

ter diesen Bedingungen nicht am Zeolith, wie wir in einem Kontrollexperiment zeigten. In Lösungen ist die Oxidation von Aldehyden zu Carbonsäuren mit molekularem Sauerstoff eine gut untersuchte Reaktion<sup>[14]</sup>. Sorgt man bei HZSM-5 für eine Aciditätserniedrigung durch coadsorbiertes Wasser, so läuft die Oxidation zur Carbonsäure unter den genannten Bedingungen auch im Zeolith als bevorzugte Reaktion ab.

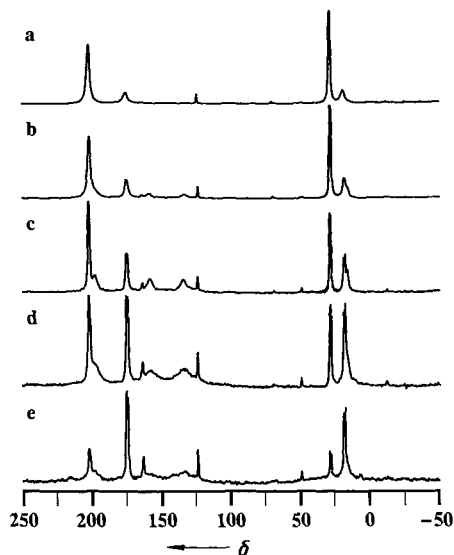


Abb. 3.  $^{13}\text{C}$ -MAS-NMR-Spektren von  $[1,2-^{13}\text{C}]$ Acetaldehyd in Gegenwart von Sauerstoff und mit Wasser gesättigtem HZSM-5. a) 1 h bei 298 K; b) 10 h bei 298 K; c) 10 min bei 393 K; d) 30 min bei 393 K; e) 10 min bei 433 K. Als Hauptprodukt wurde Essigsäure gebildet ( $\delta = 176$  und 21). Crotonaldehyd wurde als Nebenprodukt erhalten.

Wie unsere Untersuchungen zeigen, kann die Produktselektivität bei der Synthese organischer Verbindungen an Zeolithen durch Coadsorbentien verändert werden. Dieser Effekt darf bei der Wahl des Lösungsmittels oder der Reaktionsbedingungen zeolithkatalysierter Synthesen nicht außer acht gelassen werden.

### Experimentelles

Der verwendete HZSM-5 wurde von UOP Corporation und der  $[1,2-^{13}\text{C}]$ -Acetaldehyd von Cambridge Isotopes bezogen. Die Versuchsdurchführung für das Experiment zu Abbildung 1 ist in [8] beschrieben. Für die Experimente zu den Abbildungen 2 und 3 wurde der Katalysator zunächst 1 h im Vakuum auf 393 K erhitzt, dann bis zur Sättigung mit Wasserdampf behandelt und anschließend in einer Trockenbox in eine Glasampulle gefüllt, die an einer Vakuumapparatur auf  $10^{-2}$  Torr evakuiert wurde. Nach Adsorption von Acetaldehyd mit oder ohne Sauerstoff wurde die Ampulle abgeschmolzen und in einen  $\text{ZrO}_2$ -Rotor eingebracht, in dem die Reaktionen und die NMR-Untersuchungen durchgeführt wurden.

Die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren wurden mit einem umgebauten Chemagnetics-CMC-200-Spektrometer bei einer Arbeitsfrequenz von 50.06 MHz und einer MAS-Frequenz von 3–4.5 kHz aufgenommen. Alle Spektren dieser Arbeit wurden mit Einzel-Puls- $^{13}\text{C}$ -Anregung (Bloch Decay) und Protonenentkopplung (Pulsverzögerung 1–4 s, 100–400 Pulse) erhalten.

Eingegangen am 28. Oktober 1992 [Z 5655]

[1] C. N. Satterfield, *Heterogeneous Catalysis in Practice*, McGraw-Hill, New York, 1980, S. 151–179.

[2] C. D. Chang, *Hydrocarbons from Methanol*, Marcel Dekker, New York, 1983.

[3] C. D. Chang, A. J. Silvestri, *J. Catal.* **1977**, 47, 249–259.

