

Chele- und Antichelelektivität, V^[1]

Über die Struktur und Chemoselektivität einiger Übergangsmetal-Derivate von Carbonsäureestern

Thomas Kauffmann*, Thomas Möller und Heinz-Wilhelm Wilde

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

Eingegangen am 16. Mai 1994

Key Words: Carboxylic esters / Ketones / Chemoselectivity

Chele- and Anti-cheleselectivity, V^[1]. – On the Structure and Chemoselectivity of Some Transition Metal Derivatives of Carboxylic Acid Esters

On account of the IR spectra of EtO₂CCH₂FeCl (2a), EtO₂CCH₂CoCl (3a), and EtO₂CCH(Et)CoCl (3b), prepared in situ by transmetalation of the corresponding Li enolates, and EtO₂CCH(Et)CrCl₂ (5b), obtained in situ by one-electron oxidative addition of EtO₂CCH(Et)Br to CrCl₂, it is assumed that these and similar complexes (2b, 2c, 3c) form 8-membered cyclic dimers of type 11 in THF in analogy to the Reformatzky reagents. Representatives of these complexes and of

corresponding Ti complexes were treated (THF, mol ratio 1:1:1) with substrate pairs, consisting of a normal ketone and a β-functionalized ketone (Table 2) or alternatively of a normal ketone and an α-functionalized ketone (Table 3). In the first case high anti-cheleselectivity was observed, but in the second case high cheleselectivity. The reasons for this different behaviour are discussed.

Bei Anwendung von *Cyanalkyl*-^[2,3a] und *Allylübergangsmetall-Reagenzien*^[4,5,3b–3f] auf Diketone, bei denen eine Ketogruppe von einer β-ständigen basischen Gruppe flankiert ist (intramolekulare Konkurrenzsysteme) sowie auf Konkurrenzsysteme, die aus einem normalen Keton und einem in β-Stellung basisch funktionalisierten Keton bestehen (intermolekulare Konkurrenzsysteme), wurde deutlich *anti-cheleselektives Verhalten*, d.h. bevorzugte Reaktion an der isoliert stehenden Ketogruppe, festgestellt. Da vermutet wurde^[2,3d,3f], daß Aggregation der Reagenzien die Antichelelektivität bedingt, prüften wir übergangsmetallierte Carbonsäureester, die den IR-Spektren zufolge in THF mindestens teilweise assoziiert vorliegen (siehe B), auf Antichelelektivität und berichten hier über die Ergebnisse.

A) Synthese der Reagenzien

Die In-Situ-Synthese der als Reagenzien eingesetzten Übergangsmetal-Derivate von *Carbonsäureestern* erfolgte durch Transmetallierung der nach Standardverfahren gewonnenen Li-Enolate 1a–c nach Schema 1 [A]^[3g,6] sowie im Fall von 5b durch oxidative Addition nach Schema 1 [B]^[3h].

Während die Transmetallierung von Alkyl-Lithium-Reagenzien wie MeLi, BuLi oder OctLi mit Übergangsmetallhalogeniden durch den *Gilman-Test*^[7] mit Michlers-Keton, den *Aldehyd-Keton-Test*^[8] oder im Fall von Alkyl-Fe(II)- und Alkyl-Co(II)-Reagenzien durch den *β-Bromstyrol-Keton-Test*^[9] problemlos nachgewiesen werden kann, bereitet der Nachweis der Transmetallierung von Carbonsäureester-Li-Enolaten (Schema 1 [A]) Schwierigkeiten: Der *Gilman-Test* ist nicht anwendbar, da verständlicherweise bereits bei den Li-Enolaten negativ. Der *Aldehyd-Keton-Test* ist ebenfalls nicht

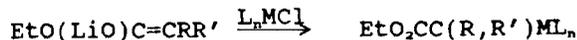
aussagekräftig, da bereits die Li-Enolate hohe Aldehyd-Selektivität zeigen^[3g], was auf das durch Aggregation^[10] bedingte hohe Reagenz volumen zurückgehen dürfte. Der *β-Bromstyrol-Keton-Test* versagt, da die in Schema 1 [A] angeführten Organo-Fe- und Organo-Co-Verbindungen im Gegensatz zu entsprechenden Methyl-derivaten nicht mit β-Bromstyrol reagieren^[3g], was dem Verhalten entsprechender Allyl^[3h] und Cyanmethyl-Derivate^[3a] entspricht. Im Fall des *Li-Enolats* 1c konnte die Transmetallierung mit FeCl₂, CoCl₂ und (*i*PrO)₃TiCl durch die Regioselektivitätsumkehrung bei den in Schema 2 formulierten Umsetzungen mit 2-Cyclohexen-1-on (6) nachgewiesen werden: Während 1c mit 6 weitgehend unter 1,4-Addition reagiert, lagern sich die Transmetallierungsprodukte 2c–4c vorwiegend in 1,2-Position an. Bei den *Li-Enolaten* 1a und 1b wird die Transmetallierung mit CoCl₂ und im Fall von 1a auch mit FeCl₂ durch das IR-Spektrum angezeigt: Im Gegensatz zu nichtmetallierten Carbonsäureestern (C=O-Valenzschwingung bei ca. 1740 cm⁻¹) verursachen deren Li-Enolate eine charakteristische starke Bande bei ca. 1650 cm⁻¹^[11]. Bei den in dieser Hinsicht untersuchten hypothetischen Übergangsmetal-Reagenzien 2a, 3a und 3b fehlt diese Bande, und eine intensive Bande erscheint bei ca. 1600 cm⁻¹ (Tab. 1).

B) IR-Spektroskopische Untersuchung übergangsmetallierter Carbonsäureester (Metall = Fe, Co, Cr)

Da die Carbonsäureester-Li-enolate^[10,12] und die den übergangsmetallierten Carbonsäureestern ebenfalls vergleichbaren Reformatzky-Reagenzien^[13,14] in THF dimer vorliegen, stellte sich die Frage, ob die nach Schema 1 [A] erhaltenen übergangsmetallierten Carbonsäureester eine den Li-Enolaten (z. B. 9) analoge, den Reformatzky-Reagenzien analoge oder ganz andere Struktur besitzen. Da eine Isolierung der Reagenzien nicht gelang, wurden IR-spek-

Schema 1. Synthese der übergangsmetallierten Carbonsäureester (die postulierte Aggregation der Reagenzien ist nicht berücksichtigt)

[A]



