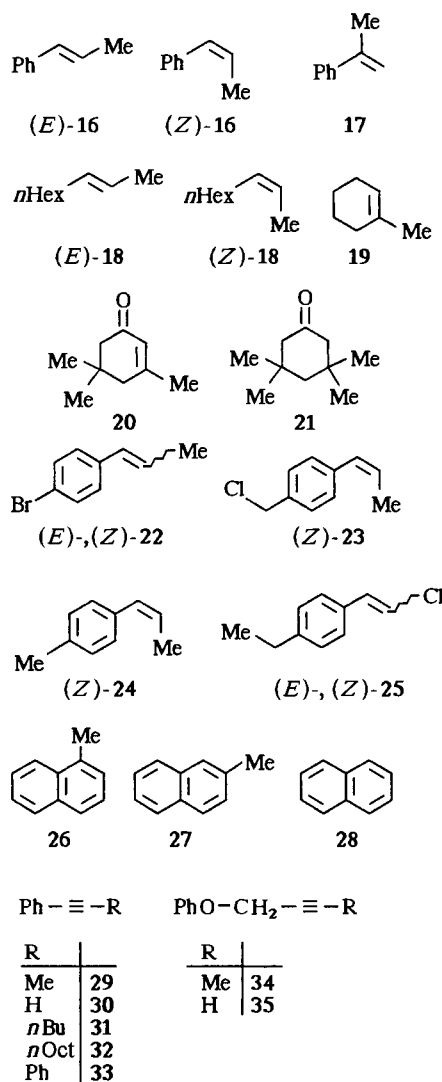
Schema 2. Bei den Umsetzungen mit Reagenzien des Typs  $\text{R}_4\text{MLi}_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) eingesetzte organische Halogenide



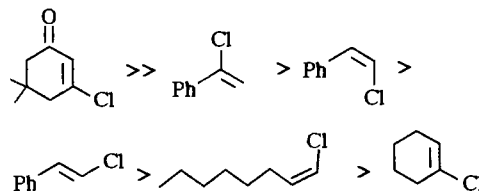
Bei den Umsetzungen mit dem intramolekularen Konkurrenzsystem (*E,Z*)-1-(2-Chlorethenyl)-4-(chloromethyl)benzol (*E,Z*-9; Synthese siehe Exp. Teil) ist bemerkenswert, daß eine drastische Selektivitätsumkehr eintrat (Schema 5), als man statt mit  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  mit  $\text{Me}_2\text{CuLi}$  umsetzte: Mit  $\text{Me}_4\text{FeLi}$  erfolgte die Methylierung fast ausschließlich an der Alkenylchlorid-Gruppe, mit  $\text{Me}_2\text{CuLi}$  dagegen fast ausschließlich an der Chlormethyl-Gruppe. Der Befund, daß aus *E,Z*-9 (*E/Z* = 24:76) bei der Umsetzung mit  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  nahezu isomerenreines *Z*-23 entsteht, dürfte darauf zurückgehen, daß *Z*-9 entsprechend der Elektrophilitätsreihe von Schema 4 schneller methyliert wird als *E*-9.  $\text{Me}_4\text{CoLi}_2$  reagierte unter analogen Bedingungen weniger selektiv als  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  (36% *E,Z*-23, 14% *E,Z*-24, 0% 25)<sup>[50]</sup>.

Während über CC-verknüpfende Substitutionen an Alkenylfluoriden unseres Wissens bisher nichts bekannt ist, gelangen jetzt solche Substitutionen an (*E,Z*)- $\beta$ -Fluorstyrol (*E,Z*-10) mit  $\text{Me}_4\text{CoLi}_2$  (Ausbeute 92%) und etwas weniger gut mit  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  (Ausbeute 59%). Auch an 1-Fluornaphthalin (11), das wegen des hohen Doppelbindungscharakters der  $\alpha,\beta$ -Bindung des Naphthalin-Systems als Alkenylfluorid

Schema 3. Bei den gaschromatographisch ausgewerteten Umsetzungen (Tab. 1–5; Schema 4) mit Reagenzien des Typs  $\text{Me}_4\text{MLi}_2$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$ ) erhaltene Reaktionsprodukte

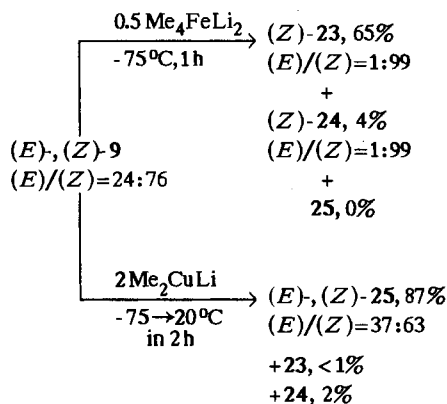


Schema 4. Abstufung der Elektrophilie von Alkenylchloriden gegenüber  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$ ,  $\text{Me}_4\text{CoLi}_2$  und  $\text{Me}_3\text{CoLi}$



aufgefaßt werden kann, war mit den beiden Reagenzien die methylierende Substitution in mittlerer Ausbeute (67 bzw. 27%) möglich, während  $\text{Me}_3\text{CuLi}_2$  und  $\text{MeLi}$  als Reagenzien schlecht abschnitten (Einzelheiten siehe Tab. 3 im Exp. Teil). Die Bildung des *cine*-Substitutionsprodukts 2-Methylnaphthalin (27) aus 11, das bei Anwendung von  $\text{MeLi}$  (via 1,2-Didehydronaphthalin<sup>[6]</sup>) sowie von  $\text{Me}_3\text{CuLi}_2$  als Hauptprodukt entsteht, wird bei Anwendung von  $\text{Me}_4\text{CoLi}_2$  und  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  völlig vermieden. Schließlich gelang mit  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$

