

Aryl-H), 7.20 (s, 1H, Aryl-H), 7.21 (d, 1H, Aryl-H), 7.30 (t, 1H, Aryl-H), 7.49 (d, 1H, Aryl-H), 7.70 (d, 1H, Aryl-H), 7.71 (t, 1H, Aryl-H), 9.77 (s, breit, 1H, N-H).

2: Zu 0.72 g (3.00 mmol) **1b**, gelöst in 80 mL THF bei  $-40^{\circ}\text{C}$ , wurden 800 mg (3.00 mmol) dG in 30 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gegeben. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur wurde  $\text{H}_2\text{O}$  (100 mL) zugesetzt, ausgeethert und die Etherphase verworfen. Nach Zugabe weiterer 200 mL  $\text{H}_2\text{O}$  wurde achtmal ausgeethert, wobei **2** aus der Etherphase kristallisierte. Die Reinigung von **2** (und die Suche nach möglichen weiteren Addukten) erfolgte chromatographisch mit einem speziellen DC-Gerät (Chromatotron) ( $\text{CHCl}_3:\text{CH}_3\text{OH} = 7:3$  auf Kieselgel 60PF). Ausb.: 190 mg (14%). **2** wurde  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit einer authentischen Probe [**4d**] charakterisiert.

Eingegangen am 14. August 1989 [Z 3496]

CAS-Registry-Nummern:

**1b**, 64253-17-4; **1d**, 53-94-1; **2**, 73051-69-1; dG, 961-07-9; Acetylcyanid, 631-57-2.

[1] T. S. Scott: *Carcinogenic and Chronic Toxic Hazards of Aromatic Amines*, Elsevier, Amsterdam 1962.

[2] a) C. M. King, I. B. Glowinski, *EHP Environ. Health Perspect.* **43** (1983) 42; b) C. M. King, *Cancer Res.* **34** (1974) 1403; c) W. T. Allaben, C. M. King, *J. Biol. Chem.* **259** (1984) 12128; d) T. J. Flammang, F. F. Kadlubar in A. R. Boobies, J. Caldwell, F. DeMatteis, C. R. Elcombe (Hrsg.): *Microsomes and Drug Oxidations*, Taylor and Francis, London 1985, S. 190; e) S. S. Thorgeirsson in H. Greim, R. Jung, M. Kramer, H. Marquardt, F. Oesch (Hrsg.): *Biochemical Basis of Chemical Carcinogenesis*, Raven Press, New York 1984, S. 47; f) C.-C. Lai, E. C. Miller, J. A. Miller, A. Liem, *Carcinogenesis* **9** (1988) 1295.

[3] In der Leber von jungen männlichen C57B1/6J  $\times$  C3H/HeJF<sub>1</sub> (B6C3F<sub>1</sub>)-Mäusen sollte *N*-Sulfoxy-2-aminofluoren das hauptsächlichste ultimale Carcinogen sein; C.-C. Lai, J. A. Miller, E. C. Miller, A. Liem, *Carcinogenesis* **6** (1985) 1037; siehe auch [2f].

[4] a) C. C. Irving, R. A. Veazey, *Cancer Res.* **29** (1969) 1799; b) E. Kriek, *Chem. Biol. Interact.* **1** (1969) 3; c) E. Kriek, *Cancer Res.* **32** (1972) 2042; d) E. Kriek, J. G. Westra, *Carcinogenesis* **1** (1980) 459; e) Zusammenfassung: F. A. Beland, F. F. Kadlubar, *EHP Environm. Health Perspect.* **62** (1985) 19; f) Zusammenfassung: H.-G. Neumann, *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* **112** (1986) 100.

[5] a) W. T. Allaben, C. C. Weis, N. F. Fullerton, F. A. Beland, *Carcinogenesis* **4** (1983) 1067; b) H. P. Morris, W. H. Eyestone, *J. Natl. Cancer Inst. (US)* **13** (1953) 1139.

