

Organomolybdän- und Organowolfram-Reagenzien, V^[1]

Über die additive, reduktive Carbonyldimerisierung (ARCD-Reaktion)

Thomas Kauffmann*, Jan Jordan, Karl-Uwe Voß und Heinz-Wilhelm Wilde

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
Correns-Straße 40, D-48149 Münster

Eingegangen am 5. Februar 1993

Key Words: Tungsten complexes / Carbonyl dimerization

Organomolybdenum and Organotungsten Reagents, V^[1]. – On the Additive, Reductive Carbonyl Dimerization (ARCD Reaction)

Reagents of the type $R_4(\text{PrO})_4(\mu\text{-PrO})_2\text{W}_2$ (**3**; R = Me, Et, Pr, Bu, sBu, iBu, Hex, Me_3SiCH_2 , Ph) prepared in situ by the action of organolithium or Grignard compounds on $(\text{PrO})_4(\mu\text{-PrO})_2\text{W}_2\text{Cl}_4$ (**2**), react with aromatic aldehydes or ketones and with the α,β -unsaturated ketone benzylidene acetone in a novel reaction, called the ARCD reaction, to give products **4** of the type $\text{RR}'\text{R}''\text{C}-\text{CRR}'\text{R}''$ with mostly good yields. In the case of benzylidene acetone and furfural besides the ARCD products the rearranged products **27** and **29** are formed. With the

reagent $\text{Ph}_4(\text{PrO})_4(\mu\text{-PrO})_2\text{W}_2$ (**3b**) ARCD reactions are also possible in moderate yields with *aliphatic* aldehydes and ketones. The more closely investigated reagent $\text{Me}_4(\text{PrO})_4(\mu\text{-PrO})_2\text{W}_2$ (**3a**; decomposition at about -45°C) tolerates the aromatic bound functional groups Cl, F, OH, OMe, and NMe_2 in the substrates, but not the NO_2 and CO_2Et substituents. It reacts with PhCOX (X = OEt, Cl, OCOPh) via acetophenone to give $\text{PhCMe}_2\text{-CMe}_2\text{Ph}$. – For the ARCD reactions a radical mechanism (Scheme 7) is postulated.

Die reduktive Dimerisierung von Aldehyden und Ketonen zu 1,2-Glykolen^[2] oder zu Olefinen (McMurry-Reaktion)^[3] hat in der organischen Synthese einen festen Platz. Wir fanden^[4a–c,5] mit der additiven, reduktiven Carbonyldimerisierung („ARCD-Reaktion“) eine diese Reaktionsmöglichkeiten ergänzende neue Reaktionsart, über die hier ausführlich berichtet wird. Sie erlaubt die Überführung von Aldehyden und Ketonen in mehrfach substituierte Ethane in einem Schritt, während bisher zwei Schritte nötig waren, nämlich die Umsetzung der Carbonylverbindungen mit einer Grignard- oder Organolithium-Verbindung zu einem Alkohol und dessen reduktive Dimerisierung mit dem Reagenzsystem $[3 \text{ TiCl}_3 + \text{LiAlH}_4]$ ^[6]. Gegenwärtig ist die ARCD-Reaktion wegen der erschwerten Zugänglichkeit des unten erwähnten Diwolframtetrachlorids **2**, aus dem die ARCD-Reagenzien **3** dargestellt werden, noch keine attraktive Alternative zu dem längeren Reaktionsweg. Besser zugängliche ARCD-Reagenzien müssen daher angestrebt werden, entweder durch die Verbesserung der Synthese von **2** oder unter Ausnutzung der Kenntnis des recht klaren Mechanismus der ARCD-Reaktion (Schema 7) durch ein von **2** unabhängiges Reagenz-Design.

Nach der Beobachtung, daß bei der Einwirkung von zwei Moläquivalenten Methylolithium (MeLi) auf $\text{WOCl}_3(\text{THF})_2$ oder WOCl_4 jeweils ein carbonylolefinierendes Reagenz entsteht^[7,8], setzten wir^[4a] die Alkoxywolfram-Komplexe MeOWOCl_3 , $(\text{MeO})_4\text{WCl}_2$, $(\text{EtO})_4(\mu\text{-EtO})_2\text{W}_2\text{Cl}_4$ (**1**)^[9] und $(\text{PrO})_4(\mu\text{-PrO})_2\text{W}_2\text{Cl}_4$ (**2**)^[10] mit 2 Moläquivalenten MeLi pro Wolframatom und anschließend mit 4-Methoxybenzaldehyd um. Dabei trat in den beiden ersten Fällen die erwartete Carbonylolefinierung zu 4-Methoxystyrol ein, bei Anwen-

dung von **1** und **2** entstand dagegen jeweils ein 1:1-Gemisch aus den ARCD-Produkten *meso*- und *rac*-2,3-Bis(4-methoxyphenyl)butan (**7**).

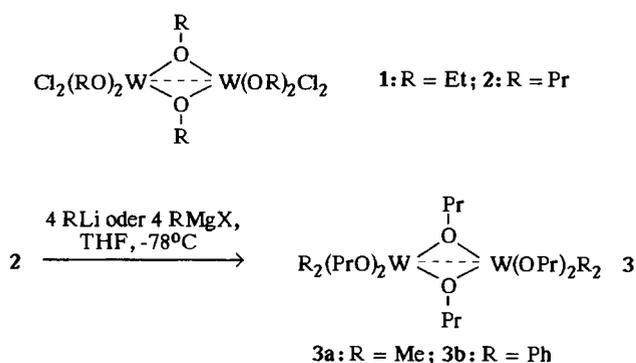
A. ARCD-Reaktion unter Methylübertragung Synthese, Thermostabilität und Struktur des ARCD-Reagenzes $\text{Me}_4(\text{PrO})_4(\mu\text{-PrO})_4\text{W}_2$ (**3a**)

Die Tetrachloride **1** und **2**, deren dimere Struktur in Lit.^[9,11] postuliert wurde, sind nach Lit.^[9,10] durch Umsetzung von WCl_5 ^[12,13] mit Ethanol bzw. 1-Propanol zugänglich, die Ausbeute beträgt nach unseren Beobachtungen allerdings nur 12 bzw. 15 %^[4a] (Lit.^[9,10]: keine Ausbeute angegeben). Durch Verbesserung der Bedingungen beim Auskristallisieren der Substanz konnte die Ausbeute an **2** auf 25 % gesteigert werden^[4c]; das von uns gemessene ¹³C-NMR-Spektrum^[4b] steht mit der dimeren Struktur **2** in Einklang.

Zur Synthese der Tetramethylverbindung **3a** setzten wir **2** in THF 15 min bei -78°C mit 4 Moläquivalenten MeLi um, wobei die Farbe der Reaktionslösung von rot nach grün wechselte. Der negative Gilman-Test mit Michlers-Keton^[14] zeigte die Vollständigkeit der Transmetallierung von MeLi durch **2** an. Da keine Gasentwicklung erfolgte (Reduktion von W^{V} in **2**), darf angenommen werden, daß nach Schema **1** **3a** entstanden ist. Dieser Komplex erwies sich als sehr *thermolabil*: Proben seiner grünen THF-Lösung, die bei -78 , -60 , -50 , -40 , -30 und $+20^\circ\text{C}$ mit je einem Moläquivalent Acetophenon versetzt, rasch erwärmt und 3 h unter Rückfluß erhitzt wurden, lieferten 83, 81, 78, 1, 1 bzw. 0 % des ARCD-Produkts 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan (**9**). Der hypothetische Komplex **3a** wird also zwischen -50

und -40°C rasch unreaktiv. Dieser Reaktivitätsabfall ist mit einem Farbwechsel der Reagenzlösung von grün nach rot verbunden. **3a** ist in THF auch bei -78°C nicht stabil: Wurde die Zeit für die Transmetallierung von MeLi mit **2** von 15 auf 30, 60 und 90 min verlängert, erhielt man bei der anschließenden Umsetzung mit Acetophenon das ARCD-Produkt nur zu 80, 59 bzw. 4% statt zu 83%^[4b]. Wegen der hohen Instabilität von **3a** wurde auf Isolierungsversuche verzichtet. Bei -78°C durchgeführte NMR-Untersuchungen an Lösungen von **3a** konnten weder im ^1H - (in $[\text{D}_8]\text{THF}$) noch im ^{13}C -NMR-Spektrum (in $[\text{D}_6]\text{Benzol}$) Resonanzsignale von MeLi ($\delta = -2.1$ ^[15] bzw. -16.6 ^[16]) nachgewiesen werden, was die quantitativ erfolgte Transmetallierung bestätigt. Neben den Signalen der Propoxygruppen und des Solvens zeigt das ^1H -NMR-Spektrum vier von Methylgruppen stammende Singulets, die beim Erwärmen auf -40°C zu zwei Singulets verschmelzen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind von Methylgruppen stammende Singulets bei $\delta = 21$ und 32 und ein ungefähr doppelt so großes Methylsignal bei $\delta = 7$ erkennbar. In beiden Spektren fehlen Signale von terminalen ($t\text{-CH}_2$)^[17] oder verbrückenden Methylengruppen ($\mu\text{-CH}_2$)^[17], was der Erwartung entspricht, da **3a** nicht carbonylolefinierend wirkt. Die dimere Struktur **3a** wird von uns angenommen, da ohne Metall-Metall-Bindung eine paramagnetische W^{V} -Verbindung vorliegen würde, die einer NMR-spektroskopischen Messung nicht zugänglich wäre. Zudem ist kein Grund erkennbar, warum die dimere Struktur von **2** beim Austausch der Chloratome gegen Methylgruppen aufgehoben werden sollte. Eine auf die NMR-Daten gestützte Entscheidung, welche Stellung die Methylgruppen von **3a** besitzen, ist derzeit unmöglich, da nicht sicher ist, ob nur eines der denkbaren Isomeren der Struktur **3a** vorliegt.