Schema 5. Regioselektive Methylierungen von (*E,Z*)-1-(2-Chlor-ethenyl)-4-(chloromethyl)benzol (*E,Z*-9) an der Chlor-ethenyl- und alternativ an der Chlormethyl-Gruppe



die Substitution des Halogens durch Methyl auch an den *Alkynylhalogeniden* 1-Chlor-2-phenylethin (**12**)<sup>[5c,50]</sup>, 1-Brom-2-phenylethin (**13**)<sup>[7]</sup> und 1-Chlor-2-phenoxpropin (**15**)<sup>[50]</sup> (Ausbeute: 70, 46 bzw. 80%), während die übrigen in dieser Hinsicht geprüften Reagenzien (Me<sub>4</sub>CoLi<sub>2</sub>, Me<sub>4</sub>MnLi<sub>2</sub>, Me<sub>2</sub>CuLi und Me<sub>3</sub>CuLi<sub>2</sub>) versagten. An 1-Iod-2-phenylethin (**14**) konnte auch mit Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> keine Methylierung erreicht werden (Einzelheiten siehe Tab. 4 im Exp. Teil); 1-Fluor-2-phenylethin konnte nicht umgesetzt werden, da unsere Versuche zur Synthese dieser noch nicht beschriebenen Verbindungen mißlingen. Die Reaktion von Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> mit **12** erfolgte schon bei -78°C sehr schnell. 1:1-Konkurrenzumsetzungen<sup>[5c,7]</sup>, die analog den in Tab.2 aufgeführten Konkurrenzumsetzungen durchgeführt wurden, zeigten, daß Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> mit **12** schneller als mit Benzoylchlorid und deutlich schneller als mit (*E*)-β-Chlorstyrol reagiert.

*Vergleich mit bekannten analogen Reaktionen:* Bei den *Alkenylfluoriden* liegt der synthetische Wert der erzielten Substitutionen auf der Hand, da entsprechende Umsetzungen bisher nicht bekannt waren. Bei den *Alkenylchloriden* und *Alkynylhalogeniden* sind vergleichbare Prozesse bekannt. Diese besitzen jedoch den Nachteil, daß im Reaktionsgemisch MeMgBr oder MeLi vorliegt, was zu störenden Nebenreaktionen führen muß, sofern sich im Substrat neben der Alkenyl- oder Alkynylhalogenid-Gruppe, wie in **1** und **2** (Schema 1), eine gegen diese Reagenzien stark elektrophile Funktionsgruppe (Carbonyl-Gruppe, Cyan-Gruppe) befindet. In der Regel handelt es sich hierbei um *katalytische Verfahren*, nämlich bei Alkenylchloriden um die Kumada-Kupplung<sup>[8]</sup> mit MeMgBr + Ni-Katalysator oder die Substitution mit MeLi + 2.9 Mol-% Pd-(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>[9]</sup>, während bei Alkynylbromiden durch Untersuchungen von Kharasch et al.<sup>[10]</sup> die Substitution mit MeMgBr + 5 Mol-% CoCl<sub>2</sub> bekannt ist (bestes Ergebnis: 62% 1-Phenylpropin aus 1-Brom-2-phenylethin). Bei Alkenylchloriden sind auch zwei substituierende Methylierungen mit *stöchiometrisch* angewandten Reagenzien beschrieben: Ashby et al.<sup>[11]</sup> gelang die Methylierung von **6** mit 5 Moläquivalenten Me<sub>3</sub>CuLi (71% Ausbeute; 20°C, 48 h). Da dieses Reagenz im Gleichgewicht mit MeLi und Me<sub>2</sub>CuLi vorliegt<sup>[12]</sup>, dürften störende Nebenreaktionen eintreten, sofern das Substrat neben der Alkenylchlorid-Gruppe eine Carbonyl- oder Cyan-Gruppe enthält. Bei einer von Kondo et al.<sup>[9]</sup> beschriebenen Methylierung eines Alkenylchlorids wird dieses oxidativ an Pd-(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> addiert, worauf MeLi zugesetzt wird, das auch hier zu Ne-

benreaktionen führen kann. Die Substitution des Halogens von Alkynylhalogeniden in präparativ brauchbarer Ausbeute durch die Methyl-Gruppe mit Methylkupfer-Reagenzien ist nach unserer Kenntnis nicht beschrieben (eigene negative Versuche siehe Tab. 4).

## B) Übertragung größerer Reste

Im Gegensatz zu Reagenzien des Typs R<sub>4</sub>CoLi<sub>2</sub><sup>[5c]</sup> eignen sich Reagenzien des Typs R<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> auch zur Übertragung von solchen Alkylresten (*n*Bu<sup>[2]</sup>, *s*Bu<sup>[5a]</sup>, *n*Oct<sup>[2]</sup>) auf Alkenylbromide, bei denen die strukturellen Voraussetzungen für eine β-H-Eliminierung gegeben sind. Während entsprechende Umsetzungen mit Alkenylchloriden und -fluoriden noch ausstehen, fanden wir, daß mit *n*-Bu<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub>, *n*Bu<sub>4</sub>Fe(MgBr)<sub>2</sub>, *n*Oct<sub>4</sub>Fe(MgBr)<sub>2</sub> und Ph<sub>4</sub>Fe(MgBr)<sub>2</sub> in mäßiger Ausbeute (18–28%) alkylierende Substitutionen auch an 1-Chlor-2-phenylethin (**12**) möglich sind. Bessere Ausbeuten (63–96%) wurden mit den katalytischen Systemen RMgBr/2.5 Mol-% FeCl<sub>2</sub> (R = *n*Bu, *n*Oct, Ph) erzielt (Einzelheiten siehe Tab. 5). Den katalytischen Reaktionen haftet wieder der Mangel an (siehe oben), daß eine Grignard-Verbindung im Reaktionsgemisch vorliegt.