[6] F. A. Beland, K. L. Dooley, C. D. Jackson, *Cancer Res.* **42** (1982) 1348.

[7] D. L. Johnson, T. M. Reid, M.-S. Lee, C. M. King, L. J. Romano, *Biochemistry* **25** (1986) 449.

[8] A. C. Huggett, J. L. Cone, S. S. Thorgeirsson, P. P. Roller, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 4933, zit. Lit.; siehe auch [11] und dort zit. Lit.

[9] Konformation von **2** und Umsetzung von **1b** mit dem Modellnucleophil *N*-Methylanilin: M. Famulok, F. Bosold, H. George, A. Heimbels, C. Meier, S. Schröder, G. Boche, *Chem. Ber.*, im Druck.

[10] S. Prabhakar, A. M. Lobo, M. M. Marques, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 1391.

[11] Die kürzlich von uns auf analogem Wege hergestellten *N*-Acetoxyverbindungen von  $\beta$ -Naphthylamin (M. Famulok, F. Bosold, G. Boche, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 321), 4-Aminobiphenyl (M. Famulok, F. Bosold, G. Boche, *Angew. Chem.* **101** (1989) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 337) und Anilin (M. Famulok, G. Boche, *ibid.* **101** (1989) 470 bzw. **28** (1989) 468) sind erheblich stabiler als **1b**.

## Die Koordinationschemie von Polyoxomolybdaten: Die Struktur eines zwölkernigen Molybdat-Käfigs mit Hydrogenquadrat-Liganden, $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]_4[\text{Mo}_{12}\text{O}_{36}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H})_4] \cdot 10(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}^{**}$

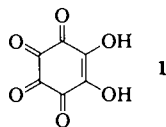
Von Qin Chen, Shuncheng Liu und Jon Zubieta\*

Die Koordinationschemie von Polyoxometallat-Clustern mit organischen Substratmolekülen hat in den letzten Jahren

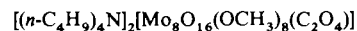
[\*] Prof. J. Zubieta, Q. Chen, S. Liu  
Department of Chemistry  
State University of New York at Albany  
Albany, NY 12222 (USA)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (CHE8815299 für J.Z.).

aufgrund der Strukturverwandtschaft von Polyoxometallaten zu festen Oxiden beträchtliche Aufmerksamkeit erlangt<sup>[1]</sup>. Dabei haben sich die Reaktionen von Polyoxomolybdaten mit organischen Verbindungen, die Carbonyl- oder Enolsauerstoffatome enthalten, als besonders fruchtbar erwiesen<sup>[2]</sup>. Wir konnten kürzlich zeigen, daß Rhodizonsäure **1** mit dem Octamolybdat **2** zu **3**, einem ungewöhnlichen cyclischen achtkernigen Polyoxomolybdat mit einem von



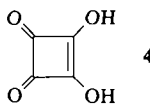
**2**



**3**

Oxalat besetzten Hohlraum, reagiert<sup>[3]</sup>, und Haushalter und Lai haben das Aggregat  $[\text{Et}_4\text{N}]_6[\text{Na}_{14}\text{Mo}_{24}\text{P}_{17}\text{O}_{97}(\text{OH})_{31}]$ , einen mit einem  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Molekül besetzten Hohlraumcluster, beschrieben<sup>[4]</sup>.

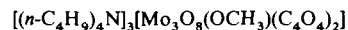
Unser Ergebnis ließ erwarten, daß die Umsetzungen anderer „Oxokohlenstoffe“<sup>[5]</sup> (Verbindungen, in denen sämtliche Kohlenstoffatome an Carbonyl- oder Enolsauerstoffatome gebunden sind) mit Polyoxomolybdaten weitere Einblicke in die Wechselwirkung von Polyoxomolybdaten mit Carbonylgruppen sowie in die Aggregatbildung von Ligand-Oxometallat-Einheiten vermitteln würde. Daher begannen wir, die Reaktionen von Quadratsäure **4** mit dem Dimolybdat **5** unter einer Reihe von Bedingungen zu untersuchen. Wir



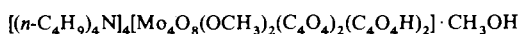
**4**



**5**

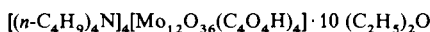


**6**



**7**

haben bereits über die Strukturen des dreikernigen Komplexes **6**<sup>[6]</sup> und des vierkernigen Komplexes **7**<sup>[7]</sup> berichtet und beschreiben nun den ungewöhnlichen zwölkernigen Oxomolybdat-Hydrogenquadrat-Komplex **8**.