Schema 1. In-situ-Synthese von ARCD-Reagenzien aus dem Diwolframtetrachlorid **2**



Umsetzung von Reagenz **3a** mit organischen Elektrophilen

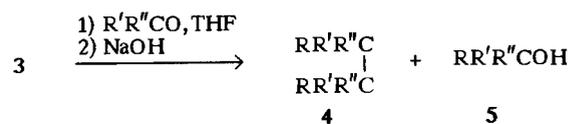
Reaktionen von Tab. 1: Um die Anwendungsbreite von **3a** kennenzulernen, wurde **3a** nach Schema 2 mit weiteren Aldehyden und Ketonen umgesetzt, wobei die in der Legende von Tab.1 angegebenen Reaktionsbedingungen gewählt wurden. Bei den aromatischen Vertretern trat jeweils ARCD-Reaktion ein, nicht jedoch bei den aliphatischen. Die beiden eingesetzten aliphatischen Ketone 4-Heptanon und 2-Octanon (Versuche 12 und 13 von Tab.1) bildeten statt

des ARCD-Produkts das dem Keton entsprechende Methylcarbinol 4-Methyl-4-heptanol bzw. 2-Methyl-2-octanol. Das aus Benzophenon entstehende ARCD-Produkt 2,2,3,3-Tetraphenylbutan (**15**) disproportioniert nach Lit.^[18] beim Erwärmen in 1,1-Diphenylethan (**23**) und 1,1-Diphenylethen (**24**); dementsprechend konnten nur diese Produkte isoliert werden, die auch durch Disproportionierung des nach Schema 7 gebildeten Methyl-diphenylmethyl-Radikals entstanden sein könnten. Analog wurde aus 3-Methoxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon nicht das ARCD-Produkt **17**, sondern es wurden die Produkte **25** und **26** erhalten, die entweder nach Schema 4 oder durch Radikaldisproportionierung entstehen dürften. Die Umsetzungen mit den *funktionalisierten* Aldehyden und Ketonen von Tab.1 zeigten, daß dem Reagenz **3a** eine relativ hohe Funktionsgruppentoleranz zukommt, was von präparativer Bedeutung ist, da difunktionalisierte und daher leicht modifizierbare ARCD-Produkte erhalten werden.

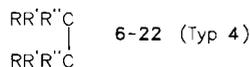
In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß das bei Versuch 9 entstandene 2,3-Bis(4-hydroxyphenyl)-2,3-dimethylbutan (**11**) antiöstrogene Eigenschaften besitzt und auf Mamma-Tumoren wachstumshemmend wirkt^[19]. Nicht toleriert werden die Carbonsäureester- und Nitrogruppe (Versuche 5 und 6). Beides ist verständlich, da Reagenz **3a**, wie der 3. Versuch von Tab.3 zeigt, in der Lage ist, eine Carbonsäureestergruppe unter primärer Bildung einer Ketongruppe anzugreifen, so daß schließlich ein ARCD-Produkt entsteht. Der bei Versuch 5 von Tab.1 eingesetzte 4-Formylbenzoesäure-methylester dürfte daher durch **3a** an beiden Carbonylfunktionen angegriffen worden sein, wobei sich durch ARCD-Reaktion wahrscheinlich Oligomere bildeten. Wegen der hohen Nucleophilie von **3a** gegen Carbonsäureestergruppen ist zu vermuten, daß **3a** auch mit der Nitrogruppe des 4-Nitrobenzaldehyds reagierte. Wo die Bildung von Diastereomeren theoretisch möglich war, fielen die ARCD-Produkte jeweils als 1:1-Diastereomeren-Gemische an, was mit dem in Abschnitt 2.3. postulierten Radikalmechanismus in Einklang steht. Die in Tab.1 angegebenen ARCD-Produkte **4**, die aus **15** und **17** entstandenen Disproportionierungsprodukte **23–26** sowie die als Haupt- oder Nebenprodukte gebildeten Alkohole **5** wurden gaschromatographisch unter Verwendung authentischer Vergleichssubstanzen oder durch Isolierung identifiziert und quantifiziert. Entsprechendes gilt für die in Tab. 2–5 aufgeführten Produkte. Die zur gaschromatographischen Produktbestimmung nötigen Vergleichssubstanzen waren durch Umsetzungen von Alkoholen mit dem Reagenzsystem $[\text{3 TiCl}_3/\text{LiAlH}_4]$ ^[6] oder durch im präparativen Maßstab durchgeführte ARCD-Reaktionen zugänglich.

Reaktionen von Tab.2: Da Carbonylverbindungen mit Phenylrest in α -Stellung zur Aldehyd- oder Ketongruppe die

Schema 2. ARCD-Reaktion von Reagenzien des Typs **3** mit Aldehyden und Ketonen



Schema 3. Bei Umsetzungen von Tab. 1–3 erhaltene ARCD-Produkte



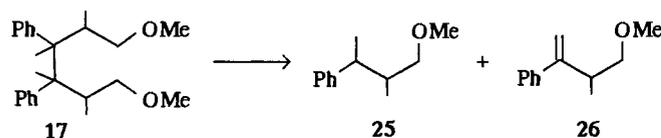
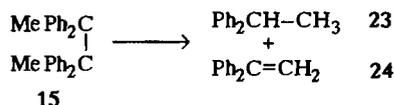
	R	R'	R''		R	R'	R''
6	H	Me	Ph	15	Me	Ph	Ph
7	H	Me	4-MeOC ₆ H ₄	16	Me	Ph	MeOCH ₂
8	H	Me	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	17	Me	Ph	MeOCH ₂ C(Me)H
9	Me	Me	Ph	18	Me	Me	PhCH=CH
10	Me	Me	4-MeC ₆ H ₄	19	H	Me	2-Furyl
11	Me	Me	4-HOC ₆ H ₄	20	Me	Me	2-Furyl
12	Me	Me	4-FC ₆ H ₄	21	Me	Me	2-Thienyl
13	Me	Me	4-ClC ₆ H ₄	22	Me	Me	1-Methyl- 2-pyrrolyl
14	Me	Bu	Ph				

Tab. 1. Umsetzung von Reagenz **3a** nach Schema 2 mit einem Moläquivalent Aldehyd oder Keton. Reaktionsbedingungen: THF, –78 bis 66 °C in 1 h, 3 h 66 °C, dann Hydrolyse mit 2 N NaOH bei ca. 20 °C (n.b. = nicht bestimmt)

Ver- such Nr.	Substrat R'R''CO		Ausb. (%)		Rückgew. R'R''CO (%)	Lit.
	R'	R''	(MeR'R''C) ₂	MeR'R''COH		
1	H	Ph	77 (6)	0	0	[4a]
2	H	4-MeOC ₆ H ₄	76 (7)	0	0	[4a]
3	H	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	82 (8)	4	0	[4c]
4	H	Hexyl	0	n.b.	0	[4a]
5	H	4-MeO ₂ CC ₆ H ₄	0	5	8	[4c]
6	H	4-O ₂ NC ₆ H ₄	0	0	0	[4c]
7	Me	Ph	83 (9)	0	0	[4a]
8	Me	4-MeC ₆ H ₄	74 (10)	10	0	[4c]
9	Me	4-HOC ₆ H ₄	38 (11)	5	0	[4c]
10	Me	4-FC ₆ H ₄	71 (12)	0	0	[4c]
11	Me	4-ClC ₆ H ₄	66 (13)	7	0	[4c]
12	Me	Hexyl	0	69	0	[4b]
13	Pr	Pr	0	61	0	[4b]
14	Ph	Bu	94 (14)	0	0	[4b]
15	Ph	Ph	90 ^[a] (15)	0	0	[4a]
16	Ph	MeOCH ₂	54 (16)			[4b]
17	Ph	MeOCH ₂ C(Me)H	90 ^[b] (17)	0	0	[4b]

[a] Statt des ARCD-Produkts **15** wurden zu je ca. 90% die Disproportionierungsprodukte 1,1-Diphenylethan (**23**) und 1,1-Diphenylethen (**24**) erhalten. – [b] Statt des ARCD-Produkts **17** wurden zu je ca. 90% die Disproportionierungsprodukte **25** und **26** erhalten.