Bekannt war die Substitution des Halogens von 1-Brom-2-phenylethin (**13**) durch den *n*-Butyl-Rest mit *n*-Butylkupfer-Reagenzien (Ausbeute max. 71%)<sup>[13]</sup> sowie durch Co-katalysierte Umsetzung mit *n*BuMgBr (Ausbeute 34%)<sup>[14]</sup>, außerdem die Substitution des Halogens von Alkynyljodiden durch Arylkupfer-Reagenzien<sup>[15]</sup>.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *Volkswagen-Stiftung* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Förderung dieser Arbeit.

## Experimenteller Teil

Die Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen wurden in getrockneten Solvenzien (THF vor Gebrauch von Kalium/Benzophenon destilliert) unter Ar durchgeführt. — Methylolithium: 1.6 M in Ether; *n*-Butyllithium: 1.6 M in *n*-Hexan; Phenyllithium: ca. 20proz. in Benzol/Ether (75:25). — Petrolether: 30–60°C. — Blitzchromatographie: Silicagel 60 (Fa. Merck, Korngröße 0.04–0.06 mm). — GC: Shimadzu GC-9A (weitere Angaben siehe 4. Abschnitt). Die Ausbeutebestimmungen durch GC erfolgten unter Verwendung authentischer Vergleichssubstanzen nach der Methode des internen Standards<sup>[16]</sup>. — <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WM 300 (300 MHz), <sup>13</sup>C-NMR: WM 300 (75.4 MHz), Zuordnung der Signale z. T. nach dem DEPT- oder INEPT-Verfahren. — MS: Varian CH-7 und Funnigan MAT 312 (doppelfokussierend).

1. *In-Situ-Synthese der Reagenzien und katalytischen Systeme:* Die Alkyleisen-Reagenzien wurden wie bei Lit<sup>[2]</sup> aus in situ zu FeCl<sub>2</sub> reduziertem FeCl<sub>3</sub> synthetisiert. Me<sub>4</sub>CoLi<sub>2</sub> wurde wie bei Lit.<sup>[11]</sup> dargestellt. Me<sub>3</sub>CoLi und Me<sub>2</sub>CoLi<sub>2</sub> wurden analog erhalten, indem CoCl<sub>2</sub> mit 3 bzw. 5 Moläquivalenten MeLi umgesetzt wurde. Me<sub>3</sub>CuLi<sub>2</sub> wurde nach Lit.<sup>[11]</sup> synthetisiert, Me<sub>2</sub>CuLi analog. Die katalytischen Systeme RMgBr + 2.5 Mol-% FeCl<sub>2</sub> wurden analog wie die Reagenzien dargestellt, indem das in situ erzeugte FeCl<sub>2</sub> mit einer entsprechend größeren Menge der Grignard-Verbindung umgesetzt wurde. Für die Darstellung der Reagenzien und katalytischen Systeme wurde das beim jeweiligen Versuch genannte Solvens (Tab. 1–5) verwendet.

2. *Halogenhaltige Ausgangssubstanzen und Vergleichssubstanzen für die Produktbestimmung durch GC:* Die in Schema 2 aufgeführten organischen Halogenverbindungen, die als Edukte benötigt wur-

den, und die in Schema 3 aufgeführten Verbindungen, die als Vergleichssubstanzen für die Identifizierung und Quantifizierung der Produkte benötigt wurden, sind mit Ausnahme von *E,Z*-9 beschrieben und wurden, soweit nicht käuflich, nach Literaturvorschriften (siehe Lit.<sup>[5e,5f]</sup>) oder – sofern ein neuer Syntheseweg beschrieben wurde – wie unten angegeben synthetisiert.

2.1. (*E,Z*)-1-Brom-4-(2-chlorethenyl)benzol (*E,Z*-8)<sup>[5e]</sup>: Zu einer Suspension von 15.0 g (34 mmol) (Chlormethyl)triphenylphosphoniumiodid<sup>[17]</sup> in 50 ml THF gab man bei 0°C 3.8 g (34 mmol) Kalium-*tert*-butylat und rührte 2 h bei ca. 20°C. Nach Zutropfen einer Lösung von 4.20 g (22.7 mmol) 4-Brombenzaldehyd in 15 ml THF wurde 20 min gerührt und die Reaktionslösung unter Rühren auf eine Eis/Essigester-Mischung gegeben. Nach Trennen der Phasen wurde analog 2.2. aufgearbeitet. Durch Kugelrohrdestillation erhielt man 3.5 g (70%) eines bei 60°C/0.03 Torr siedenden Öls, das durch <sup>1</sup>H-NMR und GC-MS als das bekannte<sup>[18]</sup>, bisher auf anderem Weg dargestellte *E,Z*-8 identifiziert wurde. Das durch GC ermittelte *E/Z*-Verhältnis betrug 40:60. Die Verbindung wurde durch nachstehende analytische Daten, die in Lit.<sup>[18]</sup> fehlen, identifiziert. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): *Z*-8: δ = 6.28 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, 2H, CH=CHCl), 6.56 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, 2H, CH=CHCl). – *E*-8: δ = 6.62 (d, <sup>3</sup>*J* = 13.5 Hz, 2H, CH=CHCl), 6.75 (d, <sup>3</sup>*J* = 13.5 Hz, CH=CHCl). – GC/MS, *m/z* (%): 216/218/220 (78/100/26) [M<sup>+</sup>] (Cl<sup>35</sup>/Cl<sup>37</sup>, Br<sup>79</sup>/Br<sup>81</sup>), 183 (34), 181 (38), 154 (6), 152 (6), 102 (60), 101 (29), 76 (11), 75 (24), 74 (12), 51 (20), 50 (21).