**8**

Das Produkt der Reaktion von **4** mit **5** ist eine farblose, kristalline, diamagnetische Spezies der Zusammensetzung **8**. Ihr IR-Spektrum zeigt eine Bande bei  $1630\text{ cm}^{-1}$ , die von  $\text{C}=\text{O}$ -Strettschwingungen stammt, und intensive Banden bei  $949$  und  $919\text{ cm}^{-1}$ , die  $\nu(\text{Mo}=\text{O})$ - bzw.  $\nu_{as}(\text{Mo}=\text{O})$ -Schwingungen ( $\text{O}_i \equiv$  terminales Sauerstoffatom) zugeordnet werden. Die Bande bei  $812\text{ cm}^{-1}$  zeigt an, daß Sauerstoffbrücken ( $\text{Mo}-\text{O}_b-\text{Mo}$ ) vorliegen. Ferner kann ein breites Signal bei  $3440\text{ cm}^{-1}$  der  $\nu(\text{OH})$ -Schwingung zugeschrieben werden, während die Banden bei  $1382$  und  $1080\text{ cm}^{-1}$  von O-H- bzw. C-OH-Biegeschwingungen herrühren können.

Das Anion von **8** (Abb. 1)<sup>[8]</sup> besteht aus einem Käfig aus zwölf Mo-Atomen, die durch Sauerstoffatome zu einem cyclischen [Mo<sub>12</sub>O<sub>12</sub>]-Gerüst verknüpft sind. Jeder der Hydrogenquadrat-Liganden bildet Brücken zu sechs Mo-Atomen

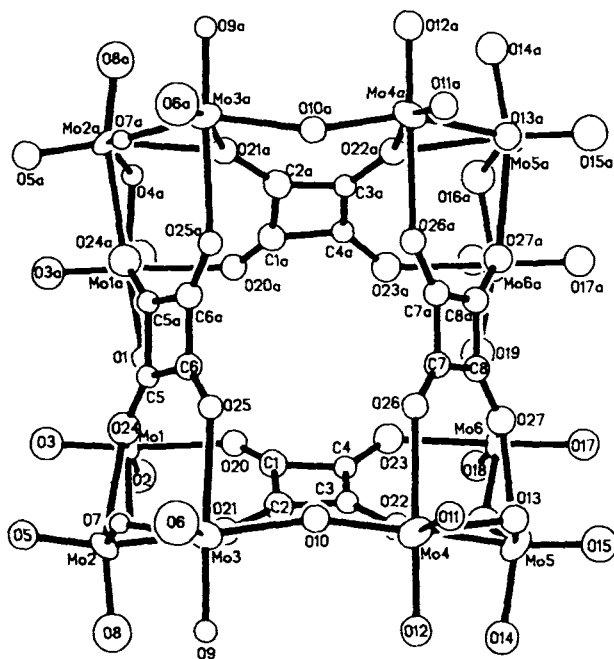


Abb. 1. Struktur des Anions von **8**. Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°): Mo-O<sub>t</sub> 1.68(3), Mo-O<sub>b</sub> 1.92(3), Mo-O<sub>t</sub>(Ligand) 2.24(2), Mo-O<sub>b</sub>(Ligand) 2.37(3); O<sub>t</sub>-Mo-O<sub>t</sub> 104.9(15), O<sub>b</sub>-Mo-O<sub>t</sub> 146.8(17). Abkürzungen: O<sub>t</sub> ≡ terminales Sauerstoffatom; O<sub>b</sub> ≡ verbrückendes Sauerstoffatom; O<sub>t</sub>(Ligand) ≡ terminal koordinierendes Quadrat-Sauerstoffatom; O<sub>b</sub>(Ligand) ≡ verbrückendes Quadrat-Sauerstoffatom.