Schema 4. Disproportionierung von ARCD-Produkten



ARCD-Reaktion gaben, aliphatische Carbonylverbindungen dagegen nicht (Tab. 1), interessierte, wie sich ein α , β -ungesättigtes Keton sowie heteroaromatische Carbonylverbindungen gegen **3a** verhalten. Bei den daher durchgeführten

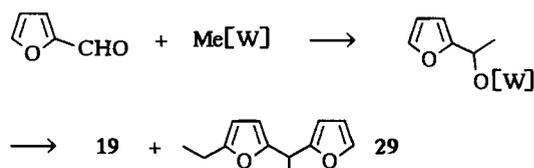
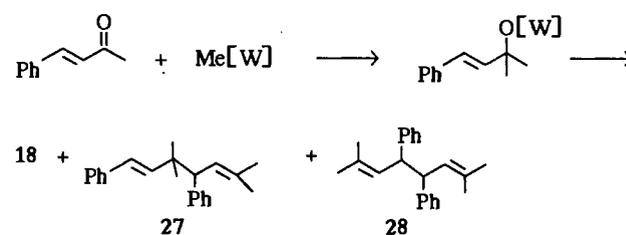
Umsetzungen von Tab. 2 wurde jeweils das ARCD-Produkt, die Verbindungen **18–22**, nachgewiesen. Daneben entstanden z. T. noch Isomere („umgelagerte ARCD-Produkte“), von denen die Benzylidenaceton-Derivate **27** und **28** aufgrund der ¹H-NMR-Spektren von Fraktionen, in denen diese Verbindungen angereichert waren, sehr wahrscheinlich gemacht werden konnten, während das Furfural-Derivat **29** durch GC-Vergleich mit einer auf anderem Weg hergestellten authentischen Vergleichssubstanz identifiziert wurde.

Tab. 2. Umsetzung eines α,β -ungesättigten Ketons und heteroaromatischer Carbonylverbindungen mit 1 Moläquivalent **3a** [4b]. Reaktionsbedingungen wie in der Legende zu Tab. 1 angegeben

Substrat R'R''CO	ARCD-Pro- dukt ^[a]	Ausb. (%) Isomere des ARCD-Pro- dukts	R'R''C(Me)OH	Rückgew. (%) an R'R''CO
Benzylidenaceton	ca. 3 (18) ^[a]	ca. 20 (27) ^[a] ca. 16 (28) ^[a,b]	0	4
Furfural	43 (19) ^[b]	30 (29) ^[c]	7	0
2-Acetylfuran	80 (20)	6 [c]	0	2
2-Acetylthiophen	79 (21)	9 [c]	0	2
2-Acetyl-1- methylpyrrol	34 (22)	9 [c]	0	0
2-Acetylpyridin	0	0	43	0
3-Acetylpyridin	0	0	14 ^[d]	0

[a] Nicht als Reinsubstanz erhalten; Struktur aufgrund von ¹H-NMR-Spektrum und GC-MS einer Fraktion angenommen, in der die Substanz angereichert war [4b]. – [b] 2 Diastereomere. – [c] Struktur ungeklärt. – [d] Ausbeute durch Abschätzen der GC-Flächenprozentage bestimmt.

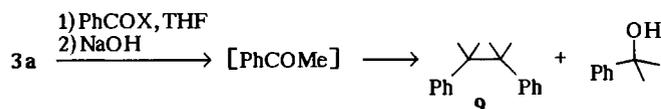
Schema 5. Bildung von Isomeren von ARCD-Produkten ([W] = Wolframatom mit zusätzlichen Liganden)



Reaktionen von Tab. 3: **3a** reagierte mit den bei Versuch 1–3 von Tab. 3 eingesetzten *Benzoessäure-Derivaten* nach Schema 6 zu 2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan (**9**). Offensichtlich bewirkte das Reagenz nucleophile Substitution zu Acetophenon, das dann in das ARCD-Produkt übergeführt wurde. Der negative Versuch mit *N,N*-Diethylbenzamid zeigt die Grenze der nucleophilen Aktivität von **3a** gegen Carbonylverbindungen auf. Die in Tab. 3 aufgeführten Epoxide und Benzylhalogenide wurden desoxygeniert bzw. re-

duktiv dimerisiert. Beim letzten Versuch der Tab. 3 zeigen die Raten der Eduktrückgewinnung, daß **3a** wesentlich schneller mit Benzylbromid als mit Benzylchlorid reagiert.

Schema 6. Reaktion von Reagenz **3a** mit Benzoesäure-Derivaten



Tab. 3. Umsetzung von Benzoesäure-Derivaten und anderen Elektrophilen mit 1 Moläquivalent **3a**^[4c]. Reaktionsbedingungen wie in der Legende zu Tab. 1 angegeben

Substrat	Produkte und Ausbeuten (%)	Substrat-Rückgew. (%)
Benzoylchlorid	2,3-Dimethyl- 2,3-diphenylbutan (9)	90
Benzoesäureanhydrid ^[4c]		
Benzoesäureethylester		79
<i>N,N</i> -Diethylbenzamid	keine Produkte	92
Benzoesäure	keine Produkte	— ^[4c]
Styroloxid	Styrol	92
(<i>E</i>)-Stilbenoxid	(<i>E</i>)-Stilben	35
Benzylchlorid	1,2-Diphenylethan	40
Benzylbromid		91
1 Benzylchlorid		76
+ 1 Benzylbromid		
		3

^[4c] Hier wurden 2 Moläquivalente **3a** eingesetzt. — ^[4b] Daneben entstanden 20% 2-Phenyl-2-propanol. — ^[4c] Nicht bestimmt.

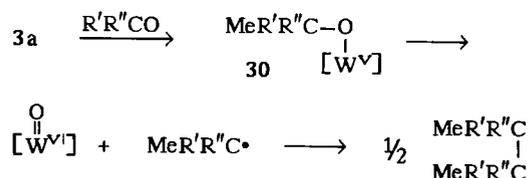
Reaktionsmechanismus

Für die ARCD-Reaktion von **3a** mit Aldehyden und Ketonen postulieren wir den in Schema 7 formulierten Mechanismus, der vermutlich am dimeren Reagenz abläuft. Die Homolyse der O—C-Bindung von **30**, bei der W^V in W^{VI} übergeht, wird durch die energienkende mesomere Wechselwirkung zwischen dem sich bildenden elektronenziehenden Oxoliganden und den elektronendrückenden Alkoxygruppen begünstigt. Experimentelle Befunde, die einen Alternativmechanismus mit Carbonylolefinierung als Primärschritt ausschließen, wurden in Lit.^[5] mitgeteilt; das erwähnte Fehlen von Signalen von t-CH₂- oder μ-CH₂-Liganden im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum von **3a** steht mit diesen Befunden in Übereinstimmung.

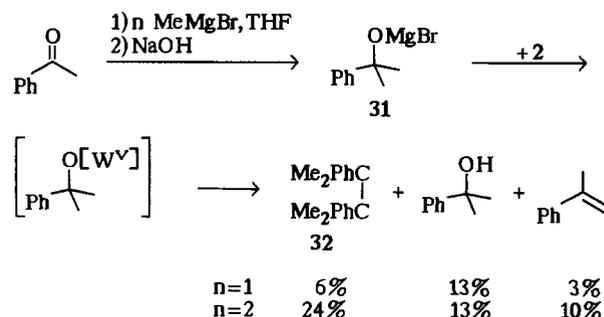
Der Mechanismus von Schema 7 macht verständlich, daß die ARCD-Reaktion bei Anwendung von **3a** nur abläuft, wenn der Carbonylgruppe des Substrats mindestens ein Arylrest oder eine CC-Doppelbindung benachbart ist (mesomere Radikalstabilisierung) und daß 4-Heptanon und 2-Octanon mit **3a** nur zum entsprechenden Methylcarbinol reagieren (Tab. 1). Dieser Mechanismus erklärt außerdem das Auftreten der „umgelagerten ARCD-Produkte“ **27**, **28** und **29** bei den Umsetzungen von **3a** mit Benzylidenacetone bzw. Furfural, da die entstehenden mesomeren Radikale außer am primären radikalischen Zentrum auch in Allyl- oder Pentadienyl-Stellung dazu kuppeln können. Das in der Regel völlige Ausbleiben von Disproportionierungsreaktionen der postulierten Radikalzwischenstufen und die zum Teil hohen Ausbeuten an den ARCD-Produkten deuten darauf

hin, daß die Kupplung der Radikale in der Koordinationssphäre des Metalls im Zusammenwirken von zwei Metallzentren erfolgt. Auch die Bildung der Disproportionierungsprodukte **23–26** vollzieht sich möglicherweise in der Koordinationssphäre des Metalls im Zusammenwirken von zwei Metallzentren. Trifft der Mechanismus von Schema 7 zu, sollte es eventuell möglich sein, bei einem zu **30** analogen Wolfram(V)-alkoxy-Komplex, der auf dem in Schema 8 formulierten Weg dargestellt wurde, thermisch die Radikalbildung auszulösen. Wie Schema 8 zeigt, gelang dieses^[4c] ebenso wie eine entsprechende Reaktion mit dem zu **31** analogen Natriumsalz (Ausbeute 21% **32**)^[4b]. Der in Schema 8 formulierte Reaktionsweg stellt eine zweite Möglichkeit dar, mit Hilfe des Diwolframtetrachlorids **2** von Ketonen zu hexasubstituierten Ethanen zu gelangen. Die Ausbeuten sind jedoch deutlich niedriger als bei den Reaktionen nach Schema 7. Wie Schema 8 zeigt, kann es außerdem zur unerwünschten Olefin-Bildung kommen. Umsetzungen entsprechend Schema 8 können als Nebenreaktion ablaufen, wenn die Transmetallierung von Organolithium- oder Grignard-Verbindungen mit **2** nicht vollständig erfolgt ist. Daß ein derartiger Fall beim 1. Versuch von Tab. 4 eingetreten ist, wird durch die geringe Ausbeute an ARCD-Produkt sowie durch die Nebenprodukte 2-Phenyl-2-propanol (25%) und α-Methoxystyrol (26%) nahegelegt.