2.2. (*E,Z*)-1-(2-Chlorethenyl)-4-(chlormethyl)benzol (*E,Z*-9)<sup>[5e]</sup>: Zu 3.70 g (8.4 mmol) des nach Lit.<sup>[17]</sup> dargestellten (Chlormethyl)triphenylphosphoniumiodid in 50 ml THF gab man bei –25°C 0.94 g (8.6 mmol) Kalium-*tert*-butylat. Nach 1stdg. Rühren erwärmte man auf Raumtemp. und rührte noch 1 h. Nach Abkühlen auf –75°C versetzte man mit einer Lösung von 1.30 g (8.4 mmol) 4-(Chlormethyl)benzaldehyd<sup>[19]</sup> in 10 ml THF und rührte 15 min. Anschließend hydrolysierte man unter Zugabe von ca. 30 ml H<sub>2</sub>O. Nach der Phasentrennung schüttelte man die wäßrige Phase mit je 30 ml Ether aus, vereinigte die organischen Phasen und trocknete mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Man befreite im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel und trennte den Rückstand blitzchromatographisch (*n*-Hexan), wobei 1.10 g eines schwach gefärbten Öls erhalten wurden, welches durch Kugelrohrdestillation bei 150°C/3 Torr gereinigt wurde: 760 mg (48%) *E,Z*-9, farbloses Öl. Das gaschromatographisch bestimmte *E/Z*-Verhältnis betrug 24:76. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): *Z*-9: δ = 4.55 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.26 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, 1H, CH=CHCl), 6.60 (d, <sup>3</sup>*J* = 8.2 Hz, 1H, CH=CHCl), 7.36 (m, 2H, arom. CH), 7.64 (m, 2H, arom. CH). *E*-9: δ = 4.53 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 6.63 (d, <sup>3</sup>*J* = 13.7 Hz, 1H, CH=CHCl), 6.80 (d, <sup>3</sup>*J* = 13.7 Hz, 1H, CH=CHCl), 7.24 (m, 2H, arom. CH), 7.31 (m, 2H, arom. CH). – <sup>13</sup>C-NMR (75.4 MHz, CDCl<sub>3</sub>): *Z*-9: δ = 45.83 (CH<sub>2</sub>Cl), 118.20 (CH=CHCl), 128.62 (CH=CHCl), 128.35 und 129.51 (arom. CH), 134.16 und 137.22 (arom. C). *E*-9: δ = 45.83 (CH<sub>2</sub>Cl), 119.39 (CH=CHCl), 132.59 (CH=CHCl), 126.36 und 128.99 (arom. CH), 134.16 und 137.22 (arom. C). – GC/MS, *m/z* (%): 186/188/190 (28/17/3) [M<sup>+</sup>] (2 Cl<sup>35</sup>/Cl<sup>37</sup>), 153 (32), 151 (100), 116 (10), 115 (28), 89 (8), 87 (6), 75 (7), 63 (6), 57 (6), 51 (3).

C<sub>9</sub>H<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub> (187.1) Ber. C 57.79 H 4.31 Gef. C 56.96 H 4.31

2.3. (*E,Z*)-1-Brom-4-(1-propenyl)benzol (*E,Z*-22): Zu 1.7 mmol des nach Lit.<sup>[1]</sup> dargestellten Me<sub>4</sub>CoLi<sub>2</sub> in 15 ml THF gab man bei –78°C eine Lösung von 765 mg (3.52 mmol) (*E,Z*)-1-Brom-4-(2-chlorethenyl)benzol (*E,Z*-8) in 1 ml THF und rührte 15 min bei dieser Temp. Anschließend gab man 5 ml 2 N HCl zu, erwärmte auf Raumtemp. und arbeitete wie bei 2.2. auf. Nach Entfernen des Solvens im Wasserstrahlvakuum reinigte man blitzchromatographisch (Petrolether) und erhielt 490 mg (71%) *E,Z*-22 als farbloses

Öl. Die Verbindung wurde anhand der nachstehenden analytischen Daten, welche in Lit.<sup>[20]</sup> fehlen, charakterisiert. Das durch GC ermittelte *E/Z*-Verhältnis betrug 48:52. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): *Z*-22: δ = 1.85 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.2, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.80 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>cis</sub> = 11.6, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 1H, CH=CHCH<sub>3</sub>), 6.34 („dq“, <sup>3</sup>*J*<sub>cis</sub> = 11.6 Hz, 1H, CH=CHCH<sub>3</sub>), 7.12–7.45 (m, 4H, arom. CH). *E*-22: 1.85 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.2, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.20 (dd, <sup>3</sup>*J*<sub>trans</sub> = 15.7 Hz, 1H, CH=CHCH<sub>3</sub>), 6.31 („dq“, <sup>3</sup>*J*<sub>trans</sub> = 15.7 Hz, 1H, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 1H, CH=CHCH<sub>3</sub>), 7.12–7.45 (m, 4H, arom. CH). – GC/MS, *m/z* (%): 196/198 (83/81) [M<sup>+</sup> (Br<sup>79</sup>/Br<sup>81</sup>)], 171 (6), 169 (6), 118 (12), 117 (100), 116 (46), 115 (60), 114 (16), 102 (6), 91 (18), 89 (10), 75 (5), 63 (8), 51 (5), 39 (6).