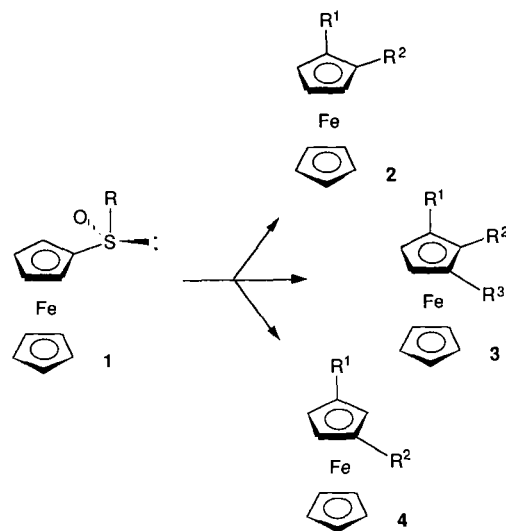
[4] W. Hölderich, M. Hesse, F. Nümann, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 232; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 226–246; siehe auch J. M. Thomas, *ibid.* **1988**, 100, 1735 bzw. **1988**, 27, 1673.

- [5] W. F. Hölderich, H. van Bekkum in *Introduction to Zeolite Science and Practice* (Hrsg.: H. van Bekkum, E. M. Flanigen, J. C. Jansen), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 631–726.
- [6] J. Weitkamp in *Catalysis and Adsorption by Zeolites* (Hrsg.: G. Öhlmann, H. Pfeifer, R. Fricke), Elsevier, Amsterdam, **1991**, S. 21–46.
- [7] J. F. Haw, B. R. Richardson, I. S. Oshiro, N. D. Lazo, J. A. Speed, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2052–2058.
- [8] E. J. Munson, D. B. Ferguson, A. A. Kheir, J. F. Haw, *J. Catal.* **1992**, 136, 504–509.
- [9] M. A. Anderson, J. Klinowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 10–18.
- [10] Y. Xu, C. P. Grey, J. M. Thomas, A. K. Cheetham, *Catal. Lett.* **1990**, 4, 251–260.
- [11] D. Farcasiu, A. Ghenciu, G. Müller, *J. Catal.* **1992**, 134, 118–125.
- [12] R. Dessau (Mobil Oil Corp.), US-A 5026919, **1991**.
- [13] G. A. Gray, P. D. Ellis, D. D. Traficante, G. E. Maciel, *J. Magn. Reson.* **1969**, 1, 41–54.
- [14] S. A. Maslov, E. A. Blyumberg, *Russ. Chem. Rev.* **1976**, 45, 155–167.

## Asymmetrische Synthese und hoch diastereoselektive *ortho*-Lithiierung von Ferrocenylsulfoxiden; Anwendung in der Synthese von planar-chiralen Ferrocenylderivaten\*\*

Von François Rebière, Olivier Riant, Louis Ricard und Henri B. Kagan\*

Es gibt nur wenige günstige Wege, enantiomerenreine planar-chirale Ferrocenylverbindungen wie **2** herzustellen. Die gebräuchlichste Methode beruht auf den grundlegenden Arbeiten von Ugi et al.<sup>[1]</sup>, d.h. auf der Racematspaltung von (1-Ferrocenylethyl)dimethylamin und dessen anschließender *ortho*-Lithiierung (92% *de*). Dieser Ansatz wurde vielfach genutzt, z.B. zur Synthese chiraler Mono- und Diphosphane mit Ferrocengerüst<sup>[2a, b]</sup>. 1990 wurde eine asymmetrische



Schema 1. Möglichkeiten der Synthese von planar-chiralen Ferrocenylderivaten aus chiralen Ferrocenylsulfoxiden **1**.