Schema 7. Postulierter Mechanismus der ARCD-Reaktion ([W] = Wolframatom mit zusätzlichen Liganden)



Schema 8. Die zweite Möglichkeit, Ketone mit Hilfe des Tetrachlorids **2** in hexasubstituierte Ethane zu überführen (Bedingungen der Transmetallierung von **31** durch **2**: -78 → 66°C in 1 h, dann 3 h 66°C, dann 2 N NaOH bei 20°C; [W] = Wolframatom mit zusätzlichen Liganden)^[4c]



B. ARCD-Reaktion unter Übertragung anderer Alkylreste und des Phenylrests In-Situ-Synthese der Reagenzien

Das Diwolframtetrachlorid **2** wurde in THF bei -78°C mit 4 Moläquivalenten RLi oder RMgX umgesetzt, wobei die Reste R den in der linken Spalte von Tab. 4 aufgeführten

Resten entsprechen. Die Reaktionszeit betrug bei Verwendung der Alkylolithium-Verbindungen 30 min, bei Verwendung von Phenyllithium- oder Grignard-Verbindungen dagegen 45–60 min. Danach waren aus den dunkelroten Lösungen von **2** grüne Lösungen oder Suspensionen entstanden, so daß angenommen werden kann, daß der Transmetallierungsprozeß vollständig war und Komplexe des Typs **3** oder deren Monomere entstanden sind. Dementsprechend war der Gilman-Test mit Michlers-Keton^[14] negativ. Lediglich beim ersten Versuch von Tab. 4 blieb der Farbumschlag aus, ein weiteres Anzeichen für die unvollständige Transmetallierung in diesem Fall (siehe oben).

Bei der Umsetzung von **2** mit Cyanmethyllithium, nach der im Gegensatz zu den meisten Versuchen von Tab. 4 bei Zugabe von Benzaldehyd keine ARCD-Reaktion eintrat, zeigte das IR-Spektrum^[4c] (THF-Lösung, 20 °C) die Valenzschwingungsbande der Cyangruppe bei 2212 cm⁻¹ und somit im Vergleich zu Cyanmethyllithium (2061 und 2053 cm⁻¹)^[20] und Acetonitril (2252 cm⁻¹)^[20] in deutlich veränderter Lage, die für Cyanmethylübergangsmetall-Reagenzien typisch ist (z. B. NCCH₂FeCl 2189 cm⁻¹)^[4d]; (NCCH₂)₄Ti 2192 und 2187 cm⁻¹)^[21]. Daher dürfte auch in diesem Fall Transmetallierung erfolgt sein, wie auch der Farbumschlag nach grün nahelegt.

Wie **3a** sind die in dieser Hinsicht untersuchten hypothetischen Reagenzien des Typs **3** mit R = Bu, Me₃SiCH₂ und Ph sehr thermolabil. Wir fanden, daß sie bei ca. –55, ca. –70 bzw. ca. –65 °C ihre ARCD-Aktivität gegenüber Benzaldehyd rasch verlieren^[4c]. Mit dem Aktivitätsverlust war ein Farbwechsel der Lösungen von grün nach rot verbunden, der sich beim erneuten Abkühlen auf –78 °C als irreversibel erwies.

Umsetzung der Reagenzien **3**, R ≠ Me, mit Aldehyden und Ketonen

Die aus Organolithium und Grignard-Verbindungen dargestellten Reagenzien **3** mit R ≠ Me wurden nach Schema 2 umgesetzt. Die dabei erhaltenen Produkte (Tab. 4) zeigen, daß ARCD-Reaktionen mit guten Produktausbeuten auch unter Übertragung von Alkylresten möglich sind, bei denen die strukturelle Voraussetzung für eine β-H-Eliminierung gegeben ist. Die sich hier äußernde überraschend geringe Neigung der hypothetischen Reagenzien des Typs **3** mit R = Alk zur β-H-Eliminierung entspricht der geringen Neigung des Tetramethylkomplexes **3a** zur α-H-Eliminierung (Gegensatz zur hohen Tendenz von Me₂WOCl^[7] oder (Me₃SiCH₂)₂WOCl^[22] zur α-H-Eliminierung) und dürfte auf die stabilisierende Wirkung der Alkoxyliganden zurückgehen, die auch in anderen Fällen beobachtet wurde [vgl. die unterschiedliche Stabilität von BuTiCl₃ (instabil bei –78 °C) und BuTi(O*i*Pr)₃ (stabil bei 20 °C)]. Waren theoretisch zwei diastereomere ARCD-Produkte zu erwarten, entstanden diese annähernd im Verhältnis 1:1. Besonders interessant ist die aus Tab. 4 ersichtliche Übertragung der ARCD-Reaktion auf Aldehyde und Ketone, die nur gesättigte organische Reste enthalten, durch Anwendung des phenylierenden ARCD-Reagenzes der hypothetischen Struktur Ph₄(PrO)₄-(μ-PrO)₂W₂ (**3b**). Die erzielten Ausbeuten (30–42 %) sind allerdings etwas geringer als bei ARCD-Reaktionen mit aro-

matischen Aldehyden und Ketonen. Wie nach dem Mechanismus von Schema 7 zu erwarten, wird in diesem Fall die Mesomeriestabilisierung des sich bildenden organischen Radikals durch den vom Wolframreagenz stammenden Phenylrest bewirkt.

Als zusätzliche Erweiterung des Anwendungsbereichs der hier beschriebenen Reaktionsart ist zu werten, daß bei der In-Situ-Synthese der ARCD-Reagenzien die Organolithium-Verbindungen durch die leichter darstellbaren, besser haltbaren und häufiger kommerziell erhältlichen Grignard-Verbindungen ersetzbar sind. Dagegen zeigt das Ausbleiben der ARCD-Reaktion bei Anwendung der hypothetischen Reagenzien **3** mit R = Allyl, Cyanmethyl, 2-Thienyl oder 2-Pyridyl^[4c] Grenzen des Anwendungsbereichs auf. Reagenzien **3** mit R = Alkenyl, Alkynyl und Heteroaryl sind noch nicht auf ihre Anwendbarkeit geprüft worden.

Es wurde versucht, durch Einwirkung der in Tab. 5 aufgeführten Hydridendonatoren auf **2** ein hydrierendes ARCD-Reagenz zu erzeugen und dieses mit Benzaldehyd zu Bibenzyl umzusetzen. Das gewünschte Produkt wurde zwar er-

Schema 9. Bei Umsetzungen von Tab. 4 erhaltene ARCD-Produkte, soweit in Schema 3 nicht aufgeführt

RR'R''C			33-40 (Typ 4)		
R	R'	R''	R	R'	R''
33	H	Et	37	H	<i>i</i> Bu
34	H	Pr	38	H	Me ₃ SiCH ₂
35	H	Bu	39	H	Ph
36	H	<i>s</i> Bu	40	-[CH ₂]-	Ph

Tab. 4. Umsetzung der aus RLi oder RMgX (bei R = Pr, Me₃SiCH₂ und Allyl X = Cl, sonst X = Br) hergestellte Reagenzien des Typs R₄(PrO)₄(μ-PrO)₂W₂ (**3**) mit Aldehyden und Ketonen nach Schema 2^[4c]. In Klammern gesetzte Ausbeuten: **3** mit RMgX synthetisiert, sonst mit RLi

3 R	R'R''CO R''	Ausbeute (%)		Rückgew. (%) R'R''CO
		(RR'R''C) ₂ (4)	RR'R''COH (5)	
Me	Me	(22)	(9) ^[a]	(25)
Et	H	(62)	(33)	(3)
Pr	H	30 (82)	(34)	4 (0)
Bu	H	65 (66)	(35)	15 (0)
Bu	Me	65	(14)	5
<i>s</i> Bu	H	57 (53)	(36)	14 (12)
<i>i</i> Bu	H	62 (59)	(37)	16 (0)
Me ₃ SiCH ₂	H	59 (61)	(38)	0 (0)
Ph	H	78 (75)	(39)	3 (0)
Ph	Me	67 ^[b]		7
Ph	Ph	73 ^[c]		3
Ph	-[CH ₂]-	35	(40)	0

^[a] Zusätzlich entstanden 26% α-Methylstyrol. Die relativ hohe Alkohol-Ausbeute zeigt, daß die Transmetallierung von MeMgBr durch das Tetrachlorid **2** unvollständig war. — ^[b] Statt des ARCD-Produkts wurden in jeweils 67proz. Ausbeute dessen Disproportionierungsprodukte 1,1-Diphenylethan (**23**) und 1,1-Diphenylethen (**24**) gefunden. — ^[c] Anstelle des ARCD-Produkts wurde zu 73% Triphenylmethan gefunden, das aus Triphenylmethyl, dem Homolyseprodukt des ARCD-Produkts, durch Abstraktion eines Protons vom Solvens entstanden sein dürfte.

