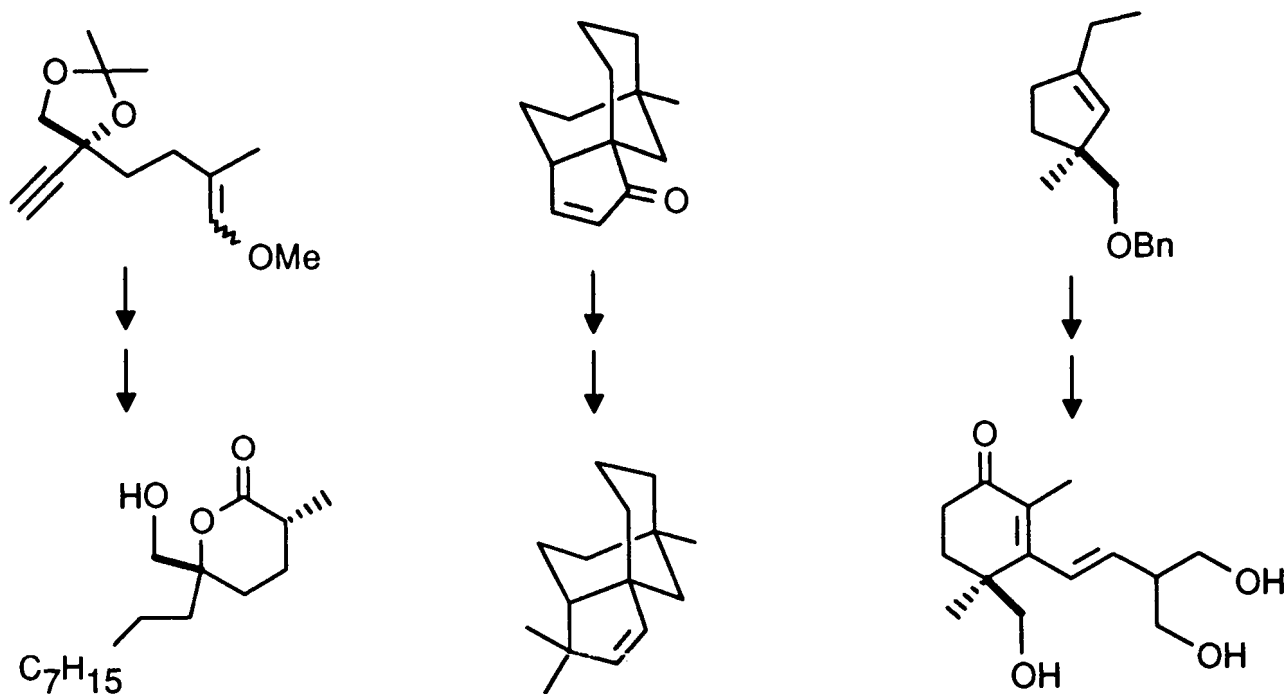


Über Alkenylidene verläuft die selektive Bildung von Alkinen aus Aldehyden (oben links) und von Cyclopentenonen aus Ketonen (oben rechts). Beide Reaktionen werden zunehmend in der Naturstoffsynthese genutzt, wie die Paare von Zwischenprodukten und Zielmolekülen unten belegen.



Alkenylidene in der organischen Synthese

Wolfgang Kirmse*

Alkenylidene $R_2C=C:$ (= Alkyliden-carbene) zeigen regio- und stereoselektive intramolekulare C-H-Einschiebungsreaktionen, die sich hervorragend zur Synthese von Cyclopenten eignen. Mit $R = H$ und $R = Aryl$ erfolgen 1,2-Verschiebungen, die zur Synthese von

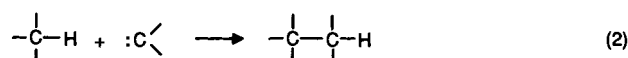
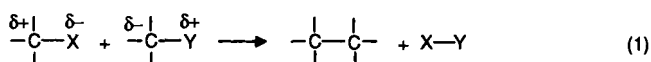
Alkinen nützlich sind. Man erzeugt Alkenylidene aus Carbonylverbindungen durch Diazomethylenierung, aus Vinylhalogeniden durch 1,1-Eliminierung, aus Alkynyliodoniumsalzen durch Addition von Nucleophilen und aus Alkinen durch Retro-1,2-Verschiebungen. Spe-

zielle Anwendungen dieser Methoden, besonders zur Naturstoffsynthese, werden diskutiert.

Stichworte: Carbene · Carbenoide · Ringschlußreaktionen · Synthesemethoden · Umlagerungen

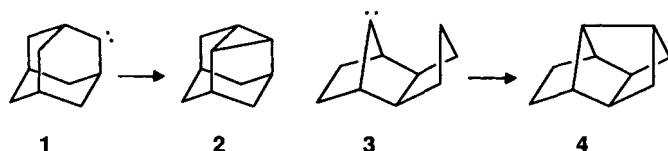
1. Einleitung

Die Erzeugung von C-C-Bindungen ist grundlegend für den Aufbau organischer Moleküle. Viele C-C-Verknüpfungen verlaufen polar – zwischen einem nucleophilen und einem elektrophilen Kohlenstoffatom [Gl. (1)]. Zu diesem Zweck müssen beide Kohlenstoffatome funktionalisiert sein, z. B. $X = \text{Halogen}$, $Y = \text{Metall}$. Die Einschiebung von Carbenen in C-H-Bindungen [Gl. (2)] erscheint ökonomischer, da nur die Funktionalisie-



