

Stereoselektive Protonierung von Carbanionen, 3^[1]

1,3-Dioxolan-4-one und 1,3-Oxazolidin-4-one: Synthesen und diastereoselektive Protonierung ihrer Anionen

Siegfried Hünig^{*a}, Yango Keita^{a[2]}, Karl Peters^b und Hans-Georg von Schnering^b

Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg^a,
Am Hubland, 97074 Würzburg, Germany

Max Planck Institut für Festkörperforschung^b,
Heisenbergstraße 1, 70506 Stuttgart, Germany

Eingegangen am 4. März 1994

Key Words: 1,3-Dioxolan-4-ones / 1,3-Oxazolidine-4-ones / Diastereoselectivity / Protonation / Enolates

Stereoselective Protonation of Carbanions, 3^[1]. – 1,3-Dioxolan-4-ones and 1,3-Oxazolidine-4-ones: Syntheses and Diastereoselective Protonation of their Anions

Dioxolanones **3** and oxazolidinones **4** are synthesized by different methods together with the silyl enol ether **3a_{Si}**. The configuration of their diastereomers is determined by ¹H-NMR spectroscopy and relative retention times (vpc), backed by a crystal structure analysis of *cis*-**3d**. Protonation of **3a_{Li}** and **4a_{Li}** by different OH and CH proton sources in THF at

–78°C occurs by kinetic product control yielding always ca. 70–90% of the *cis* isomers. Exchange of the cation in **3_{Li}** by potassium or addition of several Lewis acids does not effect the *cis/trans* relations. Obviously, even the steric effect of a methyl group in 2-position of **3_{Li}** and **4_{Li}** dominates so strongly that the effect of other parameters are suppressed.

In der 1. Mitteilung dieser Reihe berichteten wir über systematische Versuche zur diastereoselektiven Protonierung der exocyclisch stabilisierten Carbanionen, die sich von den Cyclohexanderivaten **1** ableiten^[3]. Als Gegenstück dazu wurden die endocyclisch stabilisierten Carbanionen der Bis-lactimether **2** untersucht^[1].

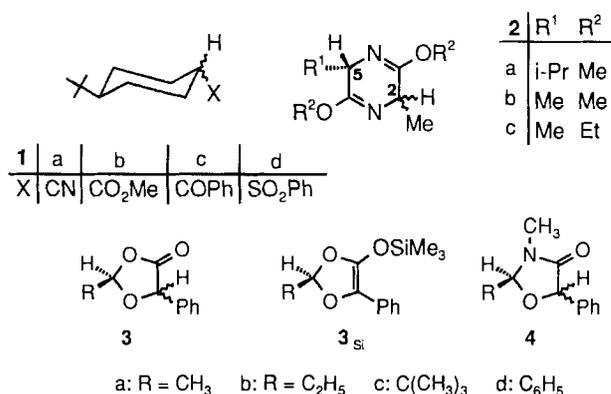
Nunmehr erweitern wir diese Studie auf die endocyclischen Enolat-Ionen aus den 1,3-Dioxolan-4-onen **3** und den 1,3-Oxazolidinonen **4**, die bisher vorwiegend unbekannt waren. Es sollte vor allem geprüft werden, ob in diesem starren Fünfring-Enolaten bereits R = Me für eine starke Seitendifferenzierung bei der Protonierung ausreicht, nachdem sich die Anionen von **3** [R = *i*Pr^[4,5], **3d**^[6] und andere Dioxolane mit R = C(CH₃)₃^[6]] und verwandte Derivate von **4**, nämlich *N*-Acyl-2-*tert*-butyloxazolin-4-one^[7] hoch stereoselektiv alkylieren lassen. Schließlich ist **3a** eng mit dem 2,2-Dimethylderivat (2-Me statt 2-H in **3a**) verwandt, das ein vorzügliches Modellsystem zur enantioselektiven Protonierung von Enolat-Ionen darstellt^[8].

Ergebnisse

Synthese der Dioxolanone **3** und Oxazolidinone **4**

Tab. 1 enthält die dargestellten Derivate von **3** und **4**. Für diese Ringsysteme finden sich in der Literatur vier Methoden, von denen Methode C erstmals zur Synthese der Oxazolidone **4** eingesetzt wurde.

Methode A: Der klassische Weg der Acetalisierung von α -Hydroxycarbonsäuren mit Aldehyd in Gegenwart starker Säuren unter azeotroper Wasserabscheidung in siedendem

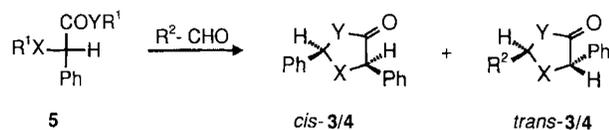


Toluol^[6,9] bedingt bei leicht flüchtigen und aldolisierbaren Carbonylverbindungen Ausbeuteverluste (vgl. Tab. 1, Pos. 1.).

Für 2,5-disubstituierte Oxazolidone ist diese Methode nur begrenzt einsetzbar^[9a,g,h,10], zumal die 3-Methyl-derivate oft nicht leicht isolierbar sind^[9a,b,g,11]. Wir konnten auf diesem Weg nur **4d** (Tab. 1, Pos. 13) glatt gewinnen.

Methode B: Die Kondensation der gleichen Komponenten bei Raumtemperatur unter BF₃-Katalyse in THF verläuft wesentlich glatter^[12], wenn man die längere Reaktionszeit und die basische Aufarbeitung in Kauf nimmt^[12], wie **4a** (Tab. 1, Pos. 9) zeigt.