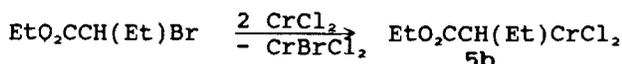
1a: R = R' = H

1b: R = H, R' = Et

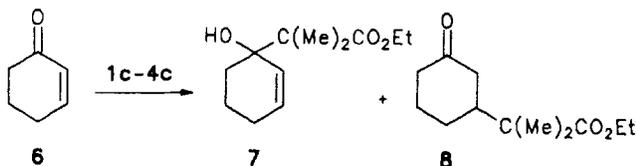
1c: R = R' = Me

ML _n	R=H R'=H	R=H R'=Et	R=Me R'=Me
	FeCl	2a	2b
CoCl	3a	3b	3c
Ti(OiPr) ₃	4a	4b	4c

[B]

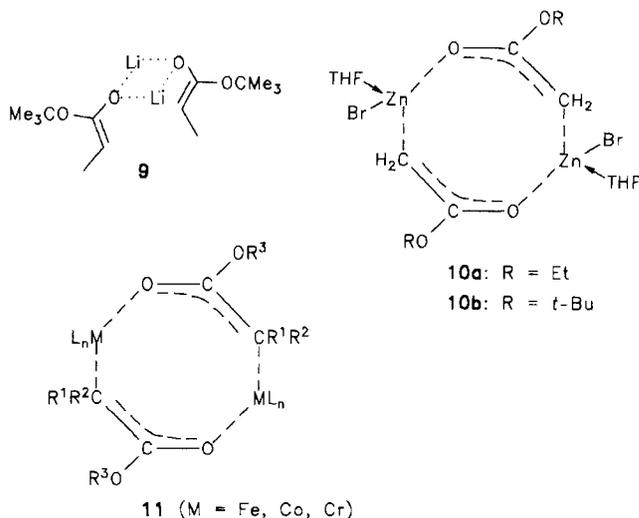


Schema 2. Umsetzung in THF der Reagenzien 1c–4c mit Enon 6 (Molverhältnis 2:1; 2 h bei –78°C, Erwärmen in 1 h auf 20°C, 1 h bei 20°C)



	% Ausbeute	
1c	5	76
2c	92	5
3c	92	7
4c	80	14

troscopische Untersuchungen durchgeführt. Dazu wurden einige der Reagenzien unmittelbar nach der In-Situ-Darstellung durch Transmetallierung bei –78°C in vorgekühlte Inertgasküvetten gefüllt und bei ca. –20°C unter Argon vermessen. Die dabei gefundene sehr ähnliche Lage der intensiven IR-Bande von 2a, 3a und 3b nahe 1600 cm⁻¹ mit der bei 1596 cm⁻¹ liegenden Carbonylbande des in THF-gelösten Reformatzky-Reagenzes 10a (s. Tab. 1) sprechen für eine übereinstimmende Grundstruktur. Hierauf deutet auch hin, daß das durch oxidative Addition von α-Brombutansäure-ethylester an CrCl₂ nach Schema 1 [B] erhaltene Cr(III)-Reagenz 5b^[15] von Tab. 1 nahezu an gleicher Stelle eine starke IR-Bande verursacht^[3h] (1590 cm⁻¹) wie das durch oxidative Addition von α-Bromessigsäure-ethylester an Zn erhältliche dimere 10a (1596 cm⁻¹^[16]) und das zu 5b analoge 3b (1595 cm⁻¹). Für das Reformatzky-Reagenz 10b wurde die angegebene 8-Ringstruktur (nicht eben) im Festkörper durch Röntgenstrukturanalyse nachgewiesen^[13,14], die aufgrund von NMR-spektroskopischen Daten (Abwesenheit von Vinylsignalen in den ¹H-NMR-Spektren)^[14] auch für das in THF gelöste dimere 10a und 10b angenom-



men wird^[13,14]. Mit dieser Annahme stimmt die intensive Carbonylbande im IR-Spektrum von 10a bei ca. 1596 cm⁻¹ überein, da diese Bande nahe dem Bereich liegt, in welchem die mesomeren Anionen von Acetylacetonaten absorbieren, deren Carbonylgruppen nur *partiellen Doppelbindungscharakter* besitzen^[17]. Daraus ergibt sich, daß die Reagenzien 2a, 3a, 3b und 5b, die in THF ebenfalls eine intensive IR-Bande nahe 1600 cm⁻¹ verursachen, sehr wahrscheinlich eine zu 10a und 10b analoge 8-Ringstruktur aufweisen, wie sie verallgemeinert bei 11 formuliert ist (L = Liganden). Versuche, diese Hypothese durch ¹H-NMR-spektroskopische Untersuchungen zu stützen, scheiterten am Paramagnetismus der Reagenzien oder an paramagnetischen Anteilen der Reagenzlösungen. Die bei 2a, 3a, 3b und 5b beobachtete zusätzliche Carbonylbande bei ca. 1740 cm⁻¹ ist vermutlich auf die nichtmetallierten Ester zurückzuführen, die infolge der unvollständigen Bildung der Li-Verbindungen 1a und 1b (Gleichgewicht mit Diisopropylamin und LDA), der zu 5b führenden oxidativen Addition oder infolge Protonolyse der metallierten Ester durch Diisopropylamin im Reaktionsgemisch enthalten sind. Da diese Bande jeweils nur wenig schwächer ist als die bei ca. 1600 cm⁻¹, muß auch in Betracht gezogen werden, daß die cyclischen Dimeren sich im Gleichgewicht mit nichtcyclischen Dimeren oder dem Monomeren befinden.

Tab. 1. IR-Absorptionen in THF gelöster unmetallierter und metallierter Carbonsäureester im Bereich der Carbonyl-Valenzschwingungen

	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	Lit.
EtO ₂ CCH ₃	1742	[3g]
EtO ₂ CC ₂ H ₅	1738	[3g]
t-BuO(LiO)C=CH ₂	1650	[3g]
EtO(LiO)C=CH ₂ (1b)	1646	[3g]
EtO ₂ CCH ₂ FeCl (2a)	1742	[3g]
EtO ₂ CCH ₂ CoCl (3a)	1742	[3g]
EtO ₂ CCH(Et)CoCl (3b)	1737	[3g]
EtO ₂ CCH(Et)CrCl ₂ (5b)	1735	[3h]
EtO ₂ CCH ₂ ZnBr (10a)	1596	[16]