Tab. 5. Umsetzung des Tetrachlorids **2** mit jeweils 4 Moläquivalenten verschiedener Hydridonatoren (THF, -78°C , 30 min), anschließend mit 1 Moläquivalent Benzaldehyd ($-78 \rightarrow 66^{\circ}\text{C}$ in 1 h, dann 3 h 66°C) und zur Hydrolyse der Reaktionsprodukte mit 2 N NaOH bei ca. 20°C ^[4c]

Hydridonator	Ausbeute (%)	
	Bibenzyl	PhCH ₂ OH
LiH	11	40
LiH ^[a]	22	35
NaH	12	34
LiAlH ₄	1	30
NaBH ₄	1	18
LiBHET ₃	15	21
LiBHET ₃ ^[b]	9	12

^[a] In diesem Fall wurde LiH zunächst mit Benzaldehyd (-78°C , 30 min) und erst dann mit **2** umgesetzt (-78°C , 30 min, Erwärmen in 1 h auf 20°C , dann 3 h 66°C). — ^[b] Die Umsetzung mit **2** erfolgte in diesem Fall bei ca. 20°C .

halten, allerdings nur in maximal 22proz. Ausbeute. Da stets Benzylalkohol als Hauptprodukt anfiel, erfolgte die Reaktion vermutlich nicht analog Schema 7, sondern vorwiegend analog Schema 8.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemie für die Unterstützung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Die Umsetzung mit metallorganischen Verbindungen erfolgten unter Ar in getrockneten Solvenzien (THF vor Gebrauch von Kalium/Benzophenon destilliert). — MeLi (ca. 1.5 M in Ether), BuLi (ca. 15proz. in Cyclohexan), sBuLi (1.3 M in Cyclohexan/Hexan 92:8), iBuLi (1.0 M in Pentan), PhLi (ca. 20proz. in Benzol/Ether 3:1). Cyanmethyl-^[23], (Trimethylsilyl)methyl-^[24] und 4-Methoxyphenyllithium^[25] wurden nach der angegebenen Lit. dargestellt. Die Gehaltsbestimmung der Organolithium- und der nach Standardverfahren hergestellten Grignard-Verbindungen erfolgte nach Lit.^[26,27]. — Petrolether: $30-60^{\circ}\text{C}$. — Blitzchromatographie: Silicagel 60 (Korngröße 0.040–0.063 mm, 70–230 mesh) der Fa. Merck. — HPLC: Knauer Compact HPLC, Knauer Lichrospher-Säule Si 100. — GC: Shimadzu GC-9A. Die Ausbeutebestimmungen durch GC erfolgten mittels authentischen Vergleichssubstanzen nach der Methode des internen Standards^[28]. Weitere Angaben siehe Abschnitt 2.3.1. — ¹H-NMR: Bruker AM 300 (300 MHz); ¹³C-NMR: WM 300 (75.4 MHz). Zuordnung der Signale z.T. nach dem DEPT- oder INEPT-Verfahren. — MS: Varian CH-7 und Finnigan MAT 312. — Schmelzpunkte: nicht korrigiert.

1. Synthese der Wolfram(V)-chloride

WCl₅: Die Synthese erfolgte aus WCl₆ nach Lit.^[12,13]. Ausb. 83% (Lit.^[13] 90–94%).

Bis(triethoxywolframdichlorid) (**1**): 5.34 g (14.8 mmol) WCl₅ wurden nach Lit.^[9] mit 12.5 ml Ethanol umgesetzt. Man erhielt 0.71 g (12%^[4a]; Lit.^[9] keine Ausbeuteangaben) **1** als dunkelrote Kristalle. Das ¹H-NMR-Spektrum stimmte mit dem in Lit.^[11] überein.

Bis(tripropoxywolframdichlorid) (**2**): In Anlehnung an Lit.^[10] wurden 6.25 g (17.3 mmol) WCl₅ bei -78°C mit 20 ml -78°C kaltem 1-Propanol versetzt. Die Mischung wurde in 1 h auf 0°C erwärmt. Es wurde eine Lösung aus 0.84 g (36.5 mmol) Natrium und 45 ml 1-Propanol in 30 min zugetropft und 90 min unter Rückfluß erhitzt. Die rotbraune Suspension wurde 1 d bei 20°C , je 2 d bei 0 , -20 sowie -40°C und zur vollständigen Kristallisation

weitere 5 d bei -78°C gelagert. Die entstandenen dunkelroten Kristalle wurden mit einer Fritte D3 vom feinkristallinen NaCl getrennt, mit 20 ml eiskaltem Hexan gewaschen und im Hochvak. getrocknet. Man erhielt 1.9 g (25%; Lit.^[10] keine Angabe; Lit.^[4a] 15%) **2** als rote Kristalle. Das ¹H-NMR-Spektrum war mit dem in Lit.^[11] identisch. Das in der Lit. nicht angegebene ¹³C-NMR-Spektrum wurde bei -78°C unter Ar gemessen. — ¹³C-NMR (CDCl₃): $\delta = 9.5$ ($\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 10.8 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 24.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 24.5 ($\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 79.9 ($\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 80.2 ($\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$).

2. In-Situ-Synthese der hypothetischen Reagenzien des Typs **3** und Umsetzungen mit organischen Substraten

2.1. Reagenz Me₄(PrO)₄($\mu\text{-PrO}$)₂W₂ (**3a**)

2.1.1. *Synthese mit MeLi und Überprüfung auf Gasentwicklung*: 0.44 g (0.50 mmol) **2** wurden bei -78°C in 20 ml THF gelöst, die Lösung wurde mit 4 Moläquivalenten MeLi versetzt, wobei sich die rote Lösung dunkelgrün färbte. Der Gilman-Test^[14] zeigte nach 30 min die Abwesenheit von MeLi an. Die Prüfung auf Gasentwicklung bei obiger Umsetzung erfolgte mit einer in Lit.^[29] beschriebenen Apparatur. Es entstand kein Gas, auch nicht beim Erwärmen der Reaktionsmischung auf ca. 20°C .

2.1.2. *NMR-Spektren*: Die Lösung von 86 mg (0.10 mmol) **2** in 1 ml [D₈]THF wurde bei -78°C mit einer Lösung von 0.4 mmol MeLi in 1 ml [D₈]THF versetzt. Die 10 min bei -78°C gerührte Lösung wurde mit Hilfe eines Trockeneis-gekühlten Teflon-Schlauches in ein NMR-Röhrchen übergeführt. — *Messung bei -78°C* (die Kopplungskonstanten und die Aufspaltung konnten wegen schlechter Auflösung bei der tiefen Temperatur nicht bestimmt werden): ¹H-NMR ([D₈]THF): $\delta = 0.10$ (3H, CH₃W), 0.11 (3H, CH₃W), 0.79 (12H, 4 OCH₂CH₂CH₃), 0.84 (3H, CH₃W), 0.85 (3H, CH₃W), 0.92 (6H, 2 $\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 1.51 (8H, 4 OCH₂CH₂CH₃), 2.01 (4H, 2 $\mu\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 4.32 (8H, 4 OCH₂CH₂CH₃), 4.77 (4H, 2 $\mu\text{-OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$). — *Messung bei -40°C* : Es zeigten sich zusätzliche Signale, wahrscheinlich von Zersetzungsprodukten von **3a** stammend. Die eng benachbarten Methylsignale bei $\delta = 0.10$ und 0.11 sowie 0.84 und 0.85 waren zu je einem Signal bei $\delta = 0.11$ bzw. 0.85 verschmolzen. Wie im -78°C -Spektrum zeigte sich kein Methan-Signal (bei $\delta = 0.23$ ^[30]), somit entsteht bei der Zersetzung von **3a** wohl kein Methan.

Die Lösung von 86 mg (0.10 mmol) **2** in einem Gemisch von 1 ml THF und 6 Tropfen [D₆]Benzol wurde bei -78°C mit 0.4 mmol [¹³C]MeLi (nach Lit.^[31] aus [¹³C]MeI [99.6% ¹³C] synthetisiert). Nach 10 min. Rühren wurde sofort bei -78°C gemessen. ¹³C-NMR ([D₆]Benzol): $\delta = 7, 21, 32$ (3 CH₃W). Die Zuordnung erfolgte mittels gated-decoupled Spektrum; das Signal bei $\delta = 7$ ist etwa doppelt so intensiv wie das der beiden anderen Methylsignale. Signale der Propoxygruppen konnten nicht beobachtet werden, da sie im Vergleich zu den Signalen der ¹³C-angereicherten Methylgruppen zu geringe Intensität besaßen.

2.2. *Weitere Reagenzien des Typs **3*** (siehe Tab. 4): Die Lösung von 0.44 g (0.50 mmol) **2** in 20 ml wasserfreiem THF wurde bei -78°C langsam mit 4 Moläquivalenten Organolithium- oder Grignard-Verbindung versetzt. Dann ließ man im Fall von Phenyllithium und der Grignard-Verbindung zur Transmetallierung 45–60 min bei -78°C rühren. Für die Transmetallierung der anderen Organolithium-Verbindungen genügte in der Regel eine Reaktionszeit von 30 min, wie der dann negativ gewordene Gilman-Test mit Michlers-Keton^[14] zeigte.