Methode C: Bereits bei –78°C, und damit weitgehend unter kinetischer Reaktionskontrolle, erfolgt die Kondensation der bis-silylierten α -Hydroxycarbonsäuren mit Aldehyden unter den Noyori-Katalyse-Bedingungen mit Trime-

Tab. 1. Synthese der Dioxolanone **3** und Oxazolidone **4**

Pos.	R ¹	R ²	Y	Methode ^[a]	Ausb. ^[b]	Prod.	<i>cis</i> : <i>trans</i>	Lit.
					(%)			
1	H	Me ₃	O	A	52 (48)	3a	60 : 40	[9e,f, 12]
2	SiMe ₃	Me ₃	O	C	90	3a	80 : 20	[c]
3	H	Me ₃	O	D	98	3a	80 : 20	[c]
4	H	Et	O	A	78 (52)	3b	60 : 40	[d]
5	SiMe ₃	Et	O	C	90	3b	85 : 15	[c]
6	SiMe ₃	CMe ₃	O	C	98 (80)	3c	97 : 3	[d]
7	H	Ph	O	A	80 (20)	3d	50 : 50	[6a]
8	H	Ph	O	D	96	3d	90 : 10	[c]
9	H	Me ₃	NMe ₃	B	92	4a	40 : 60	[c]
10	SiMe ₃	Me ₃	NMe ₃	C	90	4a	17 : 83	[c]
11	SiMe ₃	CMe ₃	NMe ₃	C	50	4c	25 : 75 ^[f]	[c]
12	SiMe ₃	CMe ₃	NMe ₃	C	55	4c	87 : 13 ^[g]	[c]
13	H	Ph	NMe ₃	A	80	4d	70 : 30 ^[e]	[c]

^[a] A: Katalysator TosOH; B: Katalysator BF₃ · Et₂O; C: Katalysator: Trimethylsilyltriflat; D: Ohne Katalysator, Aldehyd als Acetal eingesetzt. – ^[b] Lit.-Ausbeute in Klammern. – ^[c] Diese Arbeit. – ^[d] In der Literatur auf anderem Wege synthetisiert: **3b**^[9e]; **4c**^[6a]. – ^[e] *cis*-Isomeres durch Umkristallisation aus Ether/Pentan (1:1) isoliert. – ^[f] Reaktionen bei –78°C. – ^[g] Reaktion bei 0°C.

thylsilyltriflat^[13]. Auf diesem Wege wurden bereits einige *cis*-1,3-Dioxolan-4-one^[14,15] sowie 1,2-Dioxan-4-one^[16] gewonnen. Hier wurden **3a**, **3b** und **3c** (Tab. 1, Pos. 2, 5, 6) nahezu quantitativ erhalten.

Der Einsatz von bis-silylierten α -Hydroxycarbonsäuremethylamiden führte erstmals und in hohen Ausbeuten zu den Oxazolonen **4a** und **4c** (Tab. 1, Pos. 10–12). Aus bis-silyliertem Prolin und Pivalaldehyd war bereits (ohne Me₃SiOTf-Katalyse bei –40°C) das entsprechende 1,3-Oxazol-5-on dargestellt worden^[17].

Es ist bemerkenswert, daß nur im Falle von **4a** und **4c** (Tab. 1, Pos. 10, 11) die Reaktion bei –78°C zu starkem Überschuß der *trans*-Form führt.

Methode D: Ohne Katalyse kommt die Reaktion von α -Hydroxycarbonsäuren und Acetalen unter azeotroper Destillation mit Benzol aus^[18]. Nach dieser rasch arbeitenden Methode, die eine basische Aufarbeitung vermeidet, wurden **3a** und **3d** (Tab. 1, Pos. 3, 8) nahezu quantitativ isoliert. Das Verfahren läßt sich naturgemäß nicht auf **4**, d. h. auf α -Hydroxycarbonsäureamide ausdehnen.

Konfiguration der Dioxolane **3** und der Oxazolidone

In Übereinstimmung mit der Literatur^[6,9e,f,9,10,12,19] erscheinen im ¹H-NMR-Spektrum bei den *cis*-Isomeren von **3** die Signale von 2-H und 5-H bei niedrigerer Frequenz. Sie zeigen erwartungsgemäß die größere Fernkopplung von 1.1–1.5 Hz (*trans*: 0.5–0.8 Hz). Entsprechend sind die ¹³C-NMR-Signale von C-5 bei *cis*-**4** um 1.4–1.8 ppm nach tieferem Feld verschoben, während die Effekte an C-2 mit \pm ca. 1 ppm keine Zuordnung erlauben.

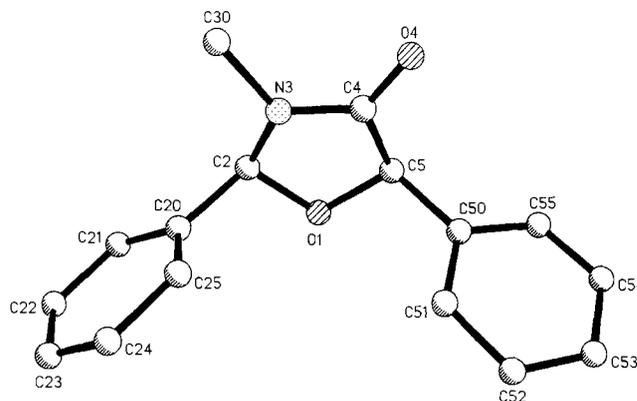
Bei *cis*- und *trans*-**4** ermöglichen die ¹H-NMR-Spektren keine eindeutige Unterscheidung, wie bereits von entsprechenden *N*-Acylverbindungen bekannt^[19]. Die *cis*-2-H- und

cis-5-H-Signale erscheinen gegenüber den *trans*-Signalen nur um maximal 0.2 ppm bei tieferem Feld. Auch die ¹³C-NMR-Spektren von **4** erlauben keine eindeutigen Schlüsse. Lediglich die *tert*-Butylgruppe in **4c** bewirkt eine Tieffeldverschiebung des *cis*-C-2-Signals um 7 ppm.

Bei einem NOE-Experiment verstärken sich nur in einem der beiden Isomeren (*cis*-**4**) die Signale von 2-H bzw. 5-H beim Einstrahlen in die entsprechenden Positionen. Bei **4** zeigt sich die Problematik der Konformationsanalyse dieser Fünfring-Heterocyclen, denen die axialen und äquatorialen Positionen der Sechsringe fehlen, besonders deutlich. Wie bei γ -Butyrolactonen^[20] ist entsprechend den CD-Analysen an Dioxolanonen und Oxazolidonen^[19] eine rasche Konversion zwischen zwei äquivalenten Konformationen nahe eines „Envelope“-Typs anzunehmen^[21].

Die getroffenen Konfigurationszuordnungen werden durch das chromatographische Verhalten von **3** und **4** bestätigt: Das gleiche Isomer (*cis*) wird stets zuletzt eluiert.