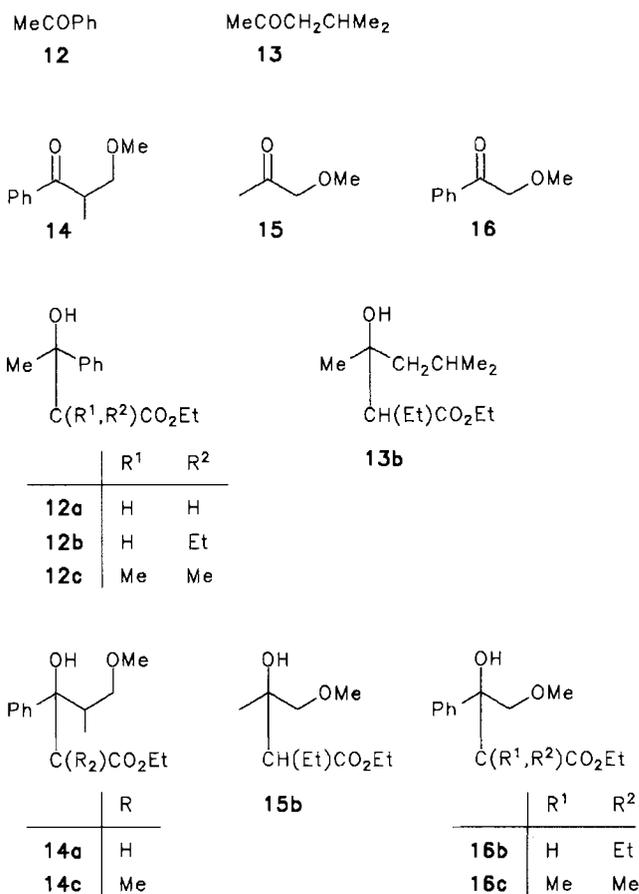
C) Chemoselektivität bei Umsetzung mit Ketonen

a) *Umsetzungen*: Die in Schema 1 [A] angegebenen lithiierten und übergangsmetallierten Carbonsäureester wurden unter den in Tab. 2 und 3 genannten Bedingungen jeweils mit Konkurrenzsystemen umgesetzt, die aus einem normalen Keton (Verbindungen **12** und **13**) und einem in β - (Verbindung **14**) oder α -Position (Verbindungen **15** und **16**) basisch funktionalisiertem Keton (= „1,3-“ bzw. „1,2-Chelatorketon“) bestehen, wobei das Molverhältnis Reagenz: Substrate jeweils 1:1:1 betrug. Bei den Umsetzungen mit *Keton/1,3-Chelatorketon-Paaren* (Tab. 2) wird die aufgrund des Verhaltens von Cyanmethyl-^[2,3a] und Allylübergangsmetall-Reagenzien^[4,3b-1] erwartete *Anticheleselektivität*, d.h. bevorzugter Angriff auf das normale Keton, der Übergangsmetall-Reagenzien voll bestätigt. In vier Fällen wird sogar Antichelespezifität beobachtet. Die Beobachtung, daß der Wechsel von den Li-Reagenzien **1a** und **1c** zu den Transmetallierungsprodukten **2a** und **3a** oder **2c**, **3c** und **4c** eine starke Erhöhung der Produktausbeute und der Selektivität mit sich bringt, läßt zusätzlich zu den unter A) vorgebrachten Gründen auf erfolgte Transmetallierung schließen. Der Befund „Anticheleselektivität“ basiert, wie Tab. 2 zeigt, nur auf Umsetzungen mit *einem* Konkurrenzsystem, ist aber dadurch untermauert, daß die den übergangsmetallierten Estern analogen Übergangsmetall-Derivate $\text{Et}_2\text{NCOCH}(\text{Me})\text{FeCl}$ und $\text{Et}_2\text{NCOCH}(\text{Me})\text{Ti}(\text{OiPr})_3$ von Propionsäure-diethylamid bei Anwendung auf zwei Keton/1,3-Chelatorketon-Systeme (basische Gruppe: OMe und NMe₂) sich ebenfalls hochgradig anticheleselektiv verhalten^[3i] (s. Tab. 4; vgl. auch Anmerkung^[15]).

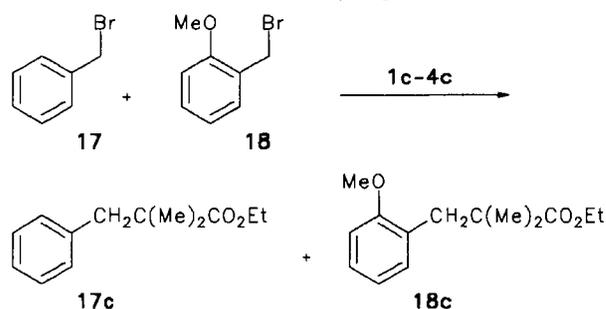
Bei den Umsetzungen mit *Keton/1,2-Chelatorketon-Paaren* (Tab. 3) wird bei Anwendung der übergangsmetallierten Carbonsäureester und auch der Li-Enolate **1b** und **1c** im Gegensatz zu den Umsetzungen mit Keton/1,3-Chelatorketon-Paaren cheleselektives Verhalten gefunden und in zwei Fällen sogar Cheloespezifität erreicht.

Zusammen mit diesen Befunden ergibt sich der in Tab. 4 gezeigte Überblick über die Chele- und Anticheleselektivität von Organübergangsmetall-Reagenzien bei Umsetzungen mit Ketonen. Wie bei den Umsetzungen mit Keton/1,3-Chelatorketon-Paaren wird auch bei Einwirkung der Reagenzien **1c**–**4c** auf das Substratpaar *Benzylbromid* (**17**) und *2-Methoxybenzylbromid* (**18**) im Molverhältnis 1:1:1 Anticheleselektivität beobachtet (Tab. 2). Nach Selektivität und Produktausbeute ist das Fe-Reagenz **2c** für diese Differenzierung die beste Wahl^[19].

b) *Diskussion der Befunde*: Eine naheliegende Möglichkeit, die Anticheleselektivität bei der Umsetzung von übergangsmetallierten Carbonsäureestern mit *Keton/1,3-Chelatorketon-Systemen* zu erklären, ist die Desaktivierung der 1,3-Chelatorketone durch Enolat-Bildung, zumal diese Möglichkeit bei der Umsetzung von im Überschuß eingesetztem $[\text{Cl}_2\text{CHTi}(\text{OiPr})_4]\text{Li}$ mit Keton/1,3-Chelatorketon-Paaren^[3k] durch Abfangen der gebildeten Enolate mit D₂O nachgewiesen wurde^[20]. Gegen entsprechende Enolat-Bildung bei Anwendung der in Tab. 2 angegebenen übergangsmetallierten Ester spricht, daß bei den in dieser Hinsicht