2.4. (*E,Z*)-1-(Chlormethyl)-4-(1-propenyl)benzol (*E,Z*-23) und (*E,Z*)-1-Methyl-4-(1-propenyl)benzol (*E,Z*-24). Man versetzte 2.00 mmol Me<sub>4</sub>CoLi<sub>2</sub><sup>[1]</sup> in 15 ml THF bei –75°C mit 563 mg (3.00 mmol) *E,Z*-9 und rührte 5 min. Nach Aufarbeitung analog 2.3. trennte man blitzchromatographisch (Petrolether): 1. Fraktion: 154 mg (39%) *E,Z*-24; *E/Z*-Verhältnis = 39:61. – 2. Fraktion: 145 mg (26%) *Z*-23. – 3. Fraktion: 153 mg (20%) *E,Z*-9; *E/Z*-Verhältnis = 10:90. – Die bekannten<sup>[21,22]</sup> Produkte *Z*-23 und *E,Z*-24 wurden durch die nachstehenden Daten, die in Lit.<sup>[21,22]</sup> fehlen, charakterisiert.

*Z*-23: <sup>1</sup>H-NMR: δ = 1.89 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.3, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 3H, CH=CHCH<sub>3</sub>), 4.59 (s, 2H, CH<sub>2</sub>Cl), 5.82 (dq, <sup>3</sup>*J*<sub>cis</sub> = 11.6, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz, 1H, CH=CHCH<sub>3</sub>), 6.42 („dq“, <sup>3</sup>*J*<sub>cis</sub> = 11.6, <sup>4</sup>*J* = 1.7 Hz, 1H, CH=CHCH<sub>3</sub>), 7.20–7.37 (m, 4H, arom. CH). – GC/MS, *m/z* (%): 166/168 (61/22) [M<sup>+</sup> (Cl<sup>35</sup>/Cl<sup>37</sup>)], 132 (29), 131 (100), 129 (18), 128 (18), 116 (28), 115 (30), 91 (47), 77 (12), 65 (10), 64 (18), 63 (11), 51 (16).

<sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): *Z*-24: δ = 1.88 (dd, <sup>3</sup>*J* = 7.2, <sup>4</sup>*J* = 1.8 Hz, 3H, CH=CHCH<sub>3</sub>), 2.33 (s, 1H, CH<sub>3</sub>), 5.74 (dq, <sup>3</sup>*J*<sub>cis</sub> = 11.6, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, 1H, CH=CHCH<sub>3</sub>), 6.39 („dq“, <sup>3</sup>*J*<sub>cis</sub> = 11.6, <sup>4</sup>*J* = 1.8 Hz, 1H, CH=CHCH<sub>3</sub>), 7.06–7.22 (m, 4H, arom. CH). *E*-24: 1.84 (dd, <sup>3</sup>*J* = 6.5, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, 3H, CH=CHCH<sub>3</sub>), 6.16 (dq, <sup>3</sup>*J*<sub>trans</sub> = 15.7, <sup>3</sup>*J* = 6.5 Hz, 1H, CH=CHCH<sub>3</sub>), 6.35 („dq“, <sup>3</sup>*J*<sub>trans</sub> = 15.7 Hz, 1H, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, 1H, CH=CHCH<sub>3</sub>), 7.06–7.33 (m, 4H, arom. CH). – GC/MS, *m/z* (%): 132 (80) [M<sup>+</sup>], 131 (23), 117 (100), 115 (38), 103 (11), 91 (25), 75 (7), 65 (7), 63 (6), 51 (6), 39 (6).

2.5. (*E,Z*)-1-(2-Chlorethenyl)-4-ethylbenzol (*E,Z*-25): Zu 2.48 mmol einer analog Lit.<sup>[11]</sup> bereiteten Me<sub>2</sub>CuLi-Lösung in 20 ml Ether gab man 15 ml THF, versetzte bei 0°C mit 265 mg (1.42 mmol) *E,Z*-9 und rührte 1 h bei 0°C. Man hydrolysierte mit 20 ml einer ges. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und etherte aus, reinigte das erhaltene Rohprodukt nach Entfernen des Solvens blitzchromatographisch (Petrolether) und isolierte 210 mg (96%) eines farblosen Öls, bei dem es sich laut GC/MS um das bekannte *E,Z*-25 (*E/Z* = 21:79) handelt. Die Verbindung wurde durch folgende spektroskopische Daten, die in Lit.<sup>[23]</sup> fehlen, identifiziert. – <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>): *Z*-25: δ = 1.25 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.63 (q, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.19 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>cis</sub> = 8.1 Hz, 1H, CH=CHCl), 6.57 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>cis</sub> = 8.1 Hz, 1H, CH=CHCl), 7.18 und 7.59 (2 m, 4H, arom. CH). *E*-25: δ = 1.22 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.62 (q, <sup>3</sup>*J* = 7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 6.58 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>trans</sub> = 13.7 Hz, 1H, CH=CHCl), 6.80 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>trans</sub> = 13.7 Hz, 1H, CH=CHCl), 7.12–7.22 (m, 4H, arom. CH). – GC/MS, *m/z* (%): 166/168 (58/18) [M<sup>+</sup> (Cl<sup>35</sup>/Cl<sup>37</sup>)], 153 (38), 151 (100), 131 (18), 116 (9), 115 (24), 103 (10), 91 (4), 89 (8), 87 (4), 77 (6), 65 (6), 63 (7), 51 (6).