[\*] Prof. Dr. H. B. Kagan, Dr. F. Rebière, Dr. O. Riant  
Laboratoire de Synthèse Asymétrique (URA CNRS n° 1497)  
Institut de Chimie Moléculaire d'Orsay  
Université Paris-Sud, F-91405 Orsay (Frankreich)

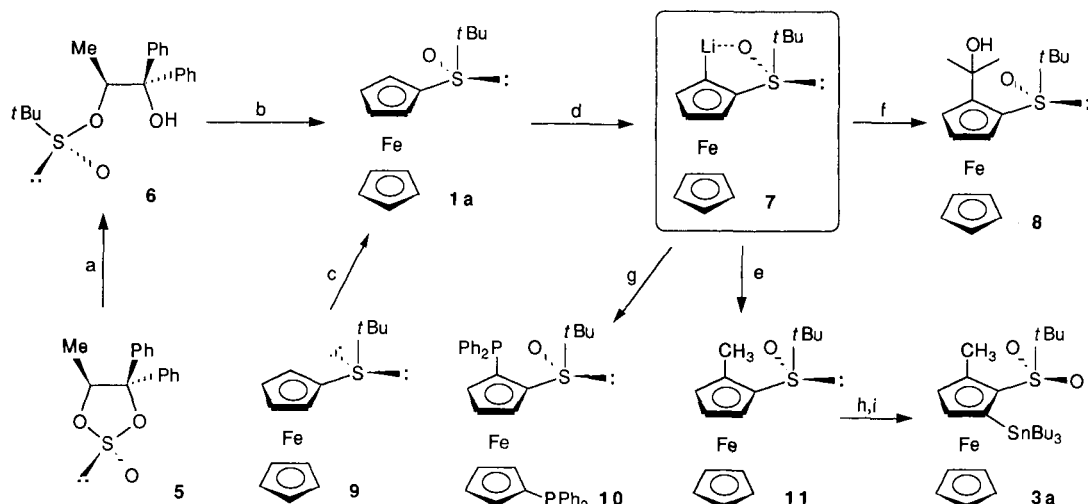
Dr. L. Ricard  
Laboratoire de Chimie du Phosphore et des Eléments de Transition  
DCPH, Ecole Polytechnique  
F-91128 Palaiseau (Frankreich)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), dem Ministère de la Recherche et de la Technologie durch ein Stipendium für F. R. und dem Ministère de l'Education durch ein Stipendium für O. R. gefördert.

Synthese von (1-Ferrocenylethyl)dimethylamin durch asymmetrische Reduktion eines Ferrocenylimins beschrieben<sup>[2c]</sup>. Wir möchten nun einen weiteren Weg zu planar-chiralen Ferrocenylverbindungen aufzeigen. Er basiert auf einer effizienten asymmetrischen Synthese von Ferrocenylsulfoxiden **1** und erfordert keine Racematspaltung (Schema 1).

Vor kurzem haben wir eine allgemeine Methode zur Synthese von Sulfoxiden mit sehr hohen Enantiomerenüberschüssen entwickelt<sup>[13]</sup>. Diese „Sulfit-Route“ geht vom enantiomerenreinen cyclischen Sulfit ( $S_C, S_S$ )-**5** aus<sup>[4]</sup> und liefert zunächst Sulfinate, die dann in Sulfoxide überführt werden (Schema 2). Das enantiomerenreine *tert*-Butylsulfinat

bende Umsetzung mit Methyljodid bei 20 °C lieferte *tert*-Butyl(2-methylferrocenyl)sulfoxid **11** in 80 % Ausbeute. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch wurden vom Unterschußdiastereomer nur Spuren festgestellt (>96 % *de*). Durch Kristallisation aus Cyclohexan wurde das Sulfoxid **11** in einer für die Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> geeigneten Form erhalten. Abbildung 1 zeigt die (*S*)-Konfiguration am Schwefel, wie sie auch aufgrund des Reaktionsmechanismus zu erwarten war, und die (*S*)-Konfiguration für die planare Chiralität<sup>[9]</sup>. Außerdem wird ersichtlich, daß die *tert*-Butylgruppe bevorzugt *anti*-orientiert bezüglich des Eisenatoms ist. Dadurch wird der Sauerstoffs substituent in Richtung der (*pro-S*)-*ortho*-



Schema 2. Asymmetrische Synthese des chiralen Ferrocens **1a** und seine diastereoselektive *ortho*-Funktionalisierung. a: *t*BuMgCl, THF, –78 °C (75 %). b: 2 Ferrocenyl Li, THF (80 %). c: Ti(OiPr)<sub>4</sub>/(*S,S*)-DET/H<sub>2</sub>O (1/2/1), Cumolhydroperoxid, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –20 °C (55 %, 90 % *ee*). d: 1.1 Äquiv. *n*BuLi, THF, 0 °C → Raumtemperatur. e: CH<sub>3</sub>I (80 %). f: Aceton (85 %). g: 1) 1 Äquiv. *n*BuLi, 0 °C → Raumtemperatur; 2) Ph<sub>2</sub>P-Cl (80 %). h: Magnesiummonoperoxyphthalat (MMPP), EtOH, 0 °C → Raumtemperatur (95 %). i: 1) 1 Äquiv. *n*BuLi, THF, –20 °C; 2) *n*Bu<sub>3</sub>SnCl (51 % bezogen auf **1a**).