Schema 3. Umsetzung in THF der Reagenzien **1c**–**4c** mit dem Konkurrenzsystem **17/18** (Molverhältnis 1:1:1; 2 h bei -78°C , Erwärmen in 2 h auf 20°C). Ergebnisse: Tab. 2



untersuchten Fällen nach der Deuteriolyse der Ansätze mit D₂O deuteriertes 1,3-Chelatorketon durch GC/MS-Kopplung nicht nachweisbar war und daß im Einzelversuch (Molverhältnis 1:1) die Anlagerung von **2a** an das 1,3-Chelatorketon **14** unter Bildung von 44% **14a** gelang^[3g]. Wir vermuten daher, daß die 1,3-Chelatorketone mit den assoziierten, zu Reformatzky-Reagenzien analogen übergangsmetallierten Estern von Tab. 2 Komplexe bilden, in denen die Übertragung des jeweiligen Ethoxycarbonylalkyl-Rests auf den Ketokohlenstoff erschwert ist; van der Kerk et al.^[13,14] postulieren als ersten Schritt der Reaktion des dimeren Reformatzky-Reagenzes **10b** mit einem Keton die Koordinierung des Ketosauerstoffs an Zn unter Freisetzung eines Solvensmoleküls. Überträgt man diese Vorstellung auf die Reaktion eines 1,3-Chelatorketons mit einem Über-

Tab. 2. Konkurrenzumsetzungen (-78°C , Erwärmen auf 20°C in 18 h, THF) im Molverhältnis Reagenz:Substrate = 1:1:1 von metallierten Carbonsäurederivaten mit einem Keton/1,3-Chelatorketon-Paar sowie nach Schema 3 mit Benzylbromid (**17**) und 2-Methoxybenzylbromid (**18**)

Me-tall	Reagenz	Keton/Chelator-keton	Produkte und Ausbeuten (%)				Antichele-selektivität	Substrat-Rückgew. (%)	
Li	1a	12/14	12a	15	14a	2	56:44	65	57
Li	1c	12/14	12c	0	14c	0	–	66	5
Fe	2a	12/14	12a	46	14a	1	99:1	20	58
Fe	2c	12/14	12c	30	14c	1	99:1	47	72
Co	3a	12/14	12a	46	14a	6	88:12	50	70
Co	3c	12/14	12c	30	14c	1	99:1	49	89
Ti	4a	12/14	12a	9	14a	2	82:18	50	90
Ti	4c	12/14	12c	42	14c	1	99:1	52	81
Bro-mide									
Li	1c	17/18	17c	60	18c	29	67:33	37	61
Fe	2c	17/18	17c	55	18c	11	83:17	39	67
Co	3c	17/18	17c	47	18c	12	80:20	45	51
Ti	4c	17/18	17c	11	18c	3	77:23	85	87

Tab. 3. Konkurrenzumsetzungen (-78°C , Erwärmen auf 20°C in 18 h, THF) im Molverhältnis Reagenz:Substrate = 1:1:1 von metallierten Carbonsäureestern mit Keton/1,2-Chelatorketon-Paaren

Me-tall	Reagenz	Keton/Chelator-keton	Produkte und Ausbeuten (%)				Cheleselektivität	Substrat-Rückgew. (%)	
Li	1b	13/15	13b	3	15b	44 ^[a]	7:93	89	50
Fe	2b	13/15	13b	2	15b	52 ^[b]	4:96	98	40
Co	3b	13/15	13b	1	15b	31 ^[c]	1:99	96	66
Ti	4b	13/15	13b	1	15b	36 ^[b]	1:99	99	60
Li	1c	12/16	12c	1	16c	9	9:91	65	65
Fe	2b	12/16	12b	9 ^[d]	16b	50 ^[d]	15:85	89	35
Fe	2c	12/16	12c	7	16c	45	13:87	57	18
Co	3b	12/16	12b	4 ^[a]	16b	70 ^[a]	5:95	87	15
Co	3c	12/16	12c	2	16c	30	6:94	62	29
Ti	4b	12/16	12b	2 ^[e]	16b	37 ^[b]	5:95	28	10
Ti	4c	12/16	12b	14	16b	45	23:77	63	22

[a] Diastereoselektivität ca. 60:40. – [b] Diastereoselektivität ca. 70:30. – [c] Diastereoselektivität ca. 50:50. – [d] Diastereoselektivität ca. 80:20. – [e] Diastereoselektivität ca. 85:15.

gangsmetall-Komplex des Typs **11**, so ist eine *doppelte* Koordinierung des 1,3-Chelatorketons in Betracht zu ziehen. Würde diese am gleichen Metallatom von **11** erfolgen, entstünde ein 6-Ringchelate, was Cheleselektivität bedingen sollte. Die doppelte Koordinierung als Brücke über den 8-Ring, wie exemplarisch in **19** angegeben, ist daher weit wahrscheinlicher. Die gefundene Anticheleselektivität kann damit interpretiert werden, daß in einem Bicyclus des Typs **19** die mit Pfeil A (6-Zentrenprozeß) oder B (4-Zentrenprozeß) angedeutete Kohlenstoff-Kohlenstoff-Verknüpfung aus sterischen Gründen erschwert ist im Vergleich zu einem entsprechenden Komplex, bei dem ein nicht-funktionalisiertes Keton lediglich über die Ketogruppe und daher mit Bewegungsfreiheit an eines der beiden Übergangsmetallatome von **11** koordiniert ist.

Die bei der Umsetzung von übergangsmetallierten Carbonsäureestern mit Keton/1,2-Chelatorketon-Systemen ge-

fundene Cheleselektivität wird am einfachsten damit erklärt, daß wegen der bekannten hohen Tendenz zur Ausbildung von 5-Ring-Chelaten die doppelte Koordinierung des Chelatorketons am gleichen Metallatom von **11** eintritt und damit die Ethoxycarbonylalkylierung der Ketogruppe beschleunigt wird.

Diese Arbeit wurde von der *Stiftung-Volkswagenwerk* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* finanziell unterstützt.