men, indem zwei der Sauerstoffatome verbrückend und zwei terminal koordinieren. So hat jedes Mo-Zentrum durch Koordination an zwei terminale Sauerstoffatome sowie an zwei verbrückend und zwei terminal koordinierende Hydrogenquadrat-Sauerstoffatome eine verzerrt oktaedrische Umgebung. Das Anion ist annähernd S<sub>4</sub>-symmetrisch; die Symmetrieachse steht senkrecht zum Molekül, wie es in Abbildung 1 gezeigt ist, und führt durch sein Zentrum.

Obwohl Polyoxomolybdat-Strukturen im allgemeinen ausschließlich aus kantenverknüpften Oktaedern bestehen<sup>[9]</sup>, zeigt **8** sowohl Kanten- als auch Eckenverknüpfung, wie aus Abbildung 2 ersichtlich ist. Ungewöhnlich an **8** ist auch, daß der organische Ligand als einfach deprotoniertes Hydrogen-

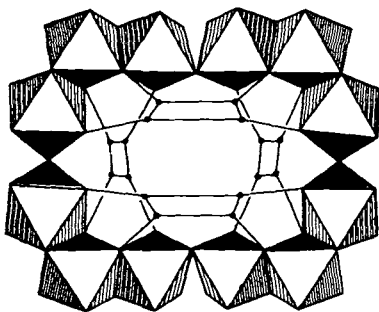
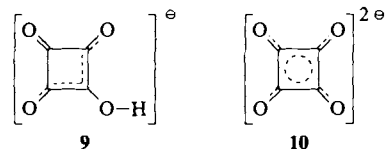
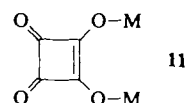


Abb. 2. Die Struktur des Anions von **8** in Form kanten- und eckenverknüpfter [MoO<sub>6</sub>]-Oktaeder. Die Hydrogenquadrat-C<sub>4</sub>-Gerüste werden durch die Vierecke dargestellt.

quadrat **9** und nicht in der für gewöhnlich beobachteten pseudoaromatischen Quadratform **10**<sup>[10]</sup> vorliegt. Die



protonierte Ligandenform **9** ist mit den relativ großen Mo-O<sub>Ligand</sub>-Abständen (für das terminale Quadrat-O-Atom durchschnittlich 2.24(2) Å, für das verbrückende Quadrat-O-Atom durchschnittlich 2.37(2) Å) in Einklang (zum Vergleich: bei Mo-O<sub>Quadrat</sub>-Bindungen in 1,2-verbrückenden Strukturen **11**<sup>[6,7]</sup> findet man Abstände im Bereich von 1.95



bis 2.12 Å). Ein ähnlicher Trend in den Bindungslängen ist beim Vergleich von Verbindungen mit Alkohol-Liganden [Mo(HOR)] mit solchen mit Alkoxid-Liganden [Mo(OR)] deutlich geworden; hier liegen die Werte zwischen 1.81 und 1.98 Å<sup>[11]</sup> bzw. 2.24 und 2.28 Å<sup>[3,12]</sup>.

Die Qualität der röntgenographischen Daten von **8** läßt eine Identifizierung der protonierten Stellen nicht zu; auch bei <sup>1</sup>H-NMR-Untersuchungen wurden keine Resonanzen beobachtet, die man den Enol-Protonen zuordnen könnte, vermutlich eine Folge schnellen Austausches. Die breite O-H-Streckschwingungsbande bei 3440 cm<sup>-1</sup> im IR-Spektrum von **8** ist mit einem gewissen Maß intramolekularer Wasserstoffbrückenbindung in Einklang.