Durch Umkristallisation konnten die Diastereomeren *cis*-**3d**^[6,12] und *cis*-**4d** in reiner Form gewonnen werden. Eine Kristallstrukturanalyse des letzteren bestätigt endgültig die *cis*-Konfiguration sowie die „Envelope“-Konformation (Abb. 1): Der Interplanarwinkel zwischen dem „Dreieck“ C2, O1, C5 und der Ebene C2, N3, C4, C5 beträgt 162°. Gegenüber dieser Ebene ist der Phenylrest in 2-Position um 101.4°, der in 5-Position um 100.1° verdrillt. Die *N*-Methylgruppe scheint also ohne Einfluß auf den Verdrillungsgrad zu sein, vorausgesetzt, daß die nahezu gleichen Winkel nicht durch Packungseffekte erzwungen werden.

Abb. 1. Kristallstruktur von *cis*-**3d**

Diastereoselektive Protonierung der 3- und 4-Anionen

Wie im Falle der Systeme **1**^[3] und **2**^[1] wurden **3** und **4** in THF deprotoniert und bei –78°C mit einer Reihe verschiedener Protonenquellen reprotoniert und unmittelbar in der Reaktionslösung die Ausbeute und das Diastereomerenverhältnis – hier gaschromatographisch – bestimmt. Obwohl die pK_s-Werte der Dioxolone **3** nicht bekannt sind, kann man die Acidität von Butyrolactonen (pK_s \approx 25^[23]) zugrundelegen.

Dennoch beobachtet man bei der Deprotonierung mit LDA als Nebenreaktion eine „Dimerisierung“, die beim Einsatz von LiHMDS ausbleibt^[6]. Wir können ebenfalls

nahezu 100% des Edukts durch Reprotonierung zurückgewinnen, wenn die Bedingungen so gesteuert werden, daß keine höheren Konzentrationen an 3_{Li} und 3 vorliegen. Aus 3_{Li} werden auch die Silylenolether 3_{Si} mittels Chlortrimethylsilan gewonnen.

Wie von zahlreichen mit Lithiumamiden erzeugten Lithiumenolaten bekannt, garantiert auch bei 3 und 4 eine vollständige Deprotonierung noch keine quantitative Deuterierung^[24]. Wie Tab. 2 zeigt, lassen sich – mit Ausnahme von $4d$ (Tab. 2, Pos. 11) – mit D_2O nur 71–75% Deuterierung erzielen (Tab. 2, Pos. 1, 5, 7, 9). Erst nach Deprotonierung des entstandenen Amins durch ein Äquivalent $nBuLi$ ^[24] werden 88–97% Deuterium eingebaut. Es ist bemerkenswert, daß mit KHMDS deprotoniertes $3a$ zu 84% deuteriert wird, das mit LiHMDS erzeugte Enolat jedoch nur zu 71% (Tab. 2, Pos. 1, 4).

Tab. 2. Deuterierung der aus 3 und 4 mit LiHMDS in THF bei $-78^\circ C$ erzeugten Enolate 3_{Li} und 4_{Li} mit D_2O

Pos.	Substrat	% D[a]
1	3a	71
2	3a	83[b]
3	3a	95[c]
4	3a	84[d]
5	3b	75
6	3b	95[c]
7	3c	75
8	3c	97[c]
9	4a	75
10	4a	88[c]
11	4d	92
12	4d	96[c]

[a] Der Deuterierungsgrad wurde massenspektrometrisch bestimmt. – [b] Es wurde mit 2 Äquiv. LiHMDS deprotoniert. – [c] Nach der Deprotonierung mit Amidbasen wurde 1 Äquiv. $nBuLi$ zugegeben. – [d] KHMDS als Base.

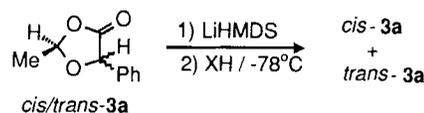
Diastereoselektive Protonierung des Enolates $3a_{Li}$

Die Deprotonierung von $3a$ mit LiHMDS unter den schon früher benutzten Standardbedingungen^[1,3] und die Regenerierung von $3a$ mit 12 verschiedenen Protonen (Deuteronen)-Quellen liefert das in Tab. 3 zusammengefaßte Resultat. Das Verhältnis *cis*- $3a$:*trans*- $3a$ variiert dabei nur zwischen 72:23 und 92:8.

Selbst der Zusatz einer Reihe bei 1 ^[3] und 2 ^[1] z. T. sehr wirksamer Lewis-Säuren ändert die Spanne der erzielten Diastereomeren-Verhältnisse (Tab. 4, *cis*:*trans* = 78:22 bis 90:10) nicht. Lediglich vier Äquivalente Lithiumperchlorat drücken die Selektivität auf 56:44, während ein Zusatz von Lithiumbromid in gleicher Konzentration wirkungslos bleibt (Tab. 4, Pos. 16, 17).

Auch wenn man *Amin-frei* arbeitet, d.h. $3a_{Li}$ aus $3a_{Si}$ und $nBuLi$, $sBuLi$ oder $tBuLi$ erzeugt, oder $3a$ statt mit LiHMDS mit KHMDS deprotoniert, ändert sich nichts. Reprotonierung mit Essigsäure liefert *cis/trans*- $3a$ mit einem Diastereomerenverhältnis von 82:18 bis 84:16! Beim Einsatz von $3a_{Si}$ und $nBuLi$ sinkt lediglich die Ausbeute auf 50% ab.

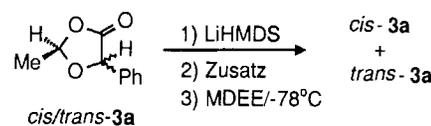
Tab. 3. Protonierung von $3a_{Li}$ nach Deprotonierung von $3a$ mit LiHMDS mit verschiedenen Protonenquellen



Pos.	XH	<i>cis</i> - $3a$: <i>trans</i> - $3a$	Ausb. (%)
1	D_2O	90 : 10	>98
2	H_2O	89 : 11	>98
3	Ph_3COH	77 : 23	98
4	$PhCHOHCO_2Me$	86 : 14	[a]
5	$2,4,6-Me_3C_6H_2OH$	89 : 11	[a]
6	CH_3CO_2H	86 : 14	74
7	$CSOH$ ^[b]	92 : 8	96
8	CH_3CONH_2	77 : 23	40
9	MDEE ^[c]	86 : 14	>98
10	EMDME ^[d]	89 : 11	>98
12	TNPM ^[e]	80 : 20	72

[a] Signal des internen Standards von dem der Protonenquelle gestört. – [b] Camphersulfonsäure. – [c] Malonsäure-diethylester. – [d] Ethylmalonsäure-dimethylester. – [e] Tris(4-nitrophenyl)methan.