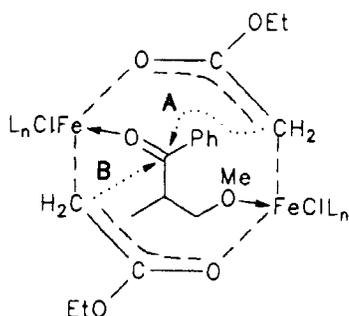
Experimenteller Teil

Die Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen wurden in Rührgefäßen unter Ar in getrockneten Solvenzien (THF vor Gebrauch von K/Benzophenon destilliert) durchgeführt. Der Gehalt der BuLi-Lösungen wurde nach Lit.^[21] ermittelt. Die Ausbeutebestimmung durch GC erfolgte nach der Methode des internen Standards^[22] (weitere Angabe s. 4.). Verbindungen, bei denen Elementaranalysen angegeben sind, waren nicht bekannt. – IR: Biorad

Tab. 4. Übersicht über das chele- und antichelelektive Verhalten nucleophiler Organübergangsmetall-Reagenzien bei Umsetzungen mit Ketonen

Reagenzien	Konkurrenzsysteme	
	Keton/ 1,3-Chelatorketon	Keton/ 1,2-Chelatorketon
Alkylübergangsmetall-Reagenzien (Alk = Me, Bu, Oct, Neopentyl)	Chelelektivität ^[18,3f]	Chelelektivität ^[18,3d]
Allyl- und Crotonübergangsmetall-Reagenzien	Antichelelektivität ^[4,3b-f]	Antichelelektivität ^[4,3f]
Cyanalkylübergangsmetall-Reagenzien	Antichelelektivität ^[2]	Chelelektivität ^[3a,e]
Übergangsmetallerte Carbonsäureester	Antichelelektivität	Chelelektivität
Übergangsmetall-Derivate von Propionsäure-diethylamid	Antichelelektivität ^[3i,β]	Chelelektivität ^[3i,γ]

^[a] Ergebnis der Umsetzungen mit vier Konkurrenzsystemen (basische Gruppe: OMe, OPh, NMe₂; Übergangsmetall Fe und Ti). – ^[β] Ergebnis der Umsetzungen mit zwei Konkurrenzsystemen (basische Gruppe: OMe und NMe₂; Übergangsmetall Fe, Co und Ti). – ^[γ] Ergebnis der Umsetzungen mit zwei Konkurrenzsystemen (basische Gruppe: OMe und OPh; Übergangsmetall Fe und Co).



19

Digilab Division FTS 45. – ¹H-NMR: Bruker WM 300 (300 MHz); ¹³C-NMR: WM 300 (75.47 MHz). – MS: Varian MAT CH-7 (70 eV). – GC/MS: Varian MAT CH-7A (70 eV) + GC-Varian 1400. – Petrolether: Siedebereich 30–60°C.

1. In-Situ-Synthese der Reagenzien

Lithiierung der Ester zu 1a–c: Die Lösung von 0.10 g (1.0 mmol) Diisopropylamin in 20 ml THF wurde bei –78°C mit 1.0 mmol BuLi und nach 30 min mit 1.0 mmol Essigsäure-, Butansäure- oder Isobutansäure-ethylester, gelöst in 0.5 ml THF, versetzt und weitere 45 min bei –78°C gerührt.

Transmetallierung mit Übergangsmetallchloriden^[3a]. – FeCl₂: Die Transmetallierung erfolgte analog wie die in Lit.^[23] beschriebene Umsetzung lithierter Cyanalkane mit FeCl₂, das durch In-Situ-Reduktion von FeCl₃ erhalten wurde. Es entstanden dunkelbraune Lösungen. – CoCl₂: Eine Suspension von 0.13 g (1.0 mmol) CoCl₂ in 5–10 ml THF wurde ca. 30 min bei Raumtemp. gerührt und bei –78°C im Molverhältnis 1:1 zur Lösung des jeweiligen lithierten Esters gegeben. Nach 2stdg. Rühren waren dunkelbraune Lösungen entstanden. – (iPrO)₃TiCl: Die lithierten Ester wurden analog Lit.^[6] mit einer äquimolaren Menge (iPrO)₃TiCl, gelöst in He-

xan, versetzt. Nach 1stdg. Rühren waren gelborange Lösungen entstanden.

Synthese von 5b durch oxidative Addition^[3b]: Eine Suspension von 2.46 g (20.0 mmol) CrCl₂ in 80 ml THF wurde bei –30°C mit 1.67 g (10.0 mmol) 2-Brombutansäure-ethylester versetzt und dann 18 h bei gleicher Temp. gerührt. Von einer Probe wurde mit einer auf –30°C vorgekühlten Inertgasküvette unter Ar ein IR-Spektrum aufgenommen (s. Tab. 1). Die übrige Lösung wurde bei 20°C mit 1.06 g (10.0 mmol) Benzaldehyd versetzt. Nach 8stdg. Rühren wurde nach 3.1. aufgearbeitet. Ergebnis der GC-Auswertung: 85% des bekannten^[24] 2-Ethyl-3-hydroxy-3-phenylpropionsäure-ethyl-esters (erythro:threo = 88:12), der analog der AAV von 3.1. durch Umsetzung von 1b mit Benzaldehyd synthetisiert wurde.

2. Eingesetzte Substrate: Die hier nicht erwähnten Substrate der Umsetzungen von Schema 2 und 3 sowie Tab. 2 und 3 waren im Handel erhältlich. 3-Methoxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanon (**14**)^[25] und 2-Methoxybenzylbromid (**18**)^[26] wurden nach der angegebenen Literatur synthetisiert.

3. Vergleichsverbindungen für die Produktbestimmung durch GC: Die hier nicht erwähnten Reaktionsprodukte der Umsetzungen von Schema 2 sowie Tab. 2 und 3 waren im Handel erhältlich. Folgende bekannten Verbindungen wurden nach der angegebenen Literatur oder nach der AAV von 3.1. mit den unter 1. genannten Li-Reagenzien (Molverhältnis 1:1) synthetisiert: 3-Hydroxy-3-phenylbutansäure-ethylester (**12a**)^[27]; 2-Ethyl-3-hydroxy-3-phenylbutansäure-ethylester (**12**)^[28]; 2,2-Dimethyl-3-phenylpropionsäure-ethylester (**17c**)^[29].

3.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV): Zur Lösung der nach 1. dargestellten Reagenzien in THF (eventuell analoge größere Ansätze) gibt man jeweils bei ca. –78°C unter Rühren die bei den einzelnen Umsetzungen angegebene Menge Substrat, gelöst in wenig THF, läßt 2 h bei –78°C rühren, erwärmt auf Raumtemp., läßt 1 h rühren, hydrolysiert mit 5 ml Wasser, verdünnt mit 25 ml Ether und trennt die Phasen. Nach zweimaliger Extraktion der wäßrigen Phase mit je 20 ml Ether werden die vereinigten organischen Phasen mit wenig Wasser gewaschen, mit Na₂SO₄ getrocknet und im Rotationsverdampfer i. Vak. vom Solvens befreit.