### Experimentelles

Eine Lösung von **5** (2.0 g, 2.5 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) wurde zu einer Lösung von **4** (0.43 g, 3.8 mmol) in 2-Chlorethanol/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (30 mL, Volumenverhältnis 1/1) gegeben. Nach zehnstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die erhaltene orangebraune Lösung filtriert und an einem Rotationsverdampfer auf 15 mL eingengt. Diese Lösung wurde mit Diethylether (25 mL) überschichtet und zwei Wochen bei 4 °C stehengelassen; danach wurden kleine grünliche Kristalle isoliert. Umkristallisation aus 2-Chlorethanol/Diethylether ergab farblose, durchsichtige Kristalle von **8** in 70 % Ausbeute. Beim Stehenlassen bei Raumtemperatur wurden die Kristalle von **8** weich und trüb. Entfernung aus der Mutterlauge führte ebenfalls zu Trübung und Verlust an Kristallinität. Die analytischen Daten entsprechen einer Probe mit pro Formeleinheit zwei Diethylethermolekülen weniger als aus der Röntgenstrukturanalyse abgeleitet, d. h. [(n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>4</sub>N][Mo<sub>12</sub>O<sub>36</sub>(C<sub>4</sub>O<sub>4</sub>H)<sub>4</sub>] · 8(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>O: ber. C 35.9, H 6.10, N 1.49; gef. C 35.3, H 6.23, N 1.29.

Eingegangen am 21. Juli 1989 [Z 3456]

- [1] V. W. Day, W. G. Klemperer, *Science (Washington, DC)* **228** (1986) 533; M. T. Pope: *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, New York 1983. E. M. McCarron III, R. L. Harlow, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6179; L. Ma, S. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 723.
- [2] R. D. Adams, M. F. Fredrich, W. G. Klemperer, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 491; R. D. Adams, W. G. Klemperer, R.-S. Liu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 256; V. W. Day, M. R. Thompson, W. G. Klemperer, R.-S. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5973; H. Kang, S. N. Shaikh, T. Nicholson, J. Zubieta, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 920.
- [3] Q. Chen, S. Liu, J. Zubieta, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1792; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1724.
- [4] R. C. Haushalter, F. W. Lai, *Angew. Chem.* **101** (1989) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 743.
- [5] R. West: *Oxocarbons*, Academic Press, New York 1980.
- [6] Q. Chen, L. Ma, S. Liu, J. Zubieta, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 5944.
- [7] Q. Chen, S. Liu, J. Zubieta, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.

[8] Kristallstrukturdaten bei 233 K: orthorhombisch, Raumgruppe *Cmc*2 (alternative Aufstellung von Nr. 40, *Ama*2),  $a = 25.391(5)$ ,  $b = 28.071(5)$ ,  $c = 26.335(5)$  Å,  $V = 18\,769.4(19)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ , 3973 Reflexe mit  $F_0 \geq 4\sigma(F_0)$  ( $\text{MoK}\alpha$ ,  $\lambda = 0.71073$  Å) für die Strukturlösung und -verfeinerung verwendet;  $R = 0.0757$ . Die Probe wurde in einem Quarz-Kapillarrohr fixiert, in dem gleichzeitig Mutterlauge vorhanden war, um den Verlust von Diethylether und den daraus folgenden Kristallinitätsverlust zu verhindern. Die  $[(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+\text{I}^-$ -Ionen und die Diethylether-Moleküle im Kristall waren in wechselndem Ausmaß fehlgeordnet, was zu mehreren nicht sinnvollen Bindungsparametern und großen Temperaturfaktoren bei ihnen führte. Es konnte kein völlig befriedigendes Fehlordnungsmodell hergeleitet werden; dies wurde – da das Anion wohl geordnet war – nicht weiter verfolgt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54171, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[9] A. Goiffon, B. Spinner, *Chim. Minérale* 12 (1975) 316.