( $S_C, S_S$ )-**6** beispielsweise wurde in 70 % Ausbeute erhalten. Mit Ferrocenyllithium, das bequem aus Ferrocen und *tert*-Butyllithium erhalten wird<sup>[15]</sup>, wurde **6** in 75 % Ausbeute in das *tert*-Butylferrocenylsulfoxid **1a** überführt ( $[\alpha]_D^{+339}$  ( $c = 0.8$  in CHCl<sub>3</sub>),  $F_p = 156$ –157 °C). Die ( $S_S$ )-Konfiguration dieser Verbindung folgt aus der abgesicherten ( $S_S$ )-Konfiguration des Sulfinsats **6**<sup>[13]</sup>, da der Angriff einer Organometallverbindung an **6** unter vollständiger Inversion der Konfiguration am Schwefelatom zu Sulfoxiden führt<sup>[13]</sup>. Die Röntgenstrukturanalyse des Sulfoxids **11** (siehe unten) bestätigt diese Zuordnung vollständig. <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch konnten mit (3,5-Dinitrobenzoyl)(1-phenylethyl)amin als Solvens<sup>[6]</sup> keine Spuren des Enantiomers von **1a** nachgewiesen werden. Ferner war der spezifische Drehwert nach dem Umkristallisieren unverändert. Demzufolge ist das Sulfoxid **1a** wie die bereits zuvor über die Sulfit-Route hergestellten Sulfoxide enantiomerenrein. Auch mit dem von uns beschriebenen Oxidationssystem<sup>[7]</sup> aus einem Äquivalent Cumolhydroperoxid und einem Äquivalent der Kombination Ti(OiPr)<sub>4</sub>/(*S,S*)-DET/H<sub>2</sub>O (1/2/1; DET = Diethyltartrat) konnte das Sulfoxid **1a** (aus *tert*-Butylferrocenylsulfid **9**) erhalten werden. Die flash-chromatographische Reinigung an Kieselgel lieferte das Sulfoxid (+)-**1a** (90 % *ee*) in 55 % Ausbeute. Die (*S*)-Konfiguration folgt auch aus der asymmetrischen Induktion, wie wir sie vorgeschlagen haben, sofern die Ferrocen- als Areneinheit betrachtet wird. Für präparative Zwecke ist somit die Sulfit-Route hier offensichtlich der asymmetrischen Oxidation überlegen.

Mit einem Äquivalent *n*-Butyllithium in THF bei 0 °C wurde das Sulfoxid **1a** leicht zu **7** deprotoniert. Die anschlie-

Position gezwungen, auch wenn diese durch eine Methylgruppe besetzt ist. Die *ortho*-Lithiumverbindung **7** vermag mit einer ganzen Reihe von Elektrophilen zu reagieren, so daß eine Vielzahl chiraler Ferrocene zugänglich wird. So

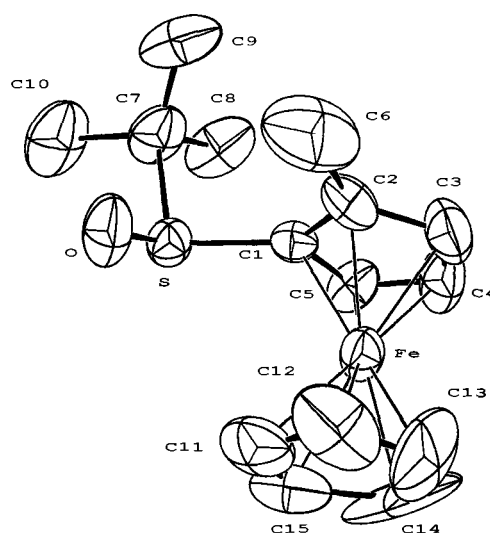
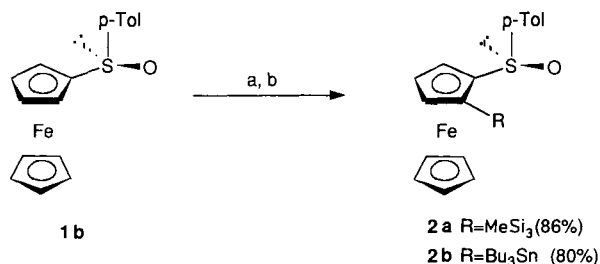