3. Umsetzung der Halogenide von Schema 2 mit metallorganischen Reagenzien und katalytischen Systemen: Die Ansatzgröße betrug bei Umsetzungen, die gaschromatographisch ausgewertet werden sollten, 0.5 oder 1.0 mmol metallorganisches Reagenz. Die Reaktions-

Tab. 1. Methylierende Substitution an *Alkenylchloriden*<sup>[5e]</sup>. In runden Klammern: Isomerenreinheit (%). Formeln siehe Schema 2 und 3; n.b. = nicht bestimmt

Chlorid	Reagenz	Molverhät. Halogenid: Reagenz	Reaktionsbedingungen	Substit.- Produkt	Ausb. (%)	Chlorid- Rückgew.
<i>E</i> -3 (99)	Me <sub>4</sub> CoLi <sub>2</sub>	1:0.5	THF, -78°C, 15 min	<i>E</i> -16	99 (95)	0
"	Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>	1:1	THF, -78°C, 2 h	"	99 (96)	0
"	Me <sub>2</sub> CuLi	1:1	Et <sub>2</sub> O, 0 → 20°C, 20 h	"	40 (88)	5
<b>4</b>	Me <sub>4</sub> CoLi <sub>2</sub>	1:1	THF, -70°C, 2 h	<b>17</b>	72	0
"	Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>	1:1	THF, -50°C, 4 h	"	70	0
"	Me <sub>2</sub> CuLi	1:1	Et <sub>2</sub> O, 0°C, 5 h	"	20	6
<i>E</i> -5 (99)	Me <sub>4</sub> CoLi <sub>2</sub>	1:1	THF, -70°C, 5 h	<i>E</i> -18	90 (99)	0
"	Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>	1:1	THF, -70°C, 4 h	"	6 (99)	89
"	Me <sub>2</sub> CuLi	1:1	Et <sub>2</sub> O, 0°C, 5 h	"	0	96
<i>Z</i> -5 (98)	Me <sub>3</sub> CoLi	1:1	THF, -70°C, 1 h	<i>Z</i> -18	94 (97)	0
"	Me <sub>4</sub> CoLi <sub>2</sub>	1:1	THF, -70°C, 1 h	<i>E,Z</i> -18	87 <sup>[a]</sup>	0
"	Me <sub>3</sub> CoLi <sub>3</sub>	1:1	THF, -70°C, 1 h	<i>E</i> -18	97 (98)	0
"	Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>	1:1	THF, -70°C, 5 h	<i>Z</i> -18	3 (98)	74
"	Me <sub>2</sub> CuLi	1:1	Et <sub>2</sub> O, 0°C, 5 h	<i>Z</i> -18	0	100
<b>6</b>	Me <sub>4</sub> CoLi <sub>2</sub>	1:1	THF, -78°C, 1 h	<b>19</b>	90	0
"	Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>	1:1	THF, -78 → 20°C, 18 h	"	90	0
"	Me <sub>2</sub> CuLi	1:10	Et <sub>2</sub> O, 0 → 20°C, 20 h	"	2	n.b.
<b>7</b>	Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>	1:0.5	THF, 0°C, 1 h	<b>20</b>	90	0
"	Me <sub>4</sub> CoLi <sub>2</sub>	1:0.5	THF, -78°C, 5 min	"	68	5
"	Me <sub>2</sub> CuLi	1:1	THF, 0°C, 1 h	"	69	20
"	Me <sub>2</sub> CuLi	1:3	Et <sub>2</sub> O, 0°C, 1 h	<b>21</b>	82	n.b.
<i>E,Z</i> -8 <sup>[b]</sup>	Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>	1:0.5	THF, -70°C, 1 h	<i>E,Z</i> -22 <sup>[c]</sup>	72	23
"	Me <sub>4</sub> CoLi <sub>2</sub>	1:0.5	THF, -70°C, 5 min	" <sup>[d]</sup>	71	0
"	Me <sub>2</sub> CuLi	1:1	Et <sub>2</sub> O, 0°C, 1 h	" <sup>[c]</sup>	10	72

<sup>[a]</sup> *E/Z* = 21:79. — <sup>[b]</sup> *E/Z* = 40:60. — <sup>[c]</sup> *E/Z*-Verhältnis nicht bestimmt. — <sup>[d]</sup> *E/Z* = 48:52.

Tab. 2. Beispiele für 1:1-Konkurrenzumsetzungen mit *Alkenylchloriden*<sup>[5e]</sup>. Reaktionsbedingungen: Molverhältnis Chloride/Reagenz 1:1:1; THF, -75°C, 10 min. Isomerenreinheit der *E*-Verbindungen >98%, die der *Z*-Verbindungen >92%