3.2. Synthese unbekannter Ester

2-(1-Hydroxy-2-cyclohexen-1-yl)-2-methylpropionsäure-ethylester (7): Aus 20.0 mmol **2c** und 0.96 g (10.0 mmol) 2-Cyclohexen-1-on (**6**) erhielt man nach der AAV und blitzchromatographischer Reinigung (SiO₂, Ether/Petrolether 1:3) 1.91 g (90%) **7** als Öl mit $n_D^{20} = 1.4759$. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.13 und 1.18 [2 s, 6H, C(CH₃)₂], 1.22 (t, ³J = 7.1 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.55–1.98 (m, 6H, 3 Ring-CH₂), 3.42 (s, br, 1H, OH), 4.12 (q, ³J = 7.3 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 5.61 (d, ³J = 10.5 Hz, 1H, CH=CH), 5.87 (m, 1H, CH=CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.0 (OCH₂CH₃), 18.5 (CH₂), 20.7, 20.8 [C(CH₃)₂], 25.1 (CH₂), 31.0 (CH₂), 49.0 [C(CH₃)₂], 60.7 (OCH₂CH₃), 72.2 (COH), 128.1 (CH=CH), 131.9 (CH=CH), 178.0 (CO). – MS (GC/MS), m/z (%): 212 (Spur) [M⁺], 194 (2), 184 (10), 167 (6), 138 (10), 121 (10), 16 (72), 97 (100), 88 (50), 70 (26), 55 (17), 43 (16). – C₁₂H₂₀O₃ (212.3): ber. C 67.89, H 9.50, gef. C 67.77, H 9.54.

2-Methyl-2-(3-oxocyclohexyl)propionsäure-ethylester (8): Aus 20.0 mmol **1c** und 0.96 g (10.0 mmol) 2-Cyclohexen-1-on (**6**) erhielt man nach der AAV und blitzchromatographischer Reinigung (SiO₂, Essigester/Hexan 1:4) 1.40 g (66%) **8** als Öl mit $n_D^{20} = 1.4624$. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.06, 1.08 [2 s, 6H, C(CH₃)₂], 1.17 (t, ³J = 7.1 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.25–2.38 (m, 9H, 4 Ring-CH₂ und Ring-CH), 4.05 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.4 (OCH₂CH₃), 21.6, 22.0 [C(CH₃)₂], 25.0 (CH₂),

26.3 (CH₂), 41.1 (CH₂), 43.2 (CH₂), 44.9 [C(CH₃)₂], 45.8 (CH), 60.4 (OCH₂CH₃), 176.7 (CO₂Et), 211.1 (CO). – MS (GC/MS), *m/z* (%): 212 (1) [M⁺], 194 (1), 167 (3), 139 (22), 116 (100), 97 (90), 88 (32), 69 (42), 55 (36), 41 (28). – C₁₂H₂₀O₃ (212.3): ber. C 67.89, H 9.50; gef. C 67.89, H 9.68.

2-Ethyl-3-hydroxy-3,5-dimethylhexansäure-ethylester (13b): Die Umsetzung von 10.0 mmol **2b** mit 0.99 g (10.0 mmol) 4-Methyl-2-pentanone (**13**) nach der AAV ergab nach blitzchromatographischer Reinigung (SiO₂, Ether/Petrolether 2:3) 1.05 g (49%) **13b** (2-Diastereomere) als farbloses Öl mit $n_D^{20} = 1.4354$. Diastereomerenverhältnis laut GC ca. 57:43. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.95 [m_c, 9H, (CH₃)₂CH und CH₃CH₂CH], 1.19 und 1.21 (s, 3H, CH₃COH), 1.29 (t, ³J = 7.2 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.27–1.48 [m, 2H, (CH₃)₂CHCH₂], 1.62–1.88 [m, 3H, CH₂ und (CH₃)₂CH₂], 2.33 (m_c, 1H, CH), 2.80 (s, 1H, OH), 4.21 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.2 und 12.3 (CH₃CH₂CH), 14.1 (OCH₂CH₃), 20.0 und 20.4 (CH₃CH₂CH), 23.3 und 24.2 [(CH₃)₂CH], 23.8 und 23.9 [(CH₃)₂CH], 24.9 und 25.9 (CH₃COH), 47.6 und 50.1 (CH₂COH), 56.9 und 57.1 (CH₃CH₂CH), 60.1 (OCH₂CH₃), 73.1 und 73.3 (COH), 175.9 (CO). – MS (GC/MS), *m/z* (%): 201 (16) [M⁺ – 15], 198 (10), 171 (10), 169 (18), 160 (8), 159 (68), 116 (90), 113 (62), 101 (88), 83 (60), 71 (40), 57 (40), 43 (100). – C₁₂H₂₄O₃ (216.3): ber. C 66.63, H 11.18; gef. C 66.85, H 11.26.

3-Hydroxy-5-methoxy-4-methyl-3-phenylpentansäure-ethylester (14a): Die Umsetzung von 10.0 mmol **2a** und 1.78 g (10.0 mmol) 3-Methoxy-2-methyl-1-phenyl-1-propanone (**14**) nach der AAV ergab nach blitzchromatographischer Reinigung (SiO₂, Ether/Petrolether 1:3) 1.17 g (44%) **14a** (2 Diastereomere) als Öl mit $n_D^{20} = 1.955$. Diastereomerenverhältnis laut GC = 3:1. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.75 und 0.96 (d, ³J = 7.0 Hz, 3H, CHCH₃), 0.97 (m_c, 3H, OCH₂CH₃), 2.06 (m_c, 1H, CHCH₃), 2.97–3.50 (m, 4H, CHCH₂OCH₃ und CH₂CO₂Et), 3.12 und 3.23 (s, 3H, OCH₃), 3.88 (m, 2H, OCH₂CH₃), 7.25 (m_c, 5H, arom. CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.9 und 12.5 (CHCH₃), 13.7 (OCH₂CH₃), 43.1 (CHCH₃), 43.2 und 43.7 (CH₂CO₂Et), 58.5 (OCH₃), 60.2 (OCH₂CH₃), 74.4 und 74.7 (CH₂OCH₃), 76.7 (COH), 125.3, 125.4, 126.5, 126.6, 127.7 (aromat. CH), 144.6 (aromat. C), 172.9 (CO). – MS, *m/z* (%): 221 (0.8) [M⁺ – 45], 193 (22), 147 (19), 146 (18), 136 (12), 105 (100), 77 (61), 51 (28). – C₁₅H₂₂O₄ (266.3): ber. C 67.65, H 8.33; gef. C 67.55, H 8.35.