Abb. 1. Struktur von **11** im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Ausgewählte Abstände [Å], Bindungs- und Torsionswinkel [°] (die Zahlen in Klammern geben die geschätzte Standardabweichung in den letzten Stellen an): S–O 1.492(6), S–C1 1.777(6), S–C7 1.860(7), C2–C6 1.54(1), C1–C5 1.371(9), C11–C15 1.36(1); O–S–C1 109.6(3), C1–C2–C6 129.1(8), O–S–C7 107.9(4), C1–S–C7 101.3(3); C7–S–C1–C2 93.51(70), O–S–C1–C2 –20.17(71).

wurde der Ferrocenylalkohol **8** durch Addition an Aceton in 85% Ausbeute erhalten ( $[\alpha]_D = -29$  ( $c = 0.8$  in  $\text{CHCl}_3$ )). Deprotonierung von **1a** mit zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit zwei Äquivalenten Chlordiphenylphosphan bei Raumtemperatur lieferte das Diphosphinosulfoxid **10** in 80% Ausbeute ( $[\alpha]_D = +437$  ( $c = 0.5$  in  $\text{CHCl}_3$ )).

Durch Reaktion von Ferrocenyllithium mit (+)-(R<sub>s</sub>,1S)-Menthyl-*p*-tolylsulfonat wurde (*R*)-Ferrocenyl-*p*-tolylsulfoxid **1b** erhalten<sup>[5]</sup>. Erste Versuche zur *ortho*-Substitution von **1b** durch Lithiierung mit *n*-Butyllithium bei 0°C und Zugabe eines Elektrophils ergaben Produktgemische. Jetzt gelang uns die selektive Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) bei -78°C in THF (Schema 3). Die Zu-



Schema 3. Diastereoselektive *ortho*-Lithiierung ( $\geq 98\%$  *de*) von (*R*)-**1b**. a: LDA, THF, -78°C. b: RCl.

gabe von Trimethylsilyl- oder Tributylstannylchlorid lieferte **2a** bzw. **2b** in hohen Ausbeuten und mit hohen Diastereomerenüberschüssen ( $\geq 98\%$  *de*)<sup>[10]</sup>. Wir schlagen für die Ferrocenyleinheit in **2a** und **2b** eine (*S*)-Konfiguration vor. Aus der Annahme einer Vorzugskonformation von **1b**, in der die *p*-Tolylgruppe zum Eisenatom *anti*-ständig ist (analog zur Vorzugskonformation von **11**, vgl. Abb. 1), folgt die gefundene Diastereoselektivität aufgrund des *ortho*-dirigierenden Effekts der Sulfinylgruppe im Lithiierungsschritt.

Gegenwärtig untersuchen wir die katalytischen Eigenschaften von Metallkomplexen mit dem Diphosphan **10** als Ligand. Darüber hinaus versuchen wir, die Sulfoxideinheit durch andere Gruppen zu ersetzen oder sie zu entfernen, um eine allgemeine Methode zur Synthese enantiomerenreiner planar-chiraler Ferrocene zu begründen (Schema 1)<sup>[12, 13, 18]</sup>.

## Experimentelles

**11**: Zu einer Lösung von (*S*)-**1a** (290 mg, 1 mmol) in wasserfreiem THF (10 mL) wurde bei 0°C *n*BuLi (0.7 mL einer 1.6 M Lösung, 1.1 mmol) tropfenweise unter Argon gegeben. Die dunkle Lösung wurde 15 min bei 0°C und 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurden bei 0°C 120 µL Iodmethan (2 mmol) zugespritzt. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde Wasser zugegeben und die Reaktionsmischung mit Diethylether ausgeschüttelt. Reines **11** (270 mg, 80%) wurde als orangefarbener Feststoff durch Flash-Chromatographie an Kieselgel erhalten (Cyclohexan/EtOAc 1/1). Es wurde aus Cyclohexan umkristallisiert ( $[\alpha]_D = +274$  ( $c = 1.5$  in  $\text{CHCl}_3$ ),  $\text{Fp} = 104\text{--}106^\circ\text{C}$ ).