Tab. 4. Deprotonierung von $3a$ in THF mit LiHMDS, Zusatz der Lewis-Säure bei $-78^\circ C$, Erwärmen auf $0^\circ C$ (1–2 h) und Protonierung des entstehenden Komplexes bei $-78^\circ C$ mit Malonsäure-dichylester (MDEE)



Pos.	Lewis-Säure	Äquiv.	<i>cis</i> - $3a$: <i>trans</i> - $3a$	Ausb. (%)
1	-	-	86 : 14	>98
2	$MgBr_2 \cdot Et_2O$	2.0	78 : 22	95
3	$MgBr_2 \cdot Et_2O$	1.2	79 : 21[a]	95
4	$ZnCl_2$	2.0	77 : 23	45
5	$ZnCl_2$	2.0	78 : 22[a]	45
6	$TiCl(O-iPr)_3$	2.0	81 : 19	81
7	$Al(Et)_2$	2.0	94 : 6	81
8	$Ti(O-iPr)_4$	2.0	89 : 11	85
9	$Ti(O-iPr)_4$	2.0	90 : 10[a]	85
10	$Ti(O-iPr)_4$	2.0	90 : 10[b]	90
11	BPh_3	2.0	90 : 10	>98
12	BPh_3	2.0	90 : 10[a]	>98
13	MAIT ^[c]	3.0	80 : 20	90
14	$AlMe_3$	2.0	81 : 19	90
15	TMEDA	4.0	90 : 10	100
16	LiBr	4.3	85 : 15	85
17	$LiClO_4$	4.0	56 : 44	82

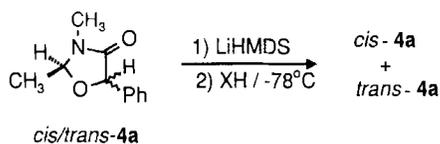
[a] Der Zusatz wurde der Base LiHMDS zugegeben. – [b] Nach der Deprotonierung wurde noch ein Äquiv. $nBuLi$ zugegeben, dann der Zusatz. – [c] Methylaluminium-bis(2,4,6-tri-*tert*-butylphenolat).

Nach diesem Ergebnis überrascht es kaum, daß bei der *Solvolyse* von $3a_{Si}$ in THF bei $-78^\circ C$ mit H_2O , D_2O , CH_3OH , CH_3CO_2H und CH_3OD *cis/trans*- $3a$ mit einem Diastereomerenverhältnis von 80:20 bis 90:10 anfällt, wobei kein Deuterium-Effekt zu beobachten ist, und auch $3b_{Si}$ ^[2] sowie 3 ($R = iPr$ ^[22]) sich praktisch gleich verhalten.

Diastereoselektive Protonierung des Enolats 4_{Li}

Wird an Stelle von $3a_{Li}$ das Oxazolidinon-Enolat 4_{Li} mit nahezu der gleichen Serie von Protonenquellen protoniert, so resultieren die in Tab. 5 aufgeführten Diastereoselektivitäten. Diese bewegen sich auch bei $4a_{Li}$ nur zwischen *cis*:*trans*- $4a$ = 74:26 bis 92:8. Ausschaltung des bei der Deprotonierung entstehenden HMDS durch *n*BuLi bewirkt ebensowenig eine Veränderung (Tab. 5, Pos. 1/2, 5/6) wie die Zugabe der $4a_{Li}$ -Lösung zur Protonenquelle (Tab. 5, Pos 4). Die höchsten Anteile an *cis*- $4a$ werden durchweg mit C–H-Protonenquellen erzielt (Tab. 5, Pos. 10–13).

Tab. 5. Protonierung von $4a_{Li}$ nach Deprotonierung von $4a$ mit LiHMDS in THF mit verschiedenen Protonenquellen X–H



Pos.	X-H	<i>cis</i> - $4a$: <i>trans</i> - $4a$ [a]
1	D ₂ O	80 : 20
2	D ₂ O[b]	83 : 17
3	H ₂ O	78 : 22
4	H ₂ O[c]	79 : 21
5	<i>t</i> BuOH	74 : 26
6	<i>t</i> BuOH[b]	74 : 26
7	PhCHOHCO ₂ Me	83 : 17
8	Pantolacton	80 : 20
9	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂ OH	87 : 13
10	MDEE[d]	92 : 8
11	ENDME[e]	92 : 8
12	ENDME[e]	92 : 8
13	9-Phenylfluoren	88 : 12

[a] Ausbeuten 95–99%; Pos. 8: 85%, Pos. 13: 92%. – [b] Es wurde nach der Deprotonierung ein Äquiv. *n*BuLi zugegeben. – [c] Inverse Zugabe: Das Anion wurde zur Protonensäure zugetropt. – [d] Malonsäure-diethylester. – [e] Ethylmalonsäure-diethylester.

Diskussion der Protonierungsergebnisse

Die unterschiedlichen OH(OD)- und CH-Protonenquellen, welche zur Protonierung von $3a_{Li}$ und $4a_{Li}$ sowie von $3a_{Si}$ eingesetzt wurden, unterscheiden sich nur wenig in ihren Seitendifferenzierungsvermögen, selbst nach Austausch des Lithium-Ions gegen Kalium oder nach Zusatz verschiedener Lewis-Säuren. Der Verdacht, daß es sich nicht um das Ergebnis der kinetisch kontrollierten Protonierung, sondern um eine durch Arbeits- und Analysenbedingungen bewirkte Gleichgewichtsannäherung handelt, konnte auf zwei Wegen ausgeräumt werden:

1. Selbst sehr unterschiedliche *cis/trans*-Verhältnisse an $3a$ und $4a$ liefern gaschromatographisch reproduzierbar konstante Werte.

2. Die Gleichgewichtseinstellung in siedendem THF (+ NEt₃) führt zu folgenden *cis/trans*-Verhältnissen: $3a$ = 64:38; $3b$ = 64:38; 3 (R = *i*Pr^[22]) 57:43 (sied. Benzol; $4a$ = 60:40). Das Diastereomeren-Gleichgewicht dieser Fünfringe ist danach kaum abhängig vom 2-Substituenten sowie vom 3-Heteroatom. Die *cis*-Isomeren sind energetisch leicht bevorzugt, aber nicht so stark wie vermutet^[25].