[10] J. P. Chesick, F. Doany, *Acta Crystallogr. Sect. B*, 37 (1981) 1076; J. A. C. van Ooijen, J. Reedijk, A. L. Spek, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1184; M. Habenschluss, B. C. Gerstein, *J. Chem. Phys.* 61 (1974) 852.

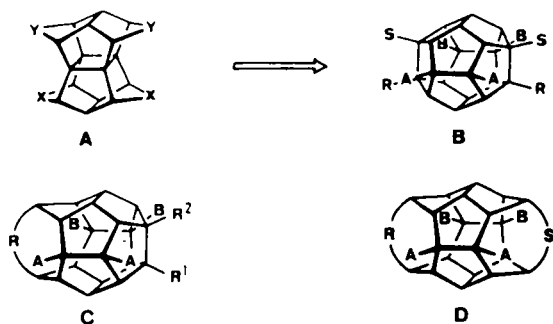
[11] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, C. C. Kirkpatrick, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 871; M. H. Chisholm, J. C. Huffman, R. Kelly, *ibid.* 19 (1980) 2762.

[12] S. Lincoln, S. A. Koch, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 1594.

## Die Pagodan-Route zu Dodecahedranen: Eine leistungsfähige Variante – neue Substitutionsmuster\*\*

Von Rolf Pinkos, Johann-Peter Melder  
und Horst Prinzbach\*

Mit leistungsfähigen Synthesen für 4,9,14,19-tetrasubstituierte Pagodane **A**<sup>[1]</sup> haben wir einen breiten Zugang zu Dodecahedranen **B** und homologen Dodecahedranen **C**, **D** eröffnet<sup>[2,3]</sup>. Der über den „ästhetischen Reiz“ hinausgehende Wert dieser carbo- und heterocyclischen Verbindungsklassen wird nicht zuletzt von der Möglichkeit zur gezielten Variation des Substitutionsmusters bestimmt<sup>[4]</sup>. Im Falle der Dodecahedrane **B** ließen sich über die Aldol-Route (ausgehend von **A**,  $\text{X} = \text{CHCO}_2\text{R}$ ,  $\text{CHCN}$ ;  $\text{Y} = \text{C}=\text{O}$ ) bis zu acht Gerüstpositionen gezielt funktionalisieren<sup>[1–3]</sup>.

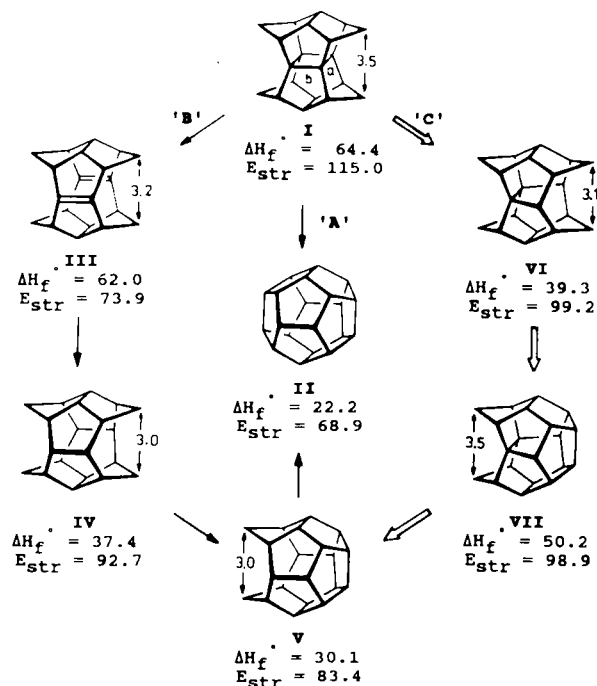


Mit der hier vorgestellten  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Variante (ausgehend von **A**,  $\text{X} = \text{CHA}$ ;  $\text{Y} = \text{CHL}$ ; vgl.<sup>[2]</sup>, dort „d“ in der Legende von

[\*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. R. Pinkos, Dipl.-Chem. J.-P. Melder  
Chemisches Laboratorium der Universität,  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. Prof. Dr. H. Fritz, Dr. D. Hunkler und Dr. M. Keller danken wir für NMR-, Dr. J. Wörth für MS-Analysen, Frau M. Lutterbeck und den Herren M. Fromm sowie G. und J. Leonhardt für Ausgangsmaterialien, Herrn G. Fehrenbach für graphische Arbeiten, Dr. W.-D. Fessner, Dr. C. Rücker und Dr. L. Knothe für hilfreiche Diskussionen.