2.3. Umsetzung mit organischen Substraten

2.3.1. *Für die gaschromatographische Auswertung*: 0.5 mmol des jeweiligen nach 2.1. oder 2.2. dargestellten Reagenzes des Typs **3** in 20 ml THF wurden bei -78°C mit 0.5 mmol des Substrats (siehe

Tab. 1–4; alle Substrate waren käuflich), gelöst in 5 ml THF, versetzt. Es wurde 15 min gerührt, innerhalb 1 h auf Rückflußtemperatur erhitzt und 3 h bei dieser Temp. gehalten. Es wurde bei ca. 20 °C mit 20 ml 2 N NaOH hydrolysiert (bei der Hydrolyse mit Wasser entsteht eine bleibende Ausfällung anorganischer Verbindungen). Man setzte je 10 ml Ether und Petrolether zu und rührte, bis sich der bei der Hydrolyse gebildete amorphe Niederschlag gelöst hatte. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wäßrige Phase zweimal mit je 20 ml Ether extrahiert, die gesammelten organischen Phasen wurden mit Wasser gewaschen und mit Na₂SO₄ getrocknet. Nach Einengen der Lösung erfolgte die Identifizierung und Quantifizierung der Produkte durch GC unter Verwendung authentischer Vergleichssubstanzen. Bei der Umsetzung mit Benzoylchlorid und Benzoessäureanhydrid wurde anstelle von NaOH bei 20 °C mit 20 ml Ethanol versetzt, 24 h gerührt und dann wie oben weitergearbeitet.

Bedingungen bei der GC-Auswertung: Es wurde jeweils mit einer Fused-Silica-Kapillarsäule FS-SE 52 (Fa. Macherey-Nagel) gemessen. Die weiteren Meßdaten sind nachstehend in folgender Reihenfolge angegeben: Interner Standard, Anfangstemperatur (°C)/Haltezeit (min)/Aufheizrate (°C/min)/Endtemperatur (°C). Versuche von Tab. 1–3: 1-Octanol, 80/0/8/260. Versuche von Tab. 4 und 5: Dodecan, 80/0/8 oder 15/260.

2.3.2. Umsetzungen im präparativen Maßstab: 2.5 mmol des Komplexes **3a** wurden analog 2.3.1. mit 2.5 mmol des organischen Substrats umgesetzt. Nach Aufarbeitung analog 2.3.1. wurde das Solvens im Rotationsverdampfer entfernt.

2.3.3. Synthetisierte Verbindungen

1,4-Dimethoxy-2,3-dimethyl-2,3-diphenylbutan (16)^[4b]: Das nach 2.3.2. aus (Methoxymethyl)phenylketon erhaltene ölige Rohprodukt wurde blitzchromatographisch (Ether/Petrolether 1:10) gereinigt. Man erhielt 0.20 g (54%) der bekannten^[32] Verbindung **16** als farblose Flüssigkeit. Die spektroskopischen Daten stimmten mit denen in Lit.^[32] überein.

ARCD-Produkt des Benzylidenacetons und Isomere^[4b]: Durch Umsetzung von Benzylidenaceton nach 2.3.2. erhielt man 0.16 g (45%, berechnet für C₂₄H₃₀) eines gelben amorphen Feststoffes, der laut GC aus mehreren Komponenten bestand. Da ihre Trennung durch HPLC oder Säulenchromatographie nicht gelang, wurden die Hauptprodukte durch Sublimation bei 10⁻³ Torr angereichert. Bei kontinuierlicher Temperaturerhöhung von 50–90 °C sublimierten drei Fraktionen, in denen laut ¹H-NMR-Spektrum (Signalzuordnung durch ¹H,¹H-COSY), ¹³C-NMR-Spektrum (hier war keine Signalzuordnung möglich) und GC/MS-Spektrum die in der Literatur noch nicht beschriebenen Verbindungen **18**, **27** und **28** angereichert waren. — **3,3,4,4-Tetramethyl-1,6-diphenyl-1,5-hexadien (18)**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.15 [s, 12H, 2 (CH₃)₂C], 6.33 (d, ³J = 14 Hz, 2H, Olefin-H), 6.38 (d, ³J = 14 Hz, 2H, Olefin-H), 6.9–7.5 (m, 10H, Aryl-H). — GC/MS (70 eV), *m/z* (%): 145 (100) [M⁺/2], 129 (26), 117 (16), 105 (10), 91 (22). — **3,3,6-Trimethyl-1,4-diphenyl-1,5-heptadien (27)**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.05 und 1.13 [2 s, 6H, 2 (CH₃)₂C], 1.60 und 1.73 [2 d, 6H, ⁴J = 0.9 und 0.7 Hz, (CH₃)₂C=CH], 3.41 [d, ³J = 10.3 Hz, 1H, =CHCH(Ph)], 5.62 [m, 1H, CH=C(CH₃)₂], 6.21 (d, ³J = 16 Hz, 1H, Olefin-H), 6.28 (d, ³J = 16 Hz, 1H, Olefin-H), 6.9–7.5 (m, 10H, Aryl-H). — GC/MS (70 eV), *m/z* (%): 290 (5) [M⁺], 145 (100), 129 (28), 117 (12), 91 (13). — **2,7-Dimethyl-4,5-diphenyl-2,6-octadien (28)** (Diastereomerenmischung): ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.40, 1.54, 1.55 und 1.71 [4 d, ⁴J = 1, 0.8, 1 und 0.8 Hz, 12H, 2 (CH₃)₂C=CH], 3.73 und 3.74 [2 m, 2H, (Ph)CHCH(Ph)], 5.45 und 5.64 (2 m, 2H, 2 C=CHCH), 6.9–7.5 (m, 10H, Aryl-H). — GC/MS (70 eV), *m/z* (%): 290 (3) [M⁺], 145 (100), 129 (21), 118 (4), 117 (15).

Die in Tab. 2 angegebenen Ausbeuten von **18**, **27** und **28** sind aufgrund von Gaschromatogrammen geschätzt.

2,3-Di-2-furyl-2,3-dimethylbutan (20)^[4b]: Das nach 2.3.2. aus 2-Acetylfuran erhaltene ölige Rohprodukt wurde blitzchromatographisch (CH₂Cl₂) und dann durch Sublimation (50 °C, Ölpumpenvakuum) gereinigt. Man erhielt 0.11 g (39%) **20** als farblose Kristalle mit Schmp. 70 °C. Die Substanz war gaschromatographisch einheitlich. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.22 [s, 12H, 2 (CH₃)₂C], 5.93 (m, 2H, Aryl-H), 6.25 (m, 2H, Aryl-H), 7.27 (m, 2H, Aryl-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.5 [(CH₃)₂C], 42.3 [(CH₃)₂C], 105.5, 109.6, 140.2, 161.6 (4 Aryl-C). — MS (70 eV), *m/z* (%): 218 (3) [M⁺], 109 (100), 81 (13), 79 (8), 53 (7), 41 (9). — C₁₄H₁₈O₂ (218.3): ber. C 77.03, H 8.31; gef. C 76.51, H 8.33.

2,3-Dimethyl-2,3-di-2-thienylbutan (21)^[4b]: Das nach 2.3.2. aus 2-Acetylthiophen erhaltene gelbe, feste Rohprodukt wurde mit Petrolether digeriert, wobei ein blaßgelber Feststoff zurückblieb. Durch Sublimation bei 90 °C im Ölpumpenvakuum erhielt man 0.11 g (38%) **21** als farblose Kristalle mit Schmp. 131 °C. Die Substanz war gaschromatographisch einheitlich. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.41 [s, 12H, 2 (CH₃)₂C], 6.68 (m, 2H, Aryl-H), 6.88 (m, 2H, Aryl-H), 7.09 (m, 2H, Aryl-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.8 [(CH₃)₂C], 43.6 [(CH₃)₂C], 122.7, 125.1, 125.7, 152.6 (4 Aryl-C). — MS (70 eV), *m/z* (%): 250 (2) [M⁺], 235 (2), 125 (100), 97 (48), 85 (34), 65 (16), 41 (52). — C₁₄H₁₈S₂ (250.4): ber. C 67.15, H 7.24; gef. C 67.37, H 7.62.

3. Synthese von authentischen Vergleichssubstanzen für die gaschromatographische Auswertung der Umsetzungen nach 2.3.1.

Soweit die benötigten Vergleichssubstanzen käuflich waren, sind sie hier nicht erwähnt.

3.1. Synthese mehrfach substituierter Ethane und daraus entstandener Disproportionierungsprodukte

3.1.1. Angewandtes Verfahren: In Anlehnung an Lit.^[6] wurde zur Lösung von 4.75 g (30.8 mmol) TiCl₃ in 50 ml THF bei –78 °C unter Rühren eine Suspension von 0.38 g (10.0 mmol) LiAlH₄ in 10 ml THF getropft, wobei sich die violette TiCl₃-Lösung schwarz färbte. Es wurde noch 10 min bei –78 °C gerührt, mit 10 mmol des für die reduzierende Kupplung vorgesehenen Alkohols in 10 ml THF versetzt, auf Raumtemp. erwärmt und 18 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen der Lösung wurden 10 ml 2 N HCl zugesetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase mehrmals mit Ether ausgeschüttelt. Man trocknete die gesammelten organischen Phasen mit Natriumsulfat und destillierte das Solvens im Wasserstrahlvakuum ab.