Offensichtlich vermag bereits eine 2-Methylgruppe in $3a_{Li}$ und $4a_{Li}$ das sp²-Zentrum an C-5 so wirksam abzusichern, daß weitgehend *trans*-Angriff von Protonenquellen und anderen Elektrophilen^[6] erfolgt. Damit kommt dem Einfluß von Gegenionen, Medium usw. nur untergeordnete Bedeutung zu. Die Verhältnisse sind wesentlich eindeutiger als beim System $1^{[3]}$ und insbesondere $2^{[1]}$. Dort stehen Aggregations- und Solvatationsverhältnisse im Vordergrund^[1], denn 2_{Li} wird bevorzugt von entgegengesetzten Seiten protoniert bzw. alkyliert, und beim Übergang von 2_{Li} zu 2_K drehen sich die Protonierungs-Diastereoselektivitäten um.

Da bereits bei $3a_{Li}$ und $4a_{Li}$ bis zu 92% *cis*- $3a$ bzw. *cis*- $4a$ zu erzielen sind, können diese Diastereomeren auch präparativ gewonnen werden. Man erkennt aber auch die Vorteile, welche 1,3-Dioxolon-4-one und 1,3-Oxazolidin-4-one mit 2-ständiger *tert*-Butylgruppe für den Chiralitäts-Transfer bei der Alkylierung am C-Atom und damit für die enantioselektive Synthese von α -Hydroxy- und α -Aminosäuren bieten^[6,7].

Wir danken dem *Fonds der Chemischen Industrie* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für die Förderung dieser Arbeit. Y. K. dankt dem *Deutschen Akademischen Austauschdienst* für ein Promotionsstipendium.

Experimenteller Teil

Geräte, Solventien s. Lit.^[3]. Die analytische Gaschromatographie zur Bestimmung der *cis/trans*-Verhältnisse von 3 und 4 wurde mit den Gaschromatographen Intersmat IGC 120 ML (DD) und Varian Aerograph Series 1700 mit „Wide-bore“-Kapillarcarbosäulen (15.0 m lang oder 30 m lang, Durchmesser 0.053 mm) durchgeführt. – GC-MS-Analyse: Gaschromatograph Varian 3700 mit Kapillarsäule CPWAX 57 CB 50 m, Durchmesser 0.22 μ m, und Massenspektrometer Finnigan Mat 8200. – IR: Perkin Elmer 1460. – Tetrahydrofuran und Diethylether wurden in einer Umlaufapparatur über Kalium oder Natriumhydrid getrocknet und unmittelbar vor Gebrauch abdestilliert. Alle anderen Lösungsmittel und Chemikalien wurden nach gängigen Methoden gereinigt und getrocknet. Sämtliche Protonenquellen, zumeist käuflich oder nach Literaturvorschriften darstellbar, wurden vor dem Einsatz destilliert oder umkristallisiert. – PE = Petrolether.

Synthese der Dioxolanone 3 und Oxazolidone 4 von Tab. 1

Methode A: 15.2 g (100 mmol) (\pm)-Mandelsäure wurden mit 1.10 Äquiv. frisch destilliertem Aldehyd und 200 mg (0.10 mmol) *p*-Toluolsulfonsäure in 200 ml Toluol (oder 2 Äquiv. Aldehyd in 200 ml *n*-Pentan^[5a]) im Wasserabscheider unter Rückfluß erhitzt. Die Reaktion wurde durch Dünnschicht- oder Gaschromatographie verfolgt und ist nach ca. 3–6 h beendet. Die gekühlte gelbe Lösung wurde mit 2 \times 100 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen. Die wäßrige Lösung wurde mit Ether extrahiert, und die beiden organischen Phasen wurden mit 2 \times 100 ml Wasser ausgeschüttelt. Nach Trocknen mit Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels i.Vak. wurden die Verbindungen durch Umkristallisation oder Destillation gereinigt. $3a$ ^[9e,f,12], $3b$ ^[9f] und $3d$ ^[6a] (Tab. 1, Pos. 1, 4, 7) wurden auf diesem Wege mit den in der Literatur beschriebenen Daten erhalten.

3-Methyl-2,5-diphenyl-1,3-oxazolidin-4-on ($4d$): Aus 5.00 g (30.0 mmol) *N*-Methylmandelsäureamid und 3.18 g (30.0 mmol) Benzaldehyd wurden 4.50 g (60%) $4d$ (*cis/trans* = 70:30) erhalten. Aus Ether kristallisiert das reine *cis*-Diastereomere als farbloses mikrokristallines Pulver vom Schmp. 103–104°C. Die Zuordnung wurde

durch ein NOE-Experiment und eine Röntgenstrukturanalyse eindeutig gesichert. *cis*-**4**: IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1705 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 200 MHz): *cis*-**4d**: $\delta = 2.63$ (s, 3H, NCH_3), 5.35 (s, 1H, 5-H), 5.93 (d, 1H, $J_{2,5} = 1.9 \text{ Hz}$, 2-H), 7.24–7.50 (m, 10H, Aromaten-H); *trans*-**4d**: $\delta = 2.63$ (s, 3H, NCH_3), 5.54 (s, 1H, 5-H), 6.06 (d, 1H, $J_{2,5} = 2.03 \text{ Hz}$, 2-H), 7.26–7.46 (m, 10H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): *cis*-**4d**: $\delta = 27.11$ (NCH_3), 79.75 (C-5), 92.23 (C-2), 126.96, 128.05, 128.52, 128.72, 129.23, 130.20 (Aromaten-C), 136.24 (C-6), 136.38 (C-6'), 170.65 (C-4). *trans*-**4d**, aus dem Diastereomerenmisch bestimmt: $\delta = 26.64$ (NCH_3), 79.17 (C-5), 92.76 (C-2), 126.32, 127.41, 129.29, 130.20, 130.50, 130.62 (Aromaten-C), 133.29 (Aromaten-C), 136.90 (Aromaten-C), 170.10 (C-4). – MS (70 eV), *m/z* (%): 253.3 (3.81) [M^+], 196.1 (100) [$\text{M}^+ - \text{C}_3\text{H}_7\text{N}^+$]. – $\text{C}_{16}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ (253.3): ber. C 75.89, H 5.92, N 5.50; gef. C 76.35, H 6.00, N 5.35.