Schema 1) wird eine signifikante Ausweitung unseres Synthesekonzepts erreicht<sup>[5]</sup>. Präparativ in der Realisierung zusätzlicher Substitutionsmuster (z. B. **16,21**) und thermodynamisch ungünstiger C-C-Verknüpfungen (z. B. **25**)<sup>[6]</sup> sowie methodisch insofern, als mit der Reaktionsfolge  $\text{I} \rightarrow \text{VI} \rightarrow \text{VII} \rightarrow \text{V} \rightarrow \text{II}$  (Schema 1) auch die dritte ('C') der



Schema 1. Alternative Pagodan → Dodecahedran-Routen ('A', 'B', 'C'). MM2-berechnete  $\Delta H_f^\circ$ - und  $E_{\text{str}}$ -(Spannungsenergie-)Werte [kcal mol<sup>-1</sup>].

ursprünglich formulierten Pagodan → Dodecahedran-Routen<sup>[7]</sup> verwirklicht werden konnte ('A'<sup>[8]</sup>, 'B'<sup>[9]</sup>); mit den Grundkohlenwasserstoffen war die entsprechende Folge von hydrierenden C-C-Spaltungen und dehydrierenden C-C-Verknüpfungen auf der Stufe des kinetisch außergewöhnlich beständigen **VI** gescheitert. Ein bemerkenswerter Aspekt dieser 'C'-Route ist das Auftreten der von **VII** abgeleiteten „Isododecahedrane“<sup>[10,11]</sup>. Allerdings müssen Flucht- (L) und Acceptorreste (A) bei der  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Route auf der Pagodanstufe eingeführt werden (**A**,  $\text{X} = \text{CHA}$ ;  $\text{Y} = \text{CHL}$ ), und die lateralen C-C-Verknüpfungen (X, Y) sind erst nach Öffnung des Pagodan-Vierlings (I, a) möglich<sup>[2,3]</sup>. Somit mußte geklärt werden, wie sich die elektronegativen Funktionalitäten auf die Modalitäten der Vierringöffnung, also auf photochemische Bromaddition sowie Bromeliminierung, auswirken und welche Sorte von Fluchtgruppen mit den hierzu notwendigen drastischen Reaktionsbedingungen kompatibel sind.

Edukte der  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Route sind Pagodane **4** (vgl. **A**) mit den Fluchtgruppen an C-14(19) in *anti*- und den Acceptorresten an C-4(9) in *syn*-Stellung (Schema 2). Nachdem die Ausbeute bei der Umwandlung des aus der Pagodan-Synthese effizient zugänglichen Biscarboxamids **1** ( $\text{R} = \text{NH}_2$ ) zum Bislacton **2** von ursprünglich 35% auf 70%<sup>[3]</sup> erhöht werden konnte, wurde **2** zum Intermediat der Wahl für die regio-spezifische Einführung der *anti*-Y-Fluchtgruppen<sup>[12]</sup>. Mit  $\text{Me}_3\text{SiY}$  ( $\text{Y} = \text{Br}$ ,  $\text{I}$ ) ließen sich in 10-mmol-Ansätzen das Dibromid **4a** und das Diiodid **4b**<sup>[13]</sup> in praktisch quantitativer Ausbeute herstellen; Erst- (**2** → **3**) und Zweitsubstitution (**3** → **4**) sind kinetisch so weit differenziert, daß die anderweitig nützlichen Intermediate **3a,b** (siehe unten) selektiv isolierbar werden. Die nach bewährtem Vorgehen<sup>[3]</sup> geplante