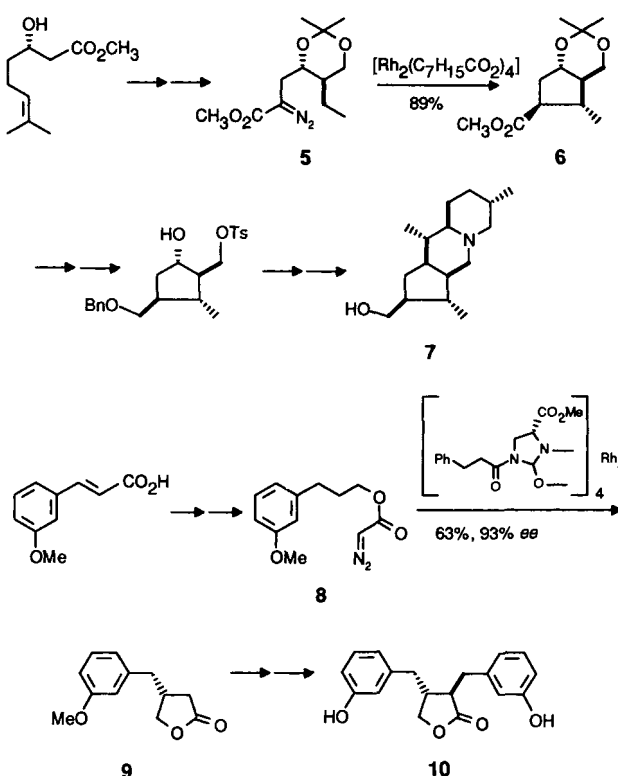
rung eines Kohlenstoffatoms zur Carben-Vorstufe erforderlich ist. Der Anwendung von Reaktion (2) in der Synthese, besonders zu Ringschlußreaktionen, steht jedoch die geringe Selektivität vieler Carbene entgegen.^[1] Einfache Alkylcarbene unterscheiden nur wenig zwischen räumlich benachbarten C-H-Bindungen. Einheitliche Produkte und akzeptable Ausbeuten erhält man nur mit starren Molekülgerüsten, wie die Synthesen der Tetracyclodecane **2** und **4** aus **1** (65 %)^[2, 3] bzw. **3** (55 %)^[2, 4] beispielhaft zeigen.

Zur Lösung des Selektivitätsproblems wurden mehrere Ansätze verfolgt. Am weitesten fortgeschritten ist die Metall-kata-



[*] Prof. Dr. W. Kirmse
Fakultät für Chemie der Universität
Universitätsstraße 150, D-44780 Bochum
Telefax: Int. + 234/7094-109
E-mail: kirmse@xenon.orch.ruhr-uni-bochum.de

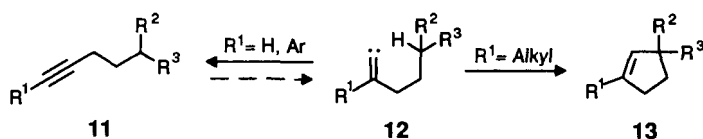
lysierte Zersetzung von Diazocarbonylverbindungen, meist mit Rhodiumkomplexen des Typs $[\text{Rh}_2\text{L}_4]$.^[5, 6] Eine sorgfältige Wahl der Liganden L ermöglicht regio- und diastereoselektive Umsetzungen; mit chiralen Liganden L^* ist asymmetrische Induktion möglich. Anwendungsbeispiele sind hochselektive Synthesen des Dendrobatid-Alkaloids 251F **7**^[6d] und des Lignans (+)-Enterolacton **10**,^[6g] bei denen die Ringschlußreaktionen **5** → **6** (Diastereoselektivitätskontrolle) bzw. **8** → **9** (asymmetrische Induktion) Schlüsselschritte sind (Schema 1).



Schema 1. Beispiele für Metall-katalysierte Zersetzungen von Diazocarbonylverbindungen als Weg zu selektiven Reaktionen des Typs (2).

2. Alkenylidene

Ein alternativer Ansatz zur selektiven intramolekularen Einschlebung in C-H-Bindungen nutzt Alkenylidene **12**.^[7] Die Regioselektivität bei deren Cyclisierung ist hervorragend: Unabhängig vom Substitutionsmuster erhält man stets Fünfringe **13**,^[8–11] und die Konfiguration an chiralen Zentren ($R^2 \neq R^3$) bleibt erhalten (Schema 2).^[12] Die Anwendungsbreite der Ring-

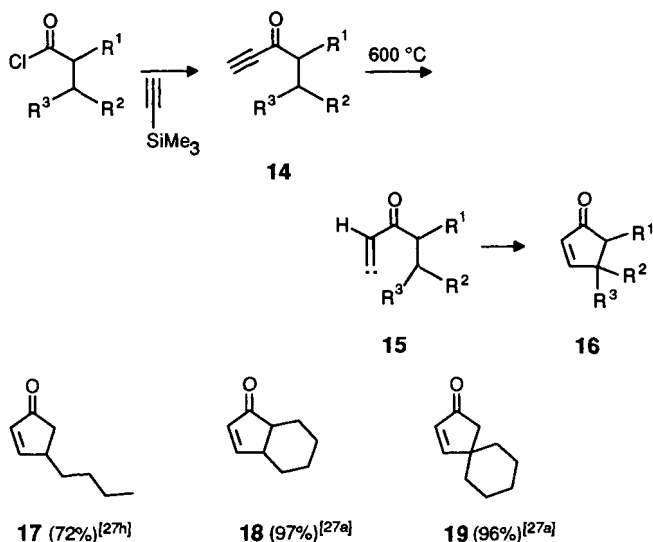


Schema 2. Reaktionen von Alkenylidenen.

schlußreaktion wird jedoch etwas eingeschränkt durch die Tendenz von Alkenylidenen zur 1,2-Verschiebung unter Bildung von Alkinen **11**. Die 1,2-Verschiebung dominiert mit $R^1 = H$,^[13,14] Aryl^[14–16] und Halogen;^[17] Wasserstoff wandert leichter als Phenyl.^[18–20] Diese Reaktion ist nützlich zur Homologisierung von Aldehyden, $RCH=O \rightarrow RCH=CH-C\equiv CH$, und zur Synthese von Diarylacetylenen. Mit $R^1 = Alkyl$ entstehen erst oberhalb 200 °C Alkine als Nebenprodukte;^[9] auch RO -^[11,21,22] und R_2N -Gruppen^[23] zeigen eine sehr geringe Umlagerungsneigung.