Methode B: 50.0 mmol (\pm)-Mandelsäure oder von ihrem Methylamid wurden mit 100 mmol Aldehyd und 75.0 mmol $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in 100 ml THF 48–72 h gerührt. Die Reaktion wurde durch Zugabe von 50 ml Wasser und 100 ml Ether beendet. Man wusch mit $2 \times 50 \text{ ml}$ gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung und trocknete mit Magnesiumsulfat. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wurde durch Destillation gereinigt.

2,3-Dimethyl-5-phenyl-1,3-oxazolidin-4-on (4a): Aus 8.25 g (50.0 mmol) (\pm)- α -N-Methylmandelsäureamid und 4.40 g (100 mmol) Acetaldehyd wurden 8.86 g (92%) **4a** (*cis/trans* = 40:60) erhalten. Im Gegensatz zu 3-Ethyl-2-methyl-5-phenyl-1,3-oxazolidin-4-on^[11] konnte **4a** bei 0.01 Torr/131–132°C destilliert werden. Durch Mitteldruckchromatographie an Kieselgel [PE/Et₂O (1:1)] wurden die beiden Isomeren in reiner Form erhalten. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 ; 200 MHz): *cis*-**4a**: $\delta = 1.50$ (d, 3H, $J_{2,2} = 5.28 \text{ Hz}$, 2-H), 2.83 (s, 3H, 3'-H), 5.21 (m, 2H, 2- und 5-H), 7.26–7.46 (m, 5H, Aromaten-H); *trans*-**4a**: $\delta = 1.45$ (d, 3H, $J_{2,2} = 5.31 \text{ Hz}$, 2'-H), 2.83 (s, 3H, 3'-H), 5.42 (m, 2H, 2- und 5-H), 7.26–7.46 (m, 5H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): *cis*-**4a**: $\delta = 20.56$ (C-2'), 26.11 (C-3'), 78.44 (C-5), 88.22 (C-2), 126.02 (C-7), 128.37 (C-9), 128.55 (C-8), 136.93 (C-6), 169.95 (C-4); *trans*-**4a**: $\delta = 20.87$ (C-2'), 26.20 (C-3'), 79.39 (C-5), 87.45 (C-2), 126.65 (C-7), 127.02 (C-9), 128.42 (C-8), 136.66 (C-6), 170.14 (C-4). – MS (70 eV), *m/z* (%): 191.0 (19.32) [M^+], 192.0 (2.39) [$\text{M}^+ + 1$], 42.1 (100) [$\text{C}_2\text{H}_4\text{N}^+$]. – $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ (191.1): ber. C 69.09, H 6.85, N 7.85; gef. (Isomerenmisch) C 69.37, H 7.01, N 7.51.

Methode C: Zu 10.0 mmol (\pm) *O,N*-(Bis(trimethylsilyl)mandelsäure-methylamid in 20 ml CH_2Cl_2 oder THF wurden bei -78°C nacheinander 12.0 mmol des Aldehyds oder Acetals und 1.00 bis 5.00 mmol Trimethylsilyltriflat getropft. Nachdem die Zugabe beendet ist, ließ man je nach Substrat 1–6 h rühren (DC-Kontrolle). Die Aufarbeitung erfolgte durch Zugabe von Wasser oder durch Rühren mit festem K_2CO_3 . Nach Trocknen mit MgSO_4 und Entfernen des Solvens wurden die Produkte durch Destillation oder Umkristallisation gereinigt. **3a**, **3b** und **4a** (Tab. 1, Pos. 2, 5, 10) wurden auf diesem Wege mit den beschriebenen Daten (s.o.) erhalten.

(\pm)-*N*-Methyl-2-phenyl-*N*-(trimethylsilyl)-2-(trimethylsilyloxy)acetamid (**5**, X = O, Y = NCH_3 , R¹ = SiMe_3): Zu einer Lösung von 15.6 mmol LiHMDS [aus 2.51 g (15.6 mmol) HMDS und 15.6 mmol *n*BuLi in 20 ml THF] wurden bei -20°C tropfenweise 1.66 g (10.0 mmol) *N*-Methylmandelsäureamid in 10 ml THF gegeben. Es fiel ein farblos Niederschlag aus. Nach 45 min. Rühren bei -20°C wurden 4.34 (40.0 mmol) TMSCl zugetropft. Man ließ ca. 12 h bei Raumtemp. rühren, wobei eine klare Lösung entstand. Das Solvens und überschüssiges TMSCl wurden i. Vak. entfernt. Man löste das Produkt in 20 ml *n*-Pentan und filtrierte über

eine Umkehrfritte. Nach Entfernen des Pentans wurde das Produkt rasch i. Vak. destilliert. Ausb. 2.50 g (81%), etwa zu 90% silyliert (für die CHN-Analyse wurde nachsilyliert: Zugabe von 1 Äquiv. LiHMDS und 2 Äquiv. TMSCl). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 0.20$ (s, 9H, 5-H'), 0.27 (s, 9H, 5-H), 2.71 (s, 3H, 4-H), 5.45 (s, 1H, 1-H), 7.28–7.50 (m, 5H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): $\delta = 0.02$ (C-5'), 0.05 (C-5), 30.54 (C-4), 77.86 (C-1), 126.09, 126.28, 126.4, 128.34, 128.54 (Aromaten-C), 139.0 (Aromaten-C), 177.50 (C-2). – $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{Si}_2$ (309.0): ber. C 58.25, H 8.73, N 5.23; gef. C 59.01, H 9.04, N 4.53.