3.1.2. Nach 3.1.1. dargestellte, in der Literatur nicht beschriebene oder unzureichend charakterisierte Verbindungen

2,3-Bis[4-(dimethylamino)phenyl]butan (8)^[4c]: Zur Synthese von **8** aus 1-[(Dimethylamino)phenyl]ethanol^[33] wurde das Verfahren von 3.1.1. modifiziert: Die mit 2 N HCl hydrolysierte Reaktionslösung wurde vor der Etherextraktion mit 2 N NaOH auf pH 7–8 gebracht. Durch blitzchromatographische Reinigung (Ether/Petrolether 1:2) und Umkristallisieren aus Petrolether erhielt man 0.61 g (41%) **8** als farblose Kristalle mit Schmp. 135 °C. Die Substanz besteht aus *meso*-**8** und *racem*-**8** im Verhältnis 55:45. Die Konfigurationszuordnung erfolgte analog Lit.^[34,35]. — ¹H-NMR (CDCl₃), *meso*-Form: δ = 0.99 (d, ³J = 6.0 Hz, 6H, 2 CHCH₃), 2.65 (m, 2H, 2 CHCH₃), 2.92 [s, 6H, N(CH₃)₂], 6.72 (d, ³J = 8.6 Hz, 4H, Aryl-H), 7.08 (d, ³J = 8.6 Hz, 4H, Aryl-H). — *racem*-Form: δ = 1.17 (d, ³J = 6.5 Hz, 6H, 2 CHCH₃), 2.90 (m, 2H, 2 CHCH₃), 2.88 [s, 6H, N(CH₃)₂], 6.93 (d, ³J = 8.6 Hz, 4H, Aryl-H), 6.93 (d, ³J = 8.6 Hz, 4H, Aryl-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.3 und 21.2 (CHCH₃), 40.9 [N(CH₃)₂], 45.1 und 46.4 (CHCH₃), 112.5 und 112.8 (Aryl-CH),

128.1 und 128.5 (Aryl-CH), 134.3 und 135.2 (Aryl-C), 148.6 und 148.9 (Aryl-C). — MS (70 eV), m/z (%): 296 (6) [M^+], 149 (10), 148 (100), 133 (8), 120 (4), 105 (4), 91 (3), 77 (4), 51 (2). — $C_{20}H_{28}N_2$ (296.5): ber. C 81.03, H 9.52, N 9.45; gef. C 80.80, H 9.60, N 9.37.

2,3-Bis(4-fluorphenyl)-2,3-dimethylbutan (12)^[46]: Durch Umsetzung von 2-(4-Fluorphenyl)-2-propanol^[33] nach 3.1.1., blitzchromatographische Reinigung (Ether/Hexan 1:12) und Umkristallisieren aus Hexan erhielt man 0.50 g (55%) der bekannten^[36] Verbindung **12** als farblose Kristalle mit Schmp. 123 °C (Lit.^[36] 124.5–125 °C). In der Literatur nicht angegebene spektroskopische Daten: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.29 (s, 12H, 4 CH₃), 6.82–6.97 (m, 8H, Aryl-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.2 (CH₃), 43.4 (C), 113.4 (d, ² $J_{C,F}$ = 20.1 Hz, Aryl-CH), 130.1 (d, ³ $J_{C,F}$ = 8.0 Hz, Aryl-CH), 142.3 (Aryl-C), 161.2 (d, ¹ $J_{C,F}$ = 244.9 Hz, Aryl-CH). — MS (70 eV), m/z (%): 274 (3) [M^+], 137 (100), 121 (12), 109 (70), 97 (16), 83 (12), 57 (10).

2,3-Bis(4-chlorphenyl)-2,3-dimethylbutan (13)^[46]: Durch Umsetzung von 2-(4-Chlorphenyl)-2-propanol^[33] nach 3.1.1., blitzchromatographische Reinigung (Ether/Petrolether 1:12) des Rohprodukts und Umkristallisieren aus Ether erhielt man 0.52 g (51%) der bekannten^[36] Verbindung **13** als farblose Kristalle mit Schmp. 172 °C (Lit.^[36] 170–171 °C). In der Literatur nicht angegebene spektroskopische Daten: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 (s, 12H, 4 CH₃), 6.94 (d, ³ J = 6.8 Hz, 4H, Aryl-H), 7.15 (d, ³ J = 6.8 Hz, 4H, Aryl-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.1 (CH₃), 43.4 (C), 126.8 und 129.9 (Aryl-CH), 131.7 und 146.0 (Aryl-C). — MS (70 eV), m/z (%): 153/155 (100/30) [$M^+ / 2$], 125/127 (25/8), 115 (6), 103 (6), 91 (4), 77 (5), 51 (4), 41 (26).

5,6-Dimethyl-5,6-diphenyldecane (14)^[46]: Durch Umsetzung von 2-Phenyl-2-hexanol^[33] nach 3.1.1. und blitzchromatographische Reinigung (Hexan) des so isolierten Rohprodukts erhielt man 0.60 g (74%) der beiden Diastereomeren von **14** (Isomerenverhältnis ca. 1:1) als farbloses Öl. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.78 (t, 6H, 2 CH₃[CH₂]₃), 0.9–2.1 (m, 12H, 2 CH₃[CH₂]₃), 1.23 und 1.27 (2 s, 6H, 2 CH₃C), 6.93 (m_c, 4H, Aryl-H), 7.14 (m_c, 6H, Aryl-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.1 (CH₃[CH₂]₃), 21.5 und 22.0 (CH₃C), 23.8 (CH₂), 26.9 und 27.0 (CH₂), 34.7 und 35.2 (CH₂), 47.8 und 48.0 (CCH₃), 125.2, 126.4, 126.5, 129.5, 129.7 und 144.1 (6 Aryl-C). — MS (70 eV), m/z (%): 161 (30) [$M^+ / 2$], 131 (12), 118 (80), 105 (100), 91 (66), 78 (30), 51 (16). — C₂₄H₃₄ (322.5): ber. C 89.38, H 10.62; gef. C 89.25, H 10.85.

1-Methoxy-2-methyl-3-phenylbutan (25) und 4-Methoxy-3-methyl-2-phenyl-1-buten (26) (Disproportionierungsprodukte des ARCD-Produktes **17**)^[46]: Durch Umsetzung des käuflichen 4-Methoxy-3-methyl-2-phenyl-2-butanol nach 3.1.1., blitzchromatographische Vorreinigung (Ether/Petrolether 1:10) und Fraktionierung durch HPLC (Hexan/Essigester 40:1) erhielt man als erste Fraktion 0.36 g (20%) **25** als farblose Flüssigkeit. Das Produkt besteht aus den beiden möglichen Diastereomeren im Verhältnis 53:47. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.77 und 0.95 (2 d, ³ J = 6.9 und 6.9 Hz, 3H, CHCH₃), 1.23 und 1.28 (2 d, ³ J = 7.2 und 7.2 Hz, 3H, CHCH₃), 1.91 (m_c, 1H, CHCH₃), 2.72 und 2.81 (m_c, 1H, CHCH₃), 2.98 und 3.17 (2 dd, ² J = 9.2 und 9.2, ³ J = 7.1 und 5.2 Hz, 2H, CHCH₂OCH₃), 3.24 und 3.34 (2 s, 3H, CCH₂OCH₃), 7.18 (m_c, 3H, Aryl-H), 7.27 (m_c, 2H, Aryl-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.2 und 14.6 (CH₃C), 17.5 und 19.2 (CH₃C), 39.4 und 39.8 (CH), 41.5 (CH), 76.3 und 76.6 (CH₃OCH₂), 58.6 und 58.7 (CH₃OCH₂), 125.8, 125.9, 127.5, 128.0, 128.2, 145.3 und 146.6 (7 Aryl-C). — MS (70 eV), m/z (%): 178 (1) [M^+], 146 (44), 131 (52), 105 (100), 91 (32), 45 (22). — C₁₂H₁₈O (178.3): ber. C 80.85, H 10.18; gef. C 80.26, H 10.25. — C₁₂H₁₈O: ber. 178.1357, gef. 178.1351 (MS).

Als weitere Fraktion wurden 0.14 g (8%) **26** als farblose Flüssigkeit erhalten. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.18 (d, ³ J = 6.9 Hz, 3H,

CHCH₃), 2.97 (m_c, 1H, CHCH₃), 3.23 und 3.44 (2 dd, ² J = 9.1 und 9.1, ³ J = 7.4 und 5.2 Hz, 2H, CH₂OCH₃), 3.32 (s, 3H, CH₃O), 5.09 und 5.25 (2 d, ² J = 1.1 und 1.1 Hz, 2H, CH₂=), 7.30 (m_c, 5H, Aryl-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.3 (CH₃C), 38.4 (CH), 58.8 (CH₃O), 77.1 (CH₂O), 112.2 (CH₂=), 126.6, 127.2, 128.2, 142.4 und 151.7 (5 Aryl-C). — MS (70 eV), m/z (%): 176 (8) [M^+], 161 (4), 146 (22), 129 (58), 115 (18), 91 (30), 45 (100). — C₁₂H₁₆O (176.3): ber. C 81.77, H 9.15; gef. C 80.77, H 9.34. — C₁₂H₁₆O: ber. 176.1201, gef. 176.1195 (MS).

2,3-Di-2-furylbutan (19) und 1-[5-Ethyl-2-furyl]-1-(2-furyl)ethan (29)^[46]: Durch Umsetzung von 1-(2-Furyl)ethanol^[33] nach 3.1.1., blitzchromatographische Vorreinigung (Hexan) und Fraktionierung durch HPLC (Hexan/Essigester 40:1) erhielt man 0.34 g (36%) **19** als farblose Flüssigkeit. Das Produkt ist ein 1:1-Gemisch der beiden möglichen Diastereomeren von **19**. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.11 und 1.16 (2 d, ³ J = 6.9 und 6.9 Hz, 6H, 2 CH₃CH), 3.11 und 3.37 (2 m_c, 2H, 2 CH₃CH), 5.86 (m_c, 2H, Aryl-H), 6.12 (m_c, 2H, Aryl-H), 7.14 (m_c, 2H, Aryl-H). — ¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 13.6 und 17.3 (CH₃), 37.4 und 38.9 (CH), 105.3, 105.4, 110.1, 141.0, 158.7 und 158.8 (6 Aryl-C). — MS (70 eV), m/z (%): 190 (12) [M^+], 95 (100), 67 (12), 41 (8). — C₁₂H₁₄O₂ (190.2): ber. C 75.76, H 7.42; gef. C 75.48, H 7.55.