Chlorid	Reagenz	Substit.- produkte	Ausb. (%)	Chlorid- Rückgew. (%)
<i>E</i> -3	Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>	<i>E</i> -16	71	4
+ <i>E</i> -5		+ <i>E</i> -18	+ 6	+ 84
<i>E</i> -3	Me <sub>4</sub> CoLi <sub>2</sub>	<i>E</i> -16	86	7
+ <i>E</i> -5		+ <i>E</i> -18	+ 73	+ 16
<i>Z</i> -3	Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>	<i>Z</i> -16	95	0
+ <i>Z</i> -5		+ <i>Z</i> -18	+ 6	+ 92
<i>Z</i> -3	Me <sub>3</sub> CoLi	<i>Z</i> -16	60	10
+ <i>Z</i> -5		+ <i>Z</i> -18	+ 47	+ 39

bedingungen variierten bezüglich der Reaktionszeit und -temperatur sowie des Reagenz/Substrat-Verhältnisses. Diese Parameter sind den Tabellen 1–5 zu entnehmen. Zu den nach 1. in situ hergestellten Übergangsmetall-Methylreagenzien wurden die Lösungen der organischen Halogenide von Schema 2 – im Fall von Konkurrenzumsetzungen – in 1–2 ml Ether, THF oder DME gegeben. Die Hydrolyse der Reaktionsansätze erfolgte, sofern in den Tabellen nicht Erwärmen auf Raumtemp. angegeben ist, bei der genannten tiefen Reaktionstemp. und zwar im Fall der Fe- und Co-Reagenzien mit ca. 10 ml 2 N HCl und bei den Cu-Reagenzien zur Verhinderung einer Ausfällung mit ca. 10 ml einer ges. wässrigen NH<sub>4</sub>Cl-

Lösung. Nach Zugabe von 5 ml Ether (zur besseren Phasentrennung) trennte man die Phasen bei Raumtemp. Die organische Phase wurde noch zweimal mit 10 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen wurden mit 20 ml H<sub>2</sub>O gewaschen und mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Die Ausbeutebestimmung erfolgte im allgemeinen gaschromatographisch, wobei die unter 4. angegebenen GC-Bedingungen gewählt wurden. Ergebnisse: Tab. 1–5 sowie Schema 4. In einigen Fällen wurde die Ausbeute durch Produktisolierung bestimmt.

4. *Bedingungen bei der GC-Auswertung*: Verwendete Kapillarsäulen: S<sub>1</sub> = FS-SE 52 (25 m); S<sub>2</sub> = HP-U 2 (25 m); S<sub>3</sub> = FS-FF AP (50 m); S<sub>4</sub> = DB 5 (60 m) (S<sub>1</sub> und S<sub>3</sub>: Fa. Macherey-Nagel; S<sub>2</sub> = Fa. Hewlett Packard; S<sub>4</sub> = Fa. J & W Scientific). Interner Standard *n*-Decan oder 1-Octanol. Die Meßbedingungen sind unten folgendermaßen angegeben: Säule, Anfangstemperatur (°C)/Haltezeit (min)/Aufheizrate (°C/min)/Endtemperatur (°C).

Tab. 3. Methylierende Substitution an (*E,Z*)-β-Fluorstyrol (**10**) und 1-Fluornaphthalin (**11**)<sup>[5e]</sup>. Reaktionsbedingungen: A: THF, -78°C, 1.5 h; B: THF, -78 bis 20°C in 18 h; C: THF, 0 bis 20°C in 18 h; D: Et<sub>2</sub>O, 0 bis 20°C in 18 h

Fluorid	Reagenz	Molverh. Fluorid: Reagenz	Reakt- beding.	Produkte	Ausb. (%)	Fluorid- Rückgew. (%)
<i>E,Z</i> -10 <sup>[a]</sup>	Me <sub>4</sub> CoLi <sub>2</sub>	1:1	A	<i>E,Z</i> -16 <sup>[b]</sup>	92	0
"	Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>	1:1	B	"	59	0
"	Me <sub>4</sub> MnLi <sub>2</sub>	1:1	C	"	8	59
"	Me <sub>3</sub> CuLi <sub>2</sub>	1:1	D	"	12	28
<b>11</b>	Me <sub>4</sub> CoLi <sub>2</sub>	1:1	B	<b>26/27/28</b>	67/0/15	2
"	Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>	1:1	B	<b>26/27/28</b>	27/0/1	47
"	Me <sub>3</sub> CuLi <sub>2</sub>	1:1	B	<b>26/27/28</b>	4/40/0	4
"	MeLi	2:1	B	<b>26/27/28</b>	15/25/1	26

<sup>[a]</sup> *E/Z* = 48:52. — <sup>[b]</sup> *E/Z* ca. 1:1.

Tab. 4. Methylierende Substitution an *Alkinylhalogeniden*<sup>[5e,5f,7]</sup>.  
Reaktionsbedingungen: A: -78°C, 5 min; B: -70°C, 5 min; C:  
-78°C, 18 h; D: -30 bis 20°C in 18 h. Halogenid-Rückgewinnung  
stets 0%

Halo- genid	Reagenz	Molverh. Halo- genid: Reagenz	Lösungsmittel	Reakt.- Beding.	Ausb. (%)	
					29	30
12	Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>	1:1	DME	A	70	14
"	Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>	1:1	THF	A	66	30
"	Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>	1:1	Et <sub>2</sub> O	A	33	65
"	Me <sub>4</sub> CoLi <sub>2</sub>	1:1	THF	A	7	6
"	Me <sub>2</sub> CuLi	1:1	Et <sub>2</sub> O	B	16	49
"	Me <sub>3</sub> CuLi <sub>2</sub>	1:1	Et <sub>2</sub> O	B	1	86
"	Me <sub>3</sub> CuLi <sub>2</sub>	1:1	THF	B	0	98
13	Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>	1:1	THF	C	31	3
"	Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>	1:1	THF	C <sup>[a]</sup>	46	11
"	Me <sub>4</sub> CoLi <sub>2</sub>	1:1	THF	C	0	1
"	Me <sub>4</sub> MnLi <sub>2</sub> <sup>[5a]</sup>	1:1	Et <sub>2</sub> O	D	4	46
"	Me <sub>2</sub> CuLi <sup>[5a]</sup>	5:1	THF	C	5	80
"	MeLi	1:1	THF	C	0	82
14	Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>		THF	C	0	1
					34	35
15	Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>	1:0.5	THF	C	80	12

[a] Inverse Reaktionsführung, d.h. Zutropfen der Reagenzlösung zur Lösung des Bromids.