**2a**: (*R*)-**1b** (87% *ee*) ( $[\alpha]_D = -257$  ( $c = 0.46$  in  $\text{CHCl}_3$ )) wurde in 75% Ausbeute nach Lit. [5] hergestellt, jedoch mit einer geringeren Menge Ferrocenyllithium (1.0 Äquivalent) und bei -35°C, um die in-situ-Racemisierung von **1b** auszuschließen (P. Diter, unveröffentlichte Ergebnisse). (*R*)-**1b** wurde aus Hexan/Cyclohexan (3/1) bis zur Konstanz des spezifischen Drehwerts ( $[\alpha]_D = -295$  ( $c = 0.3$  in  $\text{CHCl}_3$ )) umkristallisiert. Zu einer Lösung von so gereinigtem (*R*)-**1b** (648 mg, 2 mmol) in wasserfreiem THF (15 mL) wurde LDA (1.2 mL einer 2 M Lösung, 2.4 mmol) tropfenweise bei -78°C unter Argon gegeben; dabei bildete sich ein hellbrauner Niederschlag. Nach 15 min Rühren bei dieser Temperatur wurde die entstandene Suspension mit  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  (380 µL, 3 mmol) versetzt. Nach 10 min Rühren bei -78°C und Erwärmen auf Raumtemperatur innerhalb einer Stunde wurde die Reaktionsmischung mit 2 N Natronlauge hydrolysiert und mit Diethylether extrahiert. Nach Flash-Chromatographie an Kieselgel (Cyclohexan/Diethylether 7/3) wurde das Sulfoxid **2a** als hellorangefarbener Feststoff isoliert (680 mg, 86%), ( $[\alpha]_D = +333$  ( $c = 0.88$  in  $\text{CHCl}_3$ )). Der Enan-

tiomerenüberschuß von **1b** und **2a** ( $\geq 99\%$ ) wurde durch HPL-Chromatographie an einer chiralen Säule (OD-H, Daicel Co.) bestimmt.

Eingegangen am 1. September 1992 [Z 5549]