Als weitere Fraktion erhielt man 0.25 g (26%) **29** als farblose Flüssigkeit. — ¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.14 und 1.11 (2 d, ³ J = 7.5 und 7.5 Hz, 3H, CH₃CH), 1.53 (d, ³ J = 7.2 Hz, 3H, CH₃CH₂), 2.45 (q, ³ J = 7.5 Hz, 1H, CH₃CH), 4.16 (q, ³ J = 7.2 Hz, 2H, CH₃CH₂), 5.8–7.1 (m, 5H, Aryl-H). — MS (70 eV), m/z (%): 190 (38) [M^+], 175 (100), 107 (10), 95 (16). — C₁₂H₁₄O₂ (190.2): ber. C 75.76, H 7.42; gef. C 75.48, H 7.55.

2,3-Dimethyl-2,3-bis(1-methyl-2-pyrrolyl)butan (22)^[46]: Durch Umsetzung von 2-(1-Methyl-2-pyrrolyl)-2-propanol^[33] nach 3.1.1., blitzchromatographische Reinigung (Hexan/Essigester 20:1) und Umkristallisieren aus Hexan erhielt man 0.24 g (40%) **22** als farblose Kristalle mit Schmp. 126 °C. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.42 [s, 12H, 2 (CH₃)₂C], 2.53 (s, 6H, 2 CH₃N), 5.93 (m_c, 2H, Aryl-H), 6.09 (m_c, 2H, Aryl-H), 6.33 (m_c, 2H, Aryl-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.8 (CH₃N), 35.8 [(CH₃)₂C], 42.3 [(CH₃)₂C], 105.3, 109.8, 123.8 und 138.2 (4 Aryl-C). — MS (70 eV), m/z (%): 244 (2) [M^+], 229 (3), 122 (100), 108 (98), 106 (84), 79 (28), 77 (27), 42 (27). — C₁₆H₂₄N₂ (244.4): ber. C 78.64, H 9.90, N 11.46; gef. C 78.59, H 10.13, N 11.54.

3.1.3. In der Literatur beschriebene Vertreter, die nach Literaturvorschriften oder nach 3.1.1. synthetisiert wurden: **2,3-Diphenylbutan (6)**^[37]; **2,3-Bis(4-methoxyphenyl)butan (7)**^[38]; **2,3-Dimethyl-2,3-diphenylbutan (9)**^[18]; **2,3-Dimethyl-2,3-di(4-tolyl)butan (10)**^[39]; **3,4-Diphenylhexan (33)**^[34]; **4,5-Diphenyloctan (34)**^[35]; **5,6-Diphenyldecane (35)**^[35]; **3,6-Dimethyl-4,5-diphenyloctan (36)**^[34]; **2,7-Dimethyl-4,5-diphenyloctan (37)**^[34]; **2,2,7,7-Tetramethyl-4,5-diphenyl-2,7-disilaoctan (38)**^[40]; **1,1,2,2-Tetraphenylethan (39)**^[41]; **1,1'-Diphenylbicyclohexyl (40)**^[42].

3.2. *Synthese nicht käuflicher Alkohole*: Die Lösung von 20.0 mmol des jeweiligen Aldehyds oder Ketons in 50 ml THF wurden bei –78 °C unter Rühren mit 30 mmol der erforderlichen Organolithium- oder Grignard-Verbindung versetzt. Nach Erwärmen auf Raumtemp. und 2stdg. Rühren wurde mit 20 ml Wasser versetzt und durch Ausetern wie üblich aufgearbeitet. Die so erhaltenen Alkohole waren alle bekannt (Literatur: siehe in Lit.^[4a–4c]).

^[1] IV. Mitteilung: T. Kauffmann, J. Baune, P. Fiegenbaum, U. Hansmersmann, C. Neiteler, M. Papenberg, R. Wieschollek, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 89–96.

^[2] J. March, *Advanced Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1985**, S. 1110.

- [³] J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **1974**, *7*, 281–286; **1983**, *16*, 405–411; K. B. Sharpless, M. A. Umbreit, M. T. Nieh, T. C. Flood, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 6538–6540.
- [⁴] Dissertation, Universität Münster: [^{4a}] J. Jordan, **1990**. — [^{4b}] K.-U. Voß, **1992**. — [^{4c}] H.-W. Wilde, **1992**. — [^{4d}] H. Kieper, **1990**.
- [⁵] T. Kauffmann, J. Jordan, K.-U. Voß, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1160; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1138.
- [⁶] E. E. van Tamelen, M. A. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 3277–3278; J. E. McMurry, J. E. Silvestri, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2687–2688.
- [⁷] T. Kauffmann, R. Abeln, S. Welke, D. Wingbermühle, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 927–928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 909.
- [⁸] T. Kauffmann in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Hrsg.: U. Schubert), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1989**, S. 359–378.
- [⁹] D. P. Rillema, C. H. Brubaker, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1645–1649.
- [¹⁰] W. J. Reagan, C. H. Brubaker, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 827–830.
- [¹¹] F. A. Cotton, L. R. Falvello, M. F. Fredrich, D. DeMarco, R. A. Walton, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3088–3097.
- [¹²] T. M. Brown, E. L. McCann, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 1227–1229.
- [¹³] E. L. McCann, T. M. Brown, *Inorg. Synth.* **1972**, *13*, 150–154.
- [¹⁴] H. Gilman, F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 2002–2005.
- [¹⁵] G. Hallnemo, C. Ullenius, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 1621–1625.
- [¹⁶] H. O. Kalinowski, S. Berger, S. Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, 1. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**, S. 230.
- [¹⁷] W. A. Herrmann, *Advanced Organometallic Chemistry*, Bd. 20, Academic Press, **1982**, S. 159–263.
- [¹⁸] K. Ziegler, W. Deparade, *Liebigs Ann. Chem.* **1959**, *567*, 123–141.
- [¹⁹] R. W. Hartmann, W. Schwarz, A. Heindl, H. Schoenenberger, *J. Med. Chem.* **1985**, *28*, 1295–1301.
- [²⁰] I. N. Juchnovski, J. S. Dimitrova, I. G. Binev, J. Kaneti, *Tetrahedron* **1978**, *34*, 779–783.
- [²¹] K.-H. Thiele, H. Krüger, E. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, *437*, 210–212.
- [²²] R. Kuczniarz, Diplomarbeit, Universität Münster, **1988**.
- [²³] E. M. Kaiser, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 3402–3404.
- [²⁴] J. W. Conolly, G. Urry, *Inorg. Chem.* **1963**, *2*, 645–646.
- [²⁵] H. Gilman, E. A. Zoellner, W. M. Selby, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 1957–1962.
- [²⁶] H. Gilman, F. K. Cartledge, *J. Organomet. Chem.* **1964**, *2*, 447–454.
- [²⁷] T. Vlismas, R. D. Parker, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 193–196.
- [²⁸] R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, 2. Aufl., 4. Teil, Hochschultaschenbücher, Bibliographisches Institut, Mannheim, **1969**, S. 211.
- [²⁹] F. Pregel, H. Roth, *Quantitative organische Mikroanalyse*, 7. Aufl., Springer Verlag, Wien, **1958**, S. 233.
- [³⁰] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., Thieme Verlag, Stuttgart, **1984**, S. 251.
- [³¹] S. C. Watson, J. F. Eastham, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 165–168.
- [³²] M. Kojima, H. Sakuragi, K. Tokumaru, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1985**, *58*, 521–524.
- [³³] Literatur: siehe Lit.^[4b,4c].
- [³⁴] G. Hellmann, H.-D. Beckhaus, C. Rüdhardt, *Chem. Ber.* **1979**, *112*, 1808–1834.
- [³⁵] P. J. L. Gouverneur, J. M. Mulangala, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1977**, *86*, 699–715; E. Arte, J. Fendreau-Dupont, M. van Meersche, P. J. L. Gouverneur, J. M. Mulangala, *ibid.* **1977**, *86*, 717–779.
- [³⁶] H. H. Huang, P. K. K. Lim, *J. Chem. Soc. (Sec. C)* **1967**, 2432–2436.
- [³⁷] D. Y. Curtin, H. Gruen, B. A. Shoulders, *Chem. Ind. (London)* **1958**, 1205–1206.
- [³⁸] K. Sisido, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1948**, *70*, 778–779.
- [³⁹] C. Siv, G. Vernin, J. Metzger, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1570–1585.
- [⁴⁰] H. Ikeda, Y. Miura, M. Kinoshita, *Makromol. Chem.* **1976**, *177*, 2647–2656.
- [⁴¹] H. Biltz, *Liebigs Ann. Chem.* **1897**, *296*, 219–260.
- [⁴²] H.-D. Beckhaus, J. Schoch, C. Rüdhardt, *Chem. Ber.* **1976**, *109*, 1369–1383; W. Bernlöhr, H.-D. Beckhaus, H.-J. Lindner, C. Rüdhardt, *ibid.* **1984**, *117*, 3303–3319.

[40/93]