Tab. 5. CC-Verknüpfende Substitutionsreaktionen an *1-Chlor-2-phenylethin* (12) mit stöchiometrisch angewandten Reagenzien sowie mit katalytischen Systemen<sup>[5b]</sup>. Bedingungen: THF, -78°C, 1 h

Reagenz bzw. katalyt. System	Molverh. 12:Fe- bzw. Mg-org. Verb.	Produkte und				Rückgew. 12 (%)
		Ausb. (%)				
<i>n</i> Bu <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>	1:0.5	31	23	30	0	1
<i>n</i> Bu <sub>4</sub> Fe(MgBr) <sub>2</sub>	1:0.5	31	28	30	0	63
<i>n</i> Oct <sub>4</sub> Fe(MgBr) <sub>2</sub>	1:0.5	32	28	30	0	71
Ph <sub>4</sub> Fe(MgBr) <sub>2</sub>	1:0.5	33	18	30	0	65
<i>n</i> BuMgBr/2.5 Mol-% FeCl <sub>2</sub>	1:2	31	75	30	0	0
<i>n</i> OctMgBr/2.5 Mol-% FeCl <sub>2</sub>	1:2	32	63	30	0	0
PhMgBr/2.5 Mol-% FeCl <sub>2</sub>	1:2	33	96	30	0	0

[a] In diesem Fall: Bedingungen -78°C, 5 min.

Methylierung: Von E-3, Z-3, 4, E-5, Z-5, 6, 11: S<sub>1</sub>, 80/0/8/300; von 7: S<sub>2</sub>, 60/0/6/300; von E,Z-8, E,Z-9: S<sub>1</sub>, 80/0/8/260; von E-10: S<sub>3</sub>, 100/0/10/200; von 12-15: S<sub>2</sub>, 80/0/8/260.

*n*-Butylierungen, *n*-Octylierungen und Phenylierungen von 12: S<sub>4</sub>, 80/0/8/260.

- [1] VI. Mitteilung: T. Kauffmann, D. Stach, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 913–921.
- [2] T. Kauffmann, B. Laarmann, D. Menges, G. Neiteler, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 163–169; T. Kauffmann, B. Laarmann, D. Menges, K.-U. Voß, D. Wingbermühle, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 507–510.
- [3] T. Kauffmann, G. Hopp, B. Laarmann, D. Stegemann, D. Wingbermühle, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 511–514.
- [4] T. Kauffmann, D. Stach, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1683–1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1684–1685.
- [5] Dissertationen, Universität Münster: [5a] G. Neiteler, voraussichtlich **1993**. – [5b] D. Schlosser, **1991**. – [5c] D. Stegemann, **1992**. – [5d] D. Menges, **1991**. – [5e] D. Sälker, **1992**. – [5f] K.-U. Voß, **1992**.
- [6] R. Huisgen, J. Sauer, *Angew. Chem.* **1960**, *72*, 91–108.
- [7] K.-U. Voß, Diplomarbeit, Universität Münster, **1990**.
- [8] K. Tamao, K. Sumitani, Y. Kiso, M. Zembayashi, A. Fujioka, S. Kodama, I. Nakajima, A. Minato, M. Kumada, *Bull. Soc. Chem. Jpn.* **1976**, *49*, 1958–1969.
- [9] S. Murahashi, M. Yamamura, K. Yanagisawa, N. Mita, K. Kondo, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 2408–2417.
- [10] M. S. Kharasch, F. L. Lambert, W. H. Urry, *J. Org. Chem.* **1945**, *10*, 298–306.
- [11] E. C. Ashby, J. J. Lin, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2805–2808.
- [12] B. H. Lipshutz, J. A. Kozlowski, C. M. Breneman, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3197–3204.
- [13] J. F. Norman in *New Applications of Organometallic Reagents in Organic Synthesis* (Hrsg.: D. Seyferth), Elsevier, Amsterdam, **1976**, S. 238.
- [14] H. K. Black, D. H. S. Horn, B. C. L. Weedon, *J. Chem. Soc.*, **1954**, 1704–1709.
- [15] G. H. Posner, *An Introduction to Synthesis using Organocopper Reagents*, Wiley, New York, **1980**, S. 74–75.
- [16] R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, 2. Aufl., 4. Teil, Hochschultaschenbücher, Bibliographisches Institut, Mannheim, **1969**, S. 211.
- [17] S. Miyano, Y. Izumi, H. Hashimoto, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 446–447.
- [18] V. M. Naidan, N. V. Dzumedzei, A. V. Dombrovskii, *J. Org. Chem. USSR (Engl. Transl.)* **1965**, *1*, 1395–1400.
- [19] J. W. Baker, J. A. L. Brioux, D. G. Saunders, *J. Chem. Soc.*, **1956**, 404–419.
- [20] R. Quelet, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1945**, 79–83.
- [21] S. S. Hixson, V. R. Rao, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1984**, 65–66.
- [22] S. Cabiddu, A. Maccioni, M. Secci, *Ann. Chim. (Rome)* **1964**, *54*, 1153–1164; *Chem. Abstr.* **1965**, *63*, 4190c.
- [23] T. M. Gusenova, M. A. Aleskerov, *Izv. Yyssh. Uchebn. Zaved., Khim. Khim. Tekhnol.* **1984**, *27*, 890–895; *Chem. Abstr.* **1984**, *101*, 229479q

[420/92]