2.1. Alkenylidene durch Retro-1,2-Verschiebung

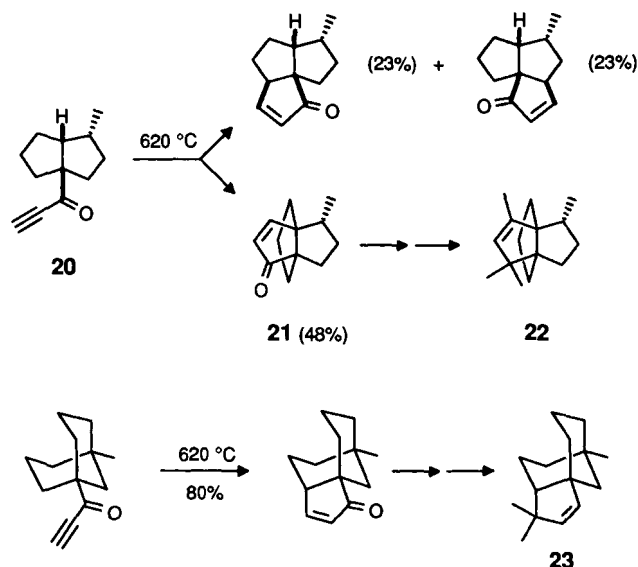
Bei hohen Temperaturen ist die 1,2-Verschiebung (**12** → **11**) umkehrbar, so daß Alkenylidene aus Alkinen,^[18,24,25] teilweise auch aus Cyclopropanen,^[26] erzeugt werden können. Besonders glatt verläuft die Retro-1,2-Verschiebung bei Alkinonen **14**, die aus Säurechloriden und Ethynyltrimethylsilan leicht zugänglich sind (Schema 3). Die Umwandlung von **14** in Cyclopentenone **16** durch Blitzpyrolyse kann als erste präparative Anwendung der Alkenyliden-Einschiebung gelten.^[27] Die Verbindungen **17**–



Schema 3. Synthesen mit Alkenylidenen, die aus Alkinen erhalten wurden.

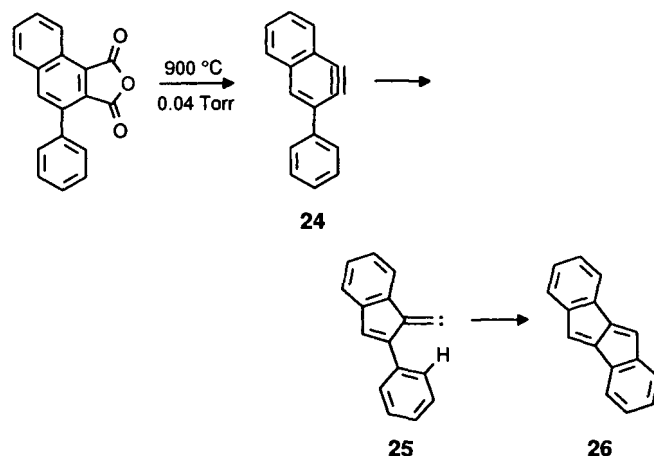
19 illustrieren die zugänglichen Verbindungstypen und die erreichbaren Ausbeuten.

Wegen der für die 1,2-H-Verschiebung **14** → **15** nötigen hohen Reaktionstemperatur unterscheiden die intermediär auftretenden Alkenylidene **15** nur mäßig zwischen verschiedenartigen C-H-Bindungen.^[27c] So cyclisierte bei einer Synthese des (\pm)-Modhephens **22**^[27b] das Alkinon **20** zwar in exzellenter Ausbeute, gab aber nur zur Hälfte das gewünschte Zwischenprodukt **21** (Schema 4). Ähnliche Probleme traten auf dem Weg zu (\pm)- $\Delta^{9(12)}$ -Capnellen^[27d] auf, während die strukturellen Bedingungen bei Synthesen von (\pm)-Alben,^[27e] Ptychanolid-Isomeren,^[27f] (\pm)-Cloven **23** (Schema 4)^[27g] und (\pm)-Isocomen^[27i] wesentlich selektivere Ringschlußreaktionen der intermediären Alkenylidene ermöglichten.



Schema 4. Naturstoffsynthesen durch Alkenylideninsertion ausgehend von Alkinen.

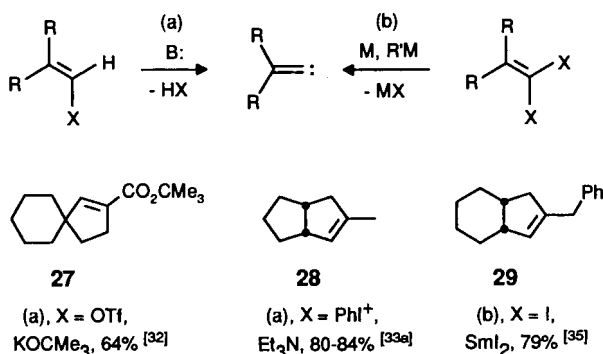
Durch Vakuum-Blitzpyrolyse erzeugte Arine **24** (Schema 5) lagern durch Retro-1,2-Verschiebung in Alkenylidene **25** um, die in Ar-H-Bindungen einschleiben.^[28] Polycyclische Arene wie Benzo[*a*]pentalen (60%)^[28c] und Dibenzo[*a,c*]pentalen **26** (95%)^[28a] sind auf diesem Weg einfach zugänglich.



Schema 5. Arin als Alkenyliden-Vorstufe.

2.2. Alkenylidene durch α -Eliminierung

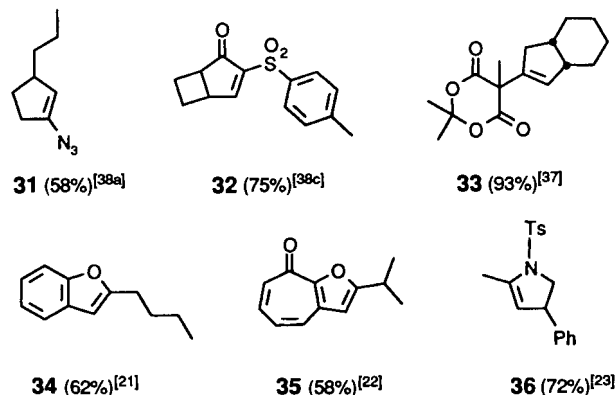
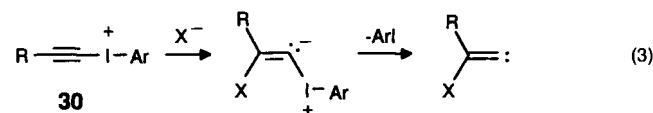
Der Halogen-Metall-Austausch an 1,1-Dihalogenalkanen (Schema 6) verläuft über Carbenoide $R_2C=C(M)X$,^[29] die bei



Schema 6. Alternative Wege zu Alkenylidenen und damit erhaltene Verbindungen.

tiefer Temperatur stabil sind; es wurde sogar eines röntgenographisch charakterisiert.^[30] Bei höherer Temperatur werden die Reaktionen der Alkenylidene gemäß Schema 2 beobachtet. Zur baseninduzierten Eliminierung von HX (Schema 6) setzte man Vinylhalogenide,^[8, 9, 31] Enoltriflate^[14, 32] und Vinylodoniumsalze^[17, 33] ein. Dabei wurde die intramolekulare Einschlebung von Alkenylidenen in C-H-Bindungen schon früh erkannt,^[8, 9, 31] doch führten Nebenreaktionen in der Regel zu mäßigen Ausbeuten. In neuerer Zeit erzielte man deutliche Verbesserungen, besonders durch Umsetzung von Vinylchloriden mit $MN(SiMe_3)_2$ ($M = Na, K$)^[34] oder von 1,1-Dihalogenalkanen mit SmI_2 .^[35] Die Verbindungen **27–29** sind typische Ergebnisse von α -Eliminierungen; Anwendungen in der Naturstoffsynthese werden in Abschnitt 2.4 besprochen.

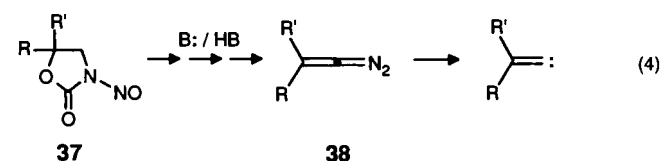
Die Addition von Nucleophilen an Alkenyliodoniumsalze **30**^[36] führt primär zu Yliden, die in protischen Medien zu Alkenyliodoniumsalzen abgefangen werden. Unter aprotischen Bedingungen entstehen durch Abspaltung von Aryliodid Alkenylidene [Gl. (3)]. Dieses elegante Verfahren^[21–23, 37, 38] erzeugt



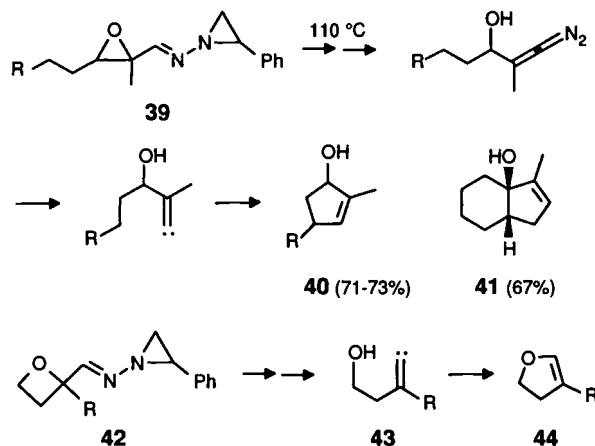
Alkenylidene mit funktionellen Gruppen X, die anders schwer einzuführen sind. Als Nucleophile dienten neben Azid (\rightarrow **31**),^[38a] *p*-Toluolsulfonat (\rightarrow **32**)^[38c, d] und Rhodanid^[38e] die Anionen von 1,3-Dicarbonylverbindungen (\rightarrow **33**),^[37, 38d] Phenolen (\rightarrow **34**),^[21] Tropolon (\rightarrow **35**)^[22] und Säureamiden (\rightarrow **36**).^[23] Die Verbindungen **31–36** geben einen Eindruck von der Vielseitigkeit und Effizienz der Methode, die auch einen Zugang zu polycyclischen Alkaloid-Gerüsten eröffnete.^[23b]

2.3. Alkenylidene aus 1-Diazoalkenen

In diesem Abschnitt werden Reaktionen besprochen, denen die spontane Stickstoff-Abspaltung aus 1-Diazoalkenen gemeinsam ist.^[39] Die instabilen Diazoalkene werden jedoch auf sehr unterschiedliche Art erhalten. Eine Möglichkeit ist die alkalische Spaltung von *N*-Nitrosoamiden.^[40] Bei entsprechender Umsetzung von 3-Nitroso-1,3-oxazolidin-2-onen **37** führt Abspaltung von H_2O und CO_2 zu **38** [Gl. (4)].^[41] Derart erzeugte Alkenylidene werden jedoch in der Regel vom protischen (Co)Solvans abgefangen oder geben durch 1,2-Verschiebung Alkine ($R = H, Ar$).^[42]



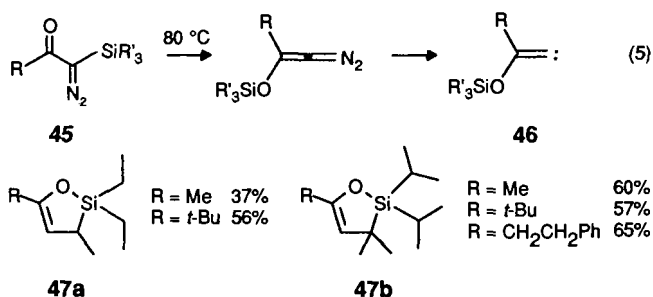
Die Aziridinylimine **39** zerfallen in siedendem Toluol in enger Analogie zur Eschenmoser-Fragmentierung (Schema 7):^[43] Eliminierung von Styrol erzeugt die Diazogruppe, C-C-Doppelbindung und Hydroxy-Funktion entstehen durch Öffnung



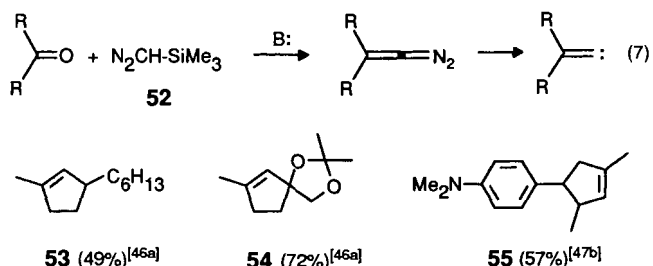
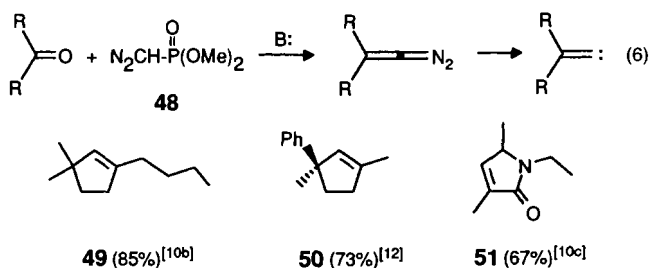
Schema 7. Aziridinylimine als Alkenyliden-Vorstufen.

des Oxiran-Rings. Stickstoff-Abspaltung und intramolekulare Einschlebung des Alkenylidens in eine C-H-Bindung führt dann zu Cyclopent-2-en-1-olen wie **40** oder Bicyclen mit Cyclopentenol-Teilstruktur (z. B. **41**).^[44] Analog verläuft die Ringöffnung der Oxetan-Derivate **42**, doch erhält man aus den „verlängerten“ Alkenylidenen **43** durch O-H-Einschiebung Dihydrofurane **44**.^[45]

Erwärmen der α -Diazo- α -trialkylsilylketone **45** bewirkt eine Silylwanderung vom Kohlenstoff zum Sauerstoff [Gl. (5)]. Auf diesem Weg entstehen Alkenylidene **46** mit Trialkylsilyloxy-Substituenten, deren intramolekulare Einschleibsreaktion 2,3-Dihydro-1,2-oxasilole **47** ergibt.^[11]



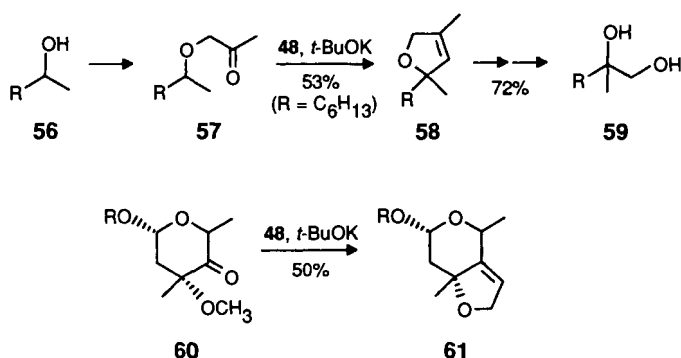
Allgemeiner anwendbar zur Erzeugung von Diazoalkenen sind Varianten der Horner-Emmons-Reaktion [Gl. (6)]^[9, 10, 12, 15] und der Peterson-Olefinierung [Gl. (7)].^[15, 46, 47] Hierbei wer-



den Carbanionen aus Diazomethanphosphonsäuredimethylester **48**^[48] bzw. Trimethylsilyldiazomethan **52**^[49] mit Carboxylverbindungen umgesetzt. Im Gegensatz zu **48** ist **52** käuflich. Möglicherweise läßt sich **48** durch den leichter zugänglichen 1-Diazo-2-oxopropylphosphonsäuredimethylester ersetzen.^[48d] Die Verbindungen **49**–**51** und **53**–**55** sind typische Produkte der Reaktionen (6) bzw. (7). Nur selten wurde die gleiche Verbindung nach beiden Methoden hergestellt: Nach Gleichung (6) erhielt man **54** in 68%, nach Gleichung (7) in 72% Ausbeute.

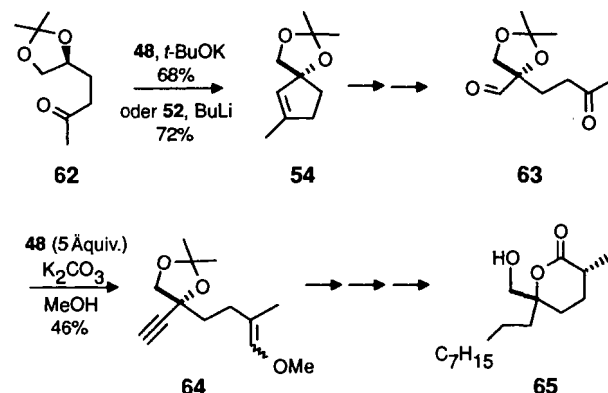
2.4. Anwendung in vielstufigen Synthesen

Reaktion (6) wurde genutzt, um sekundäre Alkohole **56** über die Zwischenstufen **57** und **58** in tertiäre Dirole **59** umzuwandeln.^[50] Im Schlüsselschritt der Umwandlung **60** → **61** analog



verlief die Modifizierung der natürlichen Zucker von Makrolid-Antibiotika.^[51] Ferner wurden mit Hilfe von **48** Aldehyde im Sinne der Umwandlung **12** → **11** zu Alkinen homologisiert, z. B. im Zuge komplexer Synthesen von 14,15-Didehydroforskolin,^[52] FK-506^[53] und Analoga,^[54] (–)-Discodermolide,^[55] Edulindiol,^[56] Calicheamicin-Analoga,^[57] Esperamicinon,^[58] Octalactin A,^[59] Tetronomycin^[60] und (–)-Haliclonadiamin.^[61]

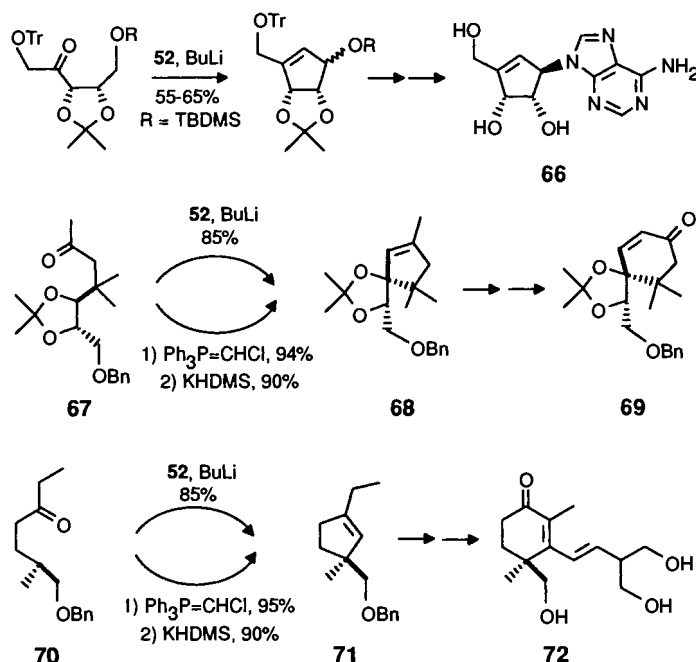
Drei verschiedene Alkenyliden-Reaktionen wurden bei einer Synthese von (–)-Malyngolid **65** verwendet: Dem bereits erwähnten Ringschluß **62** → **54** folgte später die Umsetzung des Ketoaldehyds **63** mit **48** im Überschuß in Methanol zu **64**. Dabei wird aus der Formylgruppe ein Alkin (1,2-H-Verschiebung des Alkenylidens) und aus der Ketogruppe ein Vinylether (Einschiebung des Alkenylidens in die O-H-Bindung des Methanols).^[46b] Das Alkin dient zur Anknüpfung des Alkylrests, während aus dem Vinylether die Carboxygruppe von **65** hervorgeht.



Reaktion (7) wurde zu Synthesen von (–)-Neplanocin A **66**,^[46c] dem Taxol-Ring-A-Baustein **69**^[34] und (+)-Cassioid **72**^[34b] verwendet (Schema 8). Die Cyclisierungen **67** → **68** und **70** → **71** wurden auch durch α -Eliminierung aus Vinylchloriden nach Schema 6a bewirkt. Obwohl hierzu die Vinylchloride durch Wittig-Reaktion hergestellt werden müssen, ergab das zweistufige Verfahren nahezu gleiche Ausbeuten wie die Eintopf-Reaktion mit **52**.

3. Zusammenfassung und Ausblick

Alkenylidene bieten dem synthetisch orientierten Organiker faszinierende Möglichkeiten. Zur Erzeugung von Alkenylidenen gibt es heute effiziente und vielseitige Methoden, von denen



Scheme 8. Naturstoffsynthesen, bei denen Reaktionen vom Typ (7) genutzt wurden.

der formale O/C-Austausch an Carbonylverbindungen, $R_2C=O \rightarrow R_2C=C:$, besonders attraktiv ist. Aldehyde lassen sich über Alkenylidene zu Alkinen homologisieren ($RCHO \rightarrow RC\equiv CH$). Geht man von Ketonen aus, führt intramolekulare Einschlebung der Alkenylidene in C-H-Bindungen zu Cyclopenten. Beide Umwandlungen sind anders schwer zu erreichen. Ein Vorzug der Alkenyliden-Cyclisierung ist ihre strenge Regioselektivität. Tertiäre Chiralitätszentren werden unter Konfigurationserhaltung in quartäre umgewandelt. Präparative Anwendungen von Alkenylidenen werden an Zahl und Schwierigkeitsgrad weiter zunehmen. Eine bessere Steuerung der Diastereoselektivität und, wenn möglich, asymmetrische Induktion durch chirale Hilfsstoffe sind wichtige Themen für die künftige Entwicklung.

Eingegangen am 16. Januar 1997 [A200]

- [1] Übersichten: a) „Carbene(oide), Carbene“: *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. E19b, 1989; b) C. Wentrup, *Reactive Molecules*, Wiley, New York, 1984, Kap. 4; c) *Carbenes, Vol. I/II* (Hrsg.: R. A. Moss, M. Jones, Jr.), Wiley, New York, 1973/1975; d) W. Kirmse, *Carbene Chemistry*, 2. Aufl., Academic Press, New York, 1971.
- [2] Zur Erzeugung der Carbene 1 und 3 wurden die Li-Salze der entsprechenden Tosylhydrazone pyrolysiert.
- [3] A. C. Udding, J. Strating, H. Wynberg, J. L. M. A. Schlattmann, *Chem. Commun.* 1966, 657–658.
- [4] J. R. Neff, J. E. Nordlander, *J. Org. Chem.* 1976, 41, 2590–2596.
- [5] Übersichten: a) D. F. Taber, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 4th ed. 1952–, Bd. E21a, 1995, S. 1127–1148; b) A. Padwa, D. J. Austin, *Angew. Chem.* 1994, 106, 1881–1899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1994, 33, 1797–1814; c) M. A. McKervy, T. Ye, *Chem. Rev.* 1994, 94, 1091–1160; d) M. P. Doyle, *Adv. Chem. Ser.* 1992, 230, 443–461; e) D. F. Taber in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, G. Pattenden), Pergamon, Oxford, 1991, S. 1045–1062.
- [6] Neuere Arbeiten: a) E. Lee, I. Choi, S. Y. Song, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1995, 321–322; b) D. F. Taber, Y. Song, *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 2587–2590; c) M. P. Doyle, A. B. Dyatkin, *J. Org. Chem.* 1995, 60, 3035–3038; d) D. F. Taber, K. K. You, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 5757–5762; e) M. P. Doyle, Q.-L. Zhou, C. E. Raab, G. H. P. Roos, *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 4745–4748; f) M. P. Doyle, Q.-L. Zhou, A. B. Dyatkin, D. A. Ruppert, *ibid.*

- 1995, 36, 7579–7582; g) M. P. Doyle, M. N. Protopopova, Q.-L. Zhou, J. W. Bode, S. H. Simonsen, V. Lynch, *J. Org. Chem.* 1995, 60, 6654–6655; J. W. Bode, M. P. Doyle, M. N. Protopopova, Q.-L. Zhou, *ibid.* 1996, 61, 9146–9155; h) D. F. Taber, K. K. You, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 547–556; i) M. P. Doyle, A. V. Kalinin, *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 1371–1374; k) C. F. Garcia, M. A. McKervy, T. Ye, *Chem. Commun.* 1996, 1465–1466; l) D. F. Taber, Y. Song, *J. Org. Chem.* 1996, 61, 6706–6712; m) M. P. Doyle, A. V. Kalinin, D. G. Ene, *J. Am. Chem. Soc.* 1996, 118, 8837–8846.
- [7] Übersichten: a) P. J. Stang in Lit. [1a], S. 84–165; b) *Acc. Chem. Res.* 1982, 15, 348–354; c) *Chem. Rev.* 1978, 78, 383–405.
- [8] R. A. Walsh, A. T. Bottini, *J. Org. Chem.* 1970, 35, 1086–1092.
- [9] J. Wolinsky, G. W. Clark, P. C. Thorstenson, *J. Org. Chem.* 1976, 41, 745–750.
- [10] a) J. C. Gilbert, U. Weerasooriya, D. H. Giamalva, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4619–4622; b) J. C. Gilbert, D. H. Giamalva, U. Weerasooriya, *J. Org. Chem.* 1983, 48, 5251–5256; c) J. C. Gilbert, B. K. Blackburn, *Tetrahedron Lett.* 1984, 25, 4067–4070; *J. Org. Chem.* 1986, 51, 3656–3663, 4087–4089.
- [11] R. Brückmann, G. Maas, *Chem. Ber.* 1987, 120, 635–641.
- [12] J. C. Gilbert, D. H. Giamalva, M. E. Baze, *J. Org. Chem.* 1985, 50, 2557–2563.
- [13] J. C. Gilbert, U. Weerasooriya, *J. Org. Chem.* 1979, 44, 4997–4998; *ibid.* 1982, 47, 1837–1845.
- [14] P. J. Stang, M. G. Mangum, D. P. Fox, P. Haak, *J. Am. Chem. Soc.* 1974, 96, 4562–4569.
- [15] E. W. Colvin, B. J. Hamill, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 151–152; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1977, 869–874.
- [16] G. Maas, R. Brückmann, *J. Org. Chem.* 1985, 50, 2801–2802.
- [17] M. Ochiai, K. Uemura, Y. Masaki, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 2528–2529.
- [18] R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, K. J. Harrington, G. L. McMullen, *Aust. J. Chem.* 1974, 27, 2393–2402.
- [19] J. S. Xiang, P. L. Fuchs, *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 5269–5272.
- [20] Auch ab-initio-Rechnungen auf hohem Theorieniveau ergeben eine sehr niedrige Barriere ($2\text{--}3\text{ kcal mol}^{-1}$) für die 1,2-H-Verschiebung: a) M. M. Gallo, T. P. Hamilton, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 8714–8719; b) G. A. Petersson, T. G. Tensfeldt, J. A. Montgomery, Jr., *ibid.* 1992, 114, 6133–6138.
- [21] T. Kitamura, L. Zheng, H. Taniguchi, M. Sakurai, R. Tanaka, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 4055–4058.
- [22] T. Shu, D.-W. Chen, M. Ochiai, *Tetrahedron Lett.* 1996, 37, 5539–5542.
- [23] a) K. S. Feldman, M. M. Bruendl, K. Schildknecht, *J. Org. Chem.* 1995, 60, 7722–7723; b) K. Schildknecht, A. C. Bohnstedt, K. S. Feldman, A. Sambandan, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 7544–7545.
- [24] R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, G. P. Jackman, *Aust. J. Chem.* 1977, 30, 1757–1767; *ibid.* 1978, 31, 579–586.
- [25] B. Ondruschka, G. Zimmermann, M. Remmler, U. Ziegler, F.-D. Kopinke, B. Olk, M. Findeisen, *Chem. Ber.* 1989, 122, 715–720.
- [26] a) R. Walsh, C. Wolf, S. Untied, A. de Meijere, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 421–424; b) H. Hopf, A. Plagens, R. Walsh, *ibid.* 1994, 1467–1468; *Liebigs Ann. Chem.* 1996, 825–835; c) I. R. Likhovoric, D. W. Brown, M. Jones, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 1994, 116, 6175–6178; d) H. Hopf, W. von der Schulenburg, R. Walsh, *Angew. Chem.* 1997, 109, 415–417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1997, 36, 381–383.
- [27] a) M. Karpf, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 1979, 62, 852–865; b) *ibid.* 1981, 64, 1123–1133; c) M. Karpf, J. Huguet, A. S. Dreiding, *ibid.* 1982, 65, 13–25; d) J. Huguet, M. Karpf, A. S. Dreiding, *ibid.* 1982, 65, 2413–2421; e) G. G. G. Manzardo, M. Karpf, A. S. Dreiding, *ibid.* 1983, 66, 627–632; f) J. Huguet, M. Karpf, A. S. Dreiding, *Tetrahedron Lett.* 1983, 24, 4177–4180; g) J. Ackroyd, M. Karpf, A. S. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 1984, 67, 1963–1971; h) *ibid.* 1985, 68, 338–344; i) G. G. G. Manzardo, M. Karpf, A. S. Dreiding, *ibid.* 1986, 69, 659–669.
- [28] a) M. R. Anderson, R. F. C. Brown, K. J. Coulston, F. W. Eastwood, A. Ward, *Aust. J. Chem.* 1990, 43, 1137–1150; b) R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, N. R. Wong, *Tetrahedron Lett.* 1993, 34, 3607–3608; c) R. F. C. Brown, N. Choi, K. J. Coulston, F. W. Eastwood, V. E. Wiersum, L. W. Jenneskens, *ibid.* 1994, 35, 4405–4408; d) R. F. C. Brown, N. Choi, F. W. Eastwood, *Aust. J. Chem.* 1995, 48, 185–198.
- [29] Übersichten: a) W. Kirmse, *Angew. Chem.* 1965, 77, 1–10; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1965, 4, 1–10; b) G. Köbrich, *ibid.* 1967, 79, 15–27 bzw. 1967, 6, 41–53; c) *ibid.* 1972, 84, 557–570 bzw. 1972, 11, 473–485; d) H. Siegel, *Top. Curr. Chem.* 1982, 106, 55–78; siehe auch: e) M. S. Baird, A. G. W. Baxter, A. Hoorfar, I. Jeffries, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1991, 2575–2581.
- [30] G. Boche, M. Marsch, A. Müller, K. Harms, *Angew. Chem.* 1993, 105, 1081–1082; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 1032–1033.
- [31] R. H. Fischer, M. Baumann, G. Köbrich, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1207–1208.
- [32] S. Ohira, K. Yamasaki, H. Nozaki, M. Yamoto, M. Nakayama, *Tetrahedron Lett.* 1995, 36, 8843–8844.
- [33] a) M. Ochiai, Y. Takaoka, Y. Nagao, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 6565–6566; b) M. Ochiai, M. Kunishima, S. Tani, Y. Nagao, *ibid.* 1991, 113, 3135–3142; c) T. Sueda, T. Nagaoka, S. Goto, M. Ochiai, *ibid.* 1996, 118, 10141–10149.
- [34] a) D. F. Taber, A. Sahli, H. Yu, R. P. Meagly, *J. Org. Chem.* 1995, 60, 6571–6573; b) D. F. Taber, R. P. Meagly, D. J. Doren, *ibid.* 1996, 61, 5723–5728.

- [35] a) M. Kunishima, K. Hioki, T. Ohara, S. Tani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 219–220; b) M. Kunishima, K. Hioki, S. Tani, A. Kato, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7253–7254.
- [36] Übersicht: P. J. Stang, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 281–292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 274–284.
- [37] a) M. Ochiai, M. Kunishima, Y. Nagao, K. Fuji, M. Shiro, E. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8281–8283; b) M. Ochiai, T. Ito, Y. Takaoka, Y. Masaki, M. Kunishima, S. Tani, Y. Nagao, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 118–119.
- [38] a) T. Kitamura, P. J. Stang, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 1887–1890; b) R. R. Tykwinski, J. A. Whiteford, P. J. Stang, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1800–1801; c) B. L. Williamson, R. R. Tykwinski, P. J. Stang, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 93–98; d) R. R. Tykwinski, P. J. Stang, N. E. Persky, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 23–26; e) D. R. Fischer, B. L. Williamson, P. J. Stang, *Synlett* **1992**, 535–536.
- [39] Durch α -Eliminierung von HX und durch Dediazonierung erzeugte Alkenylidene unterscheiden sich nicht in ihrer Reaktivität gegenüber π -Bindungen: a) P. J. Stang, M. G. Mangum, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 6478–6481; b) D. P. Fox, J. A. Bjork, P. J. Stang, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3994–4002; c) J. C. Gilbert, D. H. Giamalva, *ibid.* **1992**, 57, 4185–4188; d) M. Ochiai, T. Sueda, K. Uemura, Y. Masaki, *ibid.* **1995**, 60, 2624–2626.
- [40] Übersichten: a) H. Zollinger, *Diazo Chemistry II*, VCH, Weinheim, **1995**; b) M. Regitz, G. Maas, *Diazo Compounds*, Academic Press, London, **1986**; c) *The Chemistry of