2-tert-Butyl-5-phenyl-1,3-oxazolidin-4-on (4c): Aus 1.48 g (4.78 mmol) Bistrimethylsilylmandelsäureamid (**5**), 0.60 g (6.90 mmol) Pivalaldehyd und 200 mg (0.90 mmol) Trimethylsilyltriflat wurden 500 mg (45%) *cis/trans*-**4d** = 25:75 als farblose kristalline Verbindung erhalten. Schmp. 62–63°C (Et₂O), *cis/trans*-Isomerenmisch. Als Nebenprodukte wurden im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum Silylderivate, die sich nicht durch Destillation oder Blitzchromatographie von **4c** trennen ließen, beobachtet. Die Elementaranalyse wurde dadurch verfälscht. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1700 \text{ cm}^{-1}$ (C=O). – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): *cis/trans*-**4c** (25:75): $\delta = 0.88$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *trans*-**4**], 1.02 [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$, *cis*], 2.74 (s, 3H, 3'-H), 5.19 (br. s, 1H, 5-H, *trans*), 5.79 (s, 1H, 2-H, *cis*), 5.86 (s, 1H, 2-H, *trans*), 7.37–7.49 (m, 5H, Aromaten-H). – $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50 MHz): *cis*-**4d**: $\delta = 26.42$ (CH_3), 29.46 (NCH_3), 38.28 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 72.74 (C-5), 97.81 (C-2), 127.36, 127.78, 129.10 (Aromaten-C), 139.59 (Aromaten-C), 176.81 (C-4); *trans*-**4d**: $\delta = 26.17$ (CH_3), 29.62 (NCH_3), 38.28 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 72.53 (C-5), 83.76 (C-2), 128.33, 128.43, 129.32 (Aromaten-C), 139.09 (Aromaten-C), 174.00 (C-4). – $^1\text{H-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_6\text{O}$, 400 MHz): *cis*-**4d**: $\delta = 1.04$ [s, 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 2.94 (s, 3H, NCH_3), 5.01 (d, 1H, $J_{2,5} = 2.1 \text{ Hz}$, 5-H), 5.80 (s, 1H, 2-H), 7.37–7.39 (Aromaten-H). – Eine Wiederholung des Experiments, jedoch 6 h bei 0°C und Aufarbeitung mit festem K_2CO_3 , lieferte 28% *cis/trans*-**4c** = 87:13 (!) als gelbliches Öl. Im Gemisch ließen sich die spektroskopischen Daten von *cis*-**4c** (Zuordnung über NOE-Experiment) ermitteln. – $^{13}\text{C-NMR}$ ($\text{C}_2\text{D}_6\text{O}$, 100.6 MHz): $\delta = 25.13$ (CH_3), 27.01 (NCH_3), 35.84 [$\text{C}(\text{CH}_3)_3$], 73.47 (C-5), 97.81 (C-2), 127.36, 127.78, 129.10 (Aromaten-C), 139.59 (Aromaten-C), 176.71 (C-4), 207.15 (C=O, Aceton). – MS (70 eV), *m/z* (%): 233.3 (0.22) [M^+], 57.0 (100) [C_4H_9].

Methode D: 1.52 g (10.0 mmol) (\pm)-Mandelsäure wurden in 50 ml Benzol mit 11–16 mmol des entsprechenden Carbonyldimethyl- oder -diethylacetals bis 90°C erhitzt. Die Reaktion wurde durch azeotrope Destillation verfolgt. Das Lösungsmittel wurde im Wasserstrahlvakuum abdestilliert. Die Produkte ließen sich durch Destillation oder Blitzchromatographie reinigen. Auf diesem Wege wurden **3a** (98%) und **3d** (96%) mit den bekannten Eigenschaften (s.o.) erhalten.

2-Methyl-4-phenyl-5-(trimethylsilyloxy)-1,3-dioxol (3a_{Si}): Nach der Methode von Ainsworth^[26] wurden in THF 1.60 g (9.00 mmol) **3a** mit 10.5 mmol LiHMDS umgesetzt (vgl. auch folgende Vorschrift). Nach Zusatz von 4.30 g (39.0 mmol) Chlortrimethylsilan (45 min bei -78°C , dann 2 h Raumtemp.) wurden Solvens und überschüssige Reagentien i. Vak. entfernt, und der Rückstand wurde mit 15 ml Pentan versetzt. Das ausgefallene Salz wurde auf einer Umkehrfritte abgetrennt, das Solvens abdestilliert und der ölige Rückstand im Hochvakuum getrocknet. 2.13 g (95%) Rohprodukt, das sich, wie verwandte Verbindungen^[6a] (auch **3b_{Si}**^[2] und **3_{Si}** (R = *i*Pr)^[22] nicht unzersetzt destillieren läßt. Die ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren zeigen keine Verunreinigungen. – IR (CCl_4): $\tilde{\nu} = 1705 \text{ cm}^{-1}$. – $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 200 MHz): $\delta = 0.16$ [s, 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$], 1.61 (d, 3H, $J_{2,2'} = 4.8 \text{ Hz}$, 2'-H), 5.86 (q, 1H, $J_{2,2} = 4.8 \text{ Hz}$, 2-H), 7.10–7.40 (m, 5H, Aromaten-H).

Kristallstrukturdaten von 3d: Summenformel $C_{16}H_{15}NO_2$, Molmasse 253.30, Kristallgröße [mm] $0.75 \times 1.1 \times 0.2$. Gitterkonstanten (Standardabweichungen) $a = 1256.1(3)$, $b = 1168.6(3)$, $c = 1810.4(4)$, $d(\text{ber.}) = 1.266 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Linearer Absorptionskoeffizient $\mu = 0.08 \text{ mm}^{-1}$. Kristallsystem orthorhombisch, Raumgruppe $Pbca$, $Z = 8$. Anzahl gemessener Intensitäten 2771 zwischen $\Theta = 1.75$ und 27.5° (Wyckoff-Verfahren). Anzahl unabhängiger Reflexe 2692, Anzahl beobachteter Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$ 1847; R , $R_w = 0.064$, 0.057 . Anzahl verfeinerter Parameter 172. Differenz-Fourier-Synthese: Größte Restdichte $0.27 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$, größter Restfehler $-0.27 \text{ e}\text{\AA}^{-3}$. Absorptionskorrektur: empirisch; Extinktionskorrektur: keine. Lösung und Verfeinerung der Struktur erfolgten mit Hilfe des Programmsystems SIEMENS SHELXTL PLUS^[27]. Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und mit konstantem U bei den Verfeinerungen berücksichtigt (vgl. Abb. 1).