2-Ethyl-3-hydroxy-4-methoxy-3-methylbutansäure-ethylester (15b): Aus 10.0 mmol **1b** und 0.88 g (10.0 mmol) ω-Methoxyaceton (**15**) wurden nach der AAV und blitzchromatographischer Reinigung (SiO₂, Ether/Petrolether 1:3) 0.81 g (40%) **15b** (2 Diastereomere) als Öl mit $n_D^{20} = 1.4322$ erhalten. Das Diastereomerenverhältnis beträgt laut GC 53:47. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.90 (t, ³J = 7.3 Hz, 3H, CH₃CH₂CH), 1.22 und 1.27 (s, 3H, CH₃COH), 1.29 (t, ³J = 7.2 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.68 (m_c, 2H, CH₃CH₂CH), 2.51 (m_c, 1H, CH₃CH₂CH), 3.01 (s, 1H, OH), 3.26 (m_c, 2H, CH₂OCH₃), 3.35 und 3.37 (s, 3H, OCH₃), 4.19 (q, ³J = 7.2 Hz, 2H, OCH₂CH₃). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.2 und 12.4 (CH₃CH₂CH), 14.2 (OCH₂CH₃), 19.9 und 20.6 (CH₃CH₂CH), 21.5 und 22.9 (CH₃COH), 53.4 und 54.1 (CH₃CH₂CH), 59.1 (OCH₃), 60.2 (OCH₂CH₃), 72.5 und 72.8 (COH), 77.7 und 79.3 (CH₂OCH₃), 175.0 und 175.3 (CO). – MS (GC/MS), *m/z* (%): 189 (5) [M⁺ – 15], 186 (4), 171 (2), 159 (38), 143 (6), 127 (24), 116 (26), 113 (60), 191 (28), 89 (38), 88 (40), 73 (39), 71 (100), 58 (50), 55 (57). – Der [M⁺ – 45]-Peak eines Massenspektrums der Reinsubstanz wurde hochaufgelöst: C₈H₁₅O₃: ber. 159.1021; gef. 159.1018.

2-Ethyl-3-hydroxy-4-methoxy-3-phenylbutansäure-ethylester (16b): Aus 10.0 mmol **1b** und 1.51 g (10.0 mmol) ω-Methoxyaceto-

phenon (**16**) erhielt man durch Umsetzung nach der AAV und Blitzchromatographie (SiO₂, Ether/Petrolether 1:3) 1.38 g (52%) **16b** (2 Diastereomere) als Öl. Das Diastereomerenverhältnis beträgt laut GC 66:34. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.75 und 0.91 (t, ³J = 7.4 Hz, 3H, CH₃CH₂CH), 0.97 und 1.31 (t, ³J = 7.1 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 1.18 und 1.68 (m_c, 2H, CH₃CH₂CH), 2.73 und 2.77, 2.99 und 3.02 (4 d, ³J = 3.5, ³J = 4.5 Hz, 1H, CH₃CH₂CH), 3.28 und 3.21 (s, 3H, OCH₃), 3.44 und 3.53, 3.60 und 3.73 (4 d, ²J = 9.7, ²J = 9.3 Hz, 2H, CH₂OCH₃), 3.90–4.25 (m, 3H, OCH₂CH₃ und OH), 7.22–7.51 (m, 5H, arom. CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.7 und 12.2 (CH₃CH₂CH), 13.8 und 14.2 (OCH₂CH₃), 20.1 und 20.8 (CH₃CH₂CH), 53.7 und 53.9 (CH₃CH₂CH), 59.2 und 59.3 (OCH₃), 60.2 und 60.5 (OCH₂CH₃), 75.9 und 76.7 (COH), 76.6 und 80.2 (CH₂OCH₃), 125.0, 125.7, 127.0, 127.7, 128.1 (aromat. CH), 142.1 und 144.2 (aromat. C), 175.4 und 175.9 (CO). – MS (GC/MS), *m/z* (%): 221 (32), 189 (4), 151 (8), 120 (10), 105 (100), 91 (13), 77 (30), 51 (17). – C₁₅H₂₂O₄ (266.3): ber. C 67.65, H 8.33; gef. C 67.79, H 8.33.

3-Hydroxy-4-methoxy-2,2-dimethyl-3-phenylbutansäure-ethylester (16c): Aus **1c** und ω-Methoxyacetophenon (**16**) erhielt man nach der AAV und blitzchromatographischer Reinigung (SiO₂, Ether/Petrolether 3:1) und anschließender Kugelrohrdestillation 1.17 g (44%) **16c** mit Sdp. 130°C/0.05 Torr und $n_D^{20} = 1.5018$. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.03, 1.05 [2 s, 6H, C(CH₃)₂], 1.18 (t, ³J = 7.1 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 3.26 (s, 3H, OCH₃), 3.70 (d, ²J = 9.7 Hz, 1H, CHHOCH₃), 3.96 (d, ²J = 9.8 Hz, 1H, CHHOCH₃), 4.06 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 7.30 (m_c, 5H, arom. CH); das Proton der OH-Gruppe war nicht sichtbar. – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.9 (OCH₂CH₃), 21.2, 22.2 [C(CH₃)₂], 47.9 [C(CH₃)₂], 59.3 (OCH₃), 60.8 (OCH₂CH₃), 76.2 (CH₂OCH₃), 78.7 (COH), 127.0, 127.1, 127.3 (aromat. CH), 140.7 (aromat. C), 177.2 (CO). – MS (GC/MS), *m/z* (%): 221 (24) [M⁺ – 45], 175 (20), 151 (26), 105 (100), 91 (16), 77 (21), 43 (8). – C₁₅H₂₂O₄ (266.3): ber. C 67.65, H 8.33; gef. 67.68, H 8.55.

3-(2-Methoxyphenyl)-2,2-dimethylpropionsäure-ethylester (18c): Aus 10.0 mmol **1c** und 2.01 g (10.0 mmol) 2-Methoxybenzylbromid (**18**) erhielt man nach der AAV und Blitzchromatographie (SiO₂, Ether/Petrolether 1:5) 1.51 g (64%) **18c** als farbloses Öl mit $n_D^{20} = 1.4974$. – ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.15 [s, 6H, C(CH₃)₂], 1.23 (t, ³J = 7.1 Hz, 3H, OCH₂CH₃), 2.92 [s, 2H, CH₂C(CH₃)₂], 3.76 (s, 3H, OCH₃), 4.11 (q, ³J = 7.1 Hz, 2H, OCH₂CH₃), 6.82–7.20 (m, 4H, arom. CH). – ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.1 (OCH₂CH₃), 24.8 [C(CH₃)₂], 39.0 [CHC(CH₃)₂], 43.5 [C(CH₃)₂], 54.9 (OCH₃), 60.2 (OCH₂CH₃), 110.2, 119.9 (aromat. CH), 126.6 (aromat. C), 127.6, 131.6 (aromat. CH), 157.9 (aromat. C), 172.9 (CO). – MS (GC/MS), *m/z* (%): 236 (11) [M⁺], 191 (3), 163 (7), 121 (100), 91 (44), 77 (5), 65 (5), 51 (3). – Der M⁺-Peak eines Massenspektrums der Reinsubstanz wurde hochaufgelöst. C₁₄H₂₀O₃: ber. 236.1412; gef. 236.1410.