- [1] D. Marquarding, H. Klusacek, G. Gokel, P. Hoffmann, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 5389.
- [2] a) T. Hayashi, M. Kumada, *Acc. Chem. Res.* **1982**, *15*, 395; T. Hayashi, T. Mise, M. Fukushima, M. Kagotani, N. Nagashima, Y. Hamada, A. Matsumoto, S. Kawakami, M. Konishi, K. Yamamoto, M. Kumada, *Bull. Soc. Chim. Jpn.* **1980**, *53*, 1138; b) M. Sawamura, H. Hamashima, Y. Ito, *Tetrahedron Asymmetry* **1991**, *2*, 593; c) D. M. David, L. A. P. Kane-Maguire, S. G. Pyne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 888.
- [3] F. Rebière, O. Samuel, L. Ricard, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5991.
- [4] Das Sulfit **5** wird in zwei Stufen aus Ethyl-(*S*)-lactat erhalten [3, 5] oder ist von der Fa. Aldrich zu beziehen.
- [5] F. Rebière, O. Samuel, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 3121.
- [6] M. Deshmukh, E. Duñach, S. Jugé, H. B. Kagan, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3467; Erratum *ibid.* **1985**, *26*, 402.
- [7] S. H. Zhao, O. Samuel, H. B. Kagan, *Org. Synth.* **1989**, *68*, 49, zit. Lit.
- [8] Kristalle der Verbindung **11** ( $\text{C}_{15}\text{H}_{10}\text{FeOS}$ ) wurden aus einer Cyclohexanlösung bei Raumtemperatur gezüchtet. Die Daten wurden bei  $23 \pm 1^\circ\text{C}$  auf einem Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer erhalten. Die Kristallstruktur wurde mit dem SDP-Paket von Enraf Nonius gelöst und verfeinert. Raumgruppe  $P2_12_12_1$ ;  $a = 10.049(1)$ ,  $b = 11.362(1)$ ,  $c = 13.298(1)$  Å,  $V = 1518.30(39)$  Å<sup>3</sup>;  $Z = 4$ ;  $\rho_{\text{ber.}} = 1.332$  g cm<sup>-3</sup>;  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å), Graphitmonochromator;  $\mu = 11.1$  cm<sup>-1</sup>;  $F(000) = 640$ ; 2502 unabhängige Reflexe mit  $2^\circ < 2\theta < 60^\circ$ ; davon 1315 ( $R^2 > 3.0\sigma(F^2)$ ) als beobachtet eingestuft und für die Lösung und Verfeinerung herangezogen; Lösung für die Eisen-, Schwefel-, Me- und Cp-Kohlenstoffatome mit Direkten Methoden. Die Wasserstoffatome wurden als feste Beiträge in die letzten Verfeinerungen mit der Methode der kleinsten Quadrate einbezogen, während für alle anderen Atome anisotrope Temperaturfaktoren verwendet wurden. Ein Nicht-Poisson-Gewichtungsschema wurde mit einem  $p$ -Faktor von 0.08 angewendet.  $R = 0.049$ ,  $R_w = 0.078$ ,  $\text{GOF} = 1.62$ . Die Analyse bestätigt die (*S*)-Konfiguration am Schwefelatom (Gütefaktoren für die enantiomere Struktur:  $R = 0.054$ ,  $R_w = 0.085$ ,  $\text{GOF} = 1.755$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12, Union Road, GB-Cambridge CB21EZ, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [9] Zur Nomenklatur von planarer Chiralität vgl. K. Schlögl, *Top. Stereochem.* **1967**, *1*, 39.
- [10] <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch anhand der *p*-Tolyl-Me-Gruppe bestimmt; zum Vergleich wurde das Epimer von **2a** durch die in Lit. [11] beschriebene Methode zur Inversion der Konfiguration am Schwefelatom von Sulfoxiden hergestellt.
- [11] C. R. Johnson, D. McCants, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 5404.
- [12] Die Oxidation von **11** zum Sulfoxid führt z.B. zur Aktivierung der zweiten *ortho*-Position für Deprotonierung und Stannylierung. Auf diese Weise wurde beispielsweise *tert*-Butyl[1-methyl-5-(tributylstannyl)ferrocenyl]-sulfon **3a** hergestellt (Schema 2; D. Guillaenex, O. Riant, H. B. Kagan, unveröffentlichte Ergebnisse). Die Desulfonylierung [13] sollte dann enantiomerenreines (*S*)-**4** ( $R^1 = \text{Me}$ ,  $R^2 = \text{Bu}_3\text{Sn}$ ) liefern.
- [13] Die reduktive Spaltung zum Ersatz von Wasserstoffatomen durch Sulfinyl- oder Sulfonylgruppen ist ein sehr bekanntes Verfahren. Einige Beispiele findet man in Lit. [14, 15]. Weniger verbreitet, wenngleich möglich, ist es, Vinyl- oder Arylsulfoxide zu Substitutionsprodukten umzusetzen. Dies gelingt insbesondere, wenn die Reaktion durch einen Übergangsmetallkomplex katalysiert wird [16, 17].
- [14] M. Hudlicky, *Reductions in Organic Chemistry*, Ellis Horwood/Wiley, Chichester, **1984**, S. 88, zit. Lit.
- [15] T. Y. Luh, Z. J. Ni, *Synthesis* **1990**, 89, zit. Lit.
- [16] J. L. Fabre, M. Julia, J. N. Verpeaux, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2469.
- [17] N. Furukawa, T. Shibutani, K. Matsumura, H. Fujihara, S. Oae, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 3899.
- [18] Eine verwandte diastereoselektive *ortho*-Lithiierung von Arenchromkomplexen wurde unlängst beschrieben [19, 20].
- [19] Y. Kondo, J. R. Green, J. Ho, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 7199.
- [20] J. Aubé, J. A. Heppert, M. L. Milligan, M. J. Smith, P. Zenk, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 3563.