Deprotonierung und Protonierung von 3 und 4: Das Reaktionsgefäß bestand aus einem 25-ml-Einhalsskolben mit Magnetrührstab und aufgesetztem Dreiweghahn. Die Apparatur wurde unter Vakuum dreimal ausgeheizt und mit N_2 belüftet. Die Base LiHMDS wurde aus 1 Äquiv. $n\text{BuLi}$ und 1 Äquiv. HMDS bei 0°C hergestellt. Die Base (1.3–2.0 mmol) wurde danach bei 0°C in 10 ml wasserfreiem THF vorgelegt. Dann wurde die Apparatur mit Hilfe eines Ethanol-Trockeneisbades auf -78°C Innentemperatur (Thermofühler) abgekühlt. 1.0–1.1 mmol des Substrats wurden in einem separat ausgeheizten 10-ml-Einhalsskolben in 5 ml wasserfreiem THF gelöst und die Lösung mittels einer Spritze langsam zur vorgelegten Base getropft (20–30 min). Hierbei entstand eine gelbe Lösung, die noch 45 min bei -78°C gerührt wurde. Anschließend wurden 2.5–10 Äquiv. der Protonenquelle, gelöst in 3 ml THF, langsam zugegeben, so daß die Innentemperatur nicht über -72°C stieg (Dauer 10–15 min). Hierbei entfärbte sich die Reaktionslösung meist innerhalb kürzester Zeit. Nach beendeter Zugabe wurde weitere 30 min bei -78°C gerührt. Danach setzte man 0.50 ml Essigsäure und 1 ml Wasser in 2 ml THF zu. Hierbei sollte die Innentemperatur nicht über -70°C steigen. Man ließ das Reaktionsgemisch auf Raumtemp. auftauen. Die so erhaltene Reaktionslösung wurde direkt gaschromatographisch analysiert, und die Ausbeuten wurden mit Hilfe eines internen Standards bestimmt. Dazu wurden zur Analyse „Wide-bore“-Kapillarsäulen (Fused-silica 30 m \times 0.53 mm ID) unter folgenden Bedingungen verwendet: Kolonne I (330 \times 0.53 mm): Ofentemperatur 160°C , Injektortemperatur 220°C . Unter diesen Bedingungen haben z. B. *cis*-4a und *trans*-4a folgende Retentionszeiten: *trans*-4a: $t_R = 13.19$ min; *cis*-4a: $t_R = 14.60$ min. Als interner Standard zur Ausbeute-Ermittlung wurde sublimiertes Phenanthren verwendet. Es wurde eine Eichung zwischen Substrat und Standard vorgenommen.

Solvolyse von 3a: In der voranstehend beschriebenen Apparatur wurden zu 1 mmol $3a_{Si}$ in 10 ml THF bei -78°C 200 mg (11 mmol) Wasser (D_2O) oder 4.0 mmol Essigsäure in 3 ml THF gegeben. Nach 45 min bei -78°C wurde die Reaktion durch Zugabe von 0.50 ml Essigsäure [im Falle von H_2O (D_2O)] und 2 ml Wasser in 3 ml THF beendet. Man ließ auf Raumtemp. auftauen und analy-

sierte gaschromatographisch. Hierbei wurde 3a mit ca. 90% Ausb. in einer *cis/trans*-Diastereomerenmischung von etwa 80:20 erhalten.

- [1] 2. Mitteilung: S. Hünig, N. Klaunzer, H. Wenner, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 165.
 [2] Y. Keita, Dissertation, Universität Würzburg, **1989**.
 [3] U. Gerlach, T. Haubenreich, S. Hünig, Y. Keita, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1205.
 [4] G. Fräter, U. Müller, W. Günther, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4221.
 [5] S. H. Mashraqui, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2513.
 [6] [6a] D. Seebach, R. Naef, G. Calderari, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1313. – [6b] Vgl. auch D. Seebach et al. *Helv. Chim. Acta* **1992**, *75*, 913.
 [7] D. Seebach, T. Gees, F. Schuler, *Liebigs Ann. Chem.* **1993**, 785, und dort zitierte Literatur sowie Lit.^[6b].
 [8] U. Gerlach, T. Haubenreich, S. Hünig, *Chem. Ber.*, im Druck; U. Gerlach, T. Haubenreich, S. Hünig, N. Klaunzer, *ibid.*, im Druck.
 [9] E. Fischer, *Chem. Ber.* **1896**, *29*, 205; H. O. L. Fischer, G. Dangschai, H. Stettiner, *ibid.* **1932**, *99*, 891; J. Soulier, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 1530; N. A. Samoilovski, I. I. Lapkin, V. I. Proshutinski, N. E. Kru'ko, *Zh. Org. Khim.* **1974**, 1769; Y. Asabe, S. Takitani, Y. Tsuzuki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1975**, *48*, 966; K. Pilgram, G. E. Pollard, *J. Heterocycl. Chem.* **1977**, *14*, 1029; K. Pilgram, M. Zupan, *ibid.* **1977**, *14*, 1035.
 [10] T. Polonski, *Tetrahedron* **1983**, 3139.
 [11] T. Kametani, K. Kigasawa, M. Hiiragi, N. Wagatsuma, T. Kohaigisawa, H. Inoue, *Heterocycles* **1977**, 919. Durch photochemische Reaktionen von *N*-Alkyl- α -oxoamiden konnten H. Aoyama, M. Sakamoto und Y. Omote, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1981**, 1357 und frühere Arbeiten einige Oxazolindione synthetisieren. Nach ihren Angaben waren diese jedoch so instabil, daß keine Analyse möglich war.
 [12] M. Farines, J. Soulier, *Bull. Soc. Chem. Fr.* **1970**, 332.
 [13] R. Noyori, T. Tsumoda, M. Suzuki, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3899; R. Noyori, S. Murata, M. Suzuki, *ibid.* **1981**, *37*, 3899.
 [14] W. H. Pearson, M. C. Cheng, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1353.
 [15] T. R. Hoye, B. Peterson, J. D. Miller, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 1351.
 [16] S. L. Schreiber, J. Reagan, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2945.
 [17] A. Eschenmoser, *Chem. Soc. Rev.* **1976**, 377.
 [18] A. Griesbeck, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1987**, *70*, 1320.
 [19] T. Polonski, *Org. Magn. Reson.* **1984**, *22*, 176; A. Gedanken, T. Polonski, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2*, **1989**, 355.
 [20] Vgl. hierzu die ausführliche Diskussion in Lit.^[6b].
 [21] M. P. Galache, P. Garcés, A. L. Esteban, E. Diez, J. Guilleme, *Magn. Reson. Chem.* **1989**, *27*, 44.
 [22] U. Gerlach, Dissertation, Universität Würzburg, **1988**.
 [23] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456.
 [24] Vgl. die ausführliche Diskussion in Lit.^[8] sowie die T. Laube, J. D. Dunitz, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 1373. Übersicht: D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624.
 [25] S. H. Mashraqui, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2513.
 [26] C. Ainsworth, F. Chen, Y. N. Kuo, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *46*, 59.
 [27] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400700, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[85/94]