4. Umsetzungen nach Schema 2 und 3 sowie Tab. 2 und 3 mit GC-Auswertungen: Die Umsetzungen erfolgten im Molverhältnis Reagenz:Substrate = 1:1:1 mit Ansatzgrößen von meist 1.0 mmol Reagenz nach der bei 3.1. angegebenen AAV. Die GC-Bedingungen sind nachstehend in folgender Reihenfolge genannt: Substrat(e): Säule/Anfangstemp. (°C)/Haltezeit (min)/Aufheizrate (°C/min)/Endtemperatur (°C). Es wurden folgende Kapillarsäulen verwendet: S1 = FS-SE 52 (Macherey-Nagel); S2 = HP 1 (Hewlett-Packard).

6: S1/60/5/15/260; **12:** S1/60/0/15/300; **13:** S1/60/0/8/300; **12 + 14:** S1/80/0/8/260; **13 + 15:** S2/50/0/10/300; **12 + 16:** S1/60/0/8/260; **17 + 18:** S1/60/5/15/260.

- [1] IV. Mitteilung: T. Kauffmann, H. Nienaber, D. Stach, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *220*, 85–92.
- [2] T. Kauffmann, H. Kieper, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 907–912.
- [3] Dissertationen, Universität Münster: [3a] H. Kieper, **1990**. – [3b] C. Pahde, **1986**. – [3c] M. Kolb, **1988**. – [3d] M. Enk, **1989**. – [3e] B. Wichmann, **1990**. – [3f] D. Schlosser, **1991**. – [3g] H.-W. Wilde, **1992**. – [3h] T. Möller, **1988**. – [3i] E. Bischoff, **1993**. – [3k] M. Wensing, **1987**.
- [4] T. Kauffmann in *Organometallics in Organic Synthesis 2* (Hrsg.: H. Werner, G. Erker), Springer Verlag, Berlin, **1989**, S. 161–183.
- [5] T. Kauffmann, D. Stach, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1683–1685; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1684–1685.
- [6] Transmetallierung von Essigsäure-ethylester-Li-Enolat mit (*i*-PrO)₃TiCl: M. T. Reetz, J. Westermann, R. Steinbach, B. Wenderoth, R. Peter, R. Ostarek, S. Maus, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1421–1440; M. T. Reetz, R. Peter, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 4691–4694. Der titanierten Verbindung wird die Ti-Enolat-Struktur zugeschrieben. Diese Struktur stützende spektroskopische Befunde sind unseres Wissens nicht publiziert.
- [7] H. Gilman, F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 2002–2005.
- [8] M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin, **1986**, S. 75–84.
- [9] T. Kauffmann, B. Laarmann, D. Menges, G. Neiteler, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 163–169.
- [10] Vgl. D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1624, und dort angegebene Literatur.
- [11] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh in *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 2. Aufl., Thieme-Verlag, Stuttgart, **1984**, S. 64.
- [12] D. Seebach, R. Amstutz, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* **1981**, *64*, 2622–2626; D. Seebach, R. Amstutz, T. Laube, W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5403–5409.
- [13] J. Dekker, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 553–555.
- [14] J. Dekker, P. H. M. Budzelaav, J. Boersma, G. J. M. van der Kerk, A. L. Spek, *Organometallics* **1984**, *3*, 1403–1407.
- [15] Untersuchungen über die Reaktivität von **5b** gegen *Ketone* wurden nicht durchgeführt. Das zu **5b** analog synthetisierte MeO₂CCH(Me)CrCl₂ reagiert mit Keton/1,3-Chelatorketon-Systemen hochgradig anticheleselektiv^[3h]. Da die Umsetzungen nach dem Barbier-Prinzip durchgeführt wurden [MeO₂CCH(Me)Br + 2 CrCl₂ + Substratpaar] und daher mechanistisch sehr unübersichtlich sind, wurden sie nicht in Tab. 2 aufgenommen.
- [16] M. Gaudemar, M. Martin, *C. R. Acad. Sci., Ser. C* **1968**, *267*, 1053–1056.
- [17] J. P. Collman, *Angew. Chem.* **1965**, *77*, 154–161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1965**, *4*, 132.
- [18] T. Kauffmann, T. Möller, H. Rennefeld, S. Welke, R. Wieschollek, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 351–352; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 348; T. Kauffmann, K. Abel, W. Bonrath, M. Kolb, T. Möller, C. Pahde, S. Raedeker, M. Robert, M. Wensing, B. Wichmann, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5351–5345; T. Kauffmann, C. Beirich, A. Hamsen, T. Möller, C. Philipp, D. Wingbermhühle, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 157–162; T. Kauffmann, C. Neiteler, S. Robbe, *ibid.* **1992**, *125*, 2409–2418.
- [19] Cheleselektivität bei der Kreuzkupplung von Vinylbromiden und Methyl- und Butyl-Übergangsmetall-Reagenzien: Lit.^[1,5].
- [20] R. Fobker, Diplomarbeit, Universität Münster, **1988**.
- [21] T. Vlismas, R. D. Parker, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *10*, 193–196.
- [22] R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, 2. Aufl., 4. Teil, Hochschultaschenbücher, Bibliographisches Institut, Mannheim, **1969**, S. 211.
- [23] T. Kauffmann, H. Kieper, H. Pieper, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 899–905.
- [24] L. Canonica, F. Pellizoni, *Gazz. Chim. Ital.* **1954**, *84*, 553–561.
- [25] S. H. Pines, A. W. Douglas, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2786–2788.
- [26] J. H. Baltrop, *J. Chem. Soc.* **1946**, 964.
- [27] S. Lindenbaum, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1917**, *50*, 1270–1274.
- [28] A. I. Ayi, R. Condom, T. N. Wade, R. Guedj, *J. Fluorine Chem.* **1979**, *14*, 437–439.
- [29] B. E. Hudson, Jr., C. R. Hauser, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*, 2457–2458.

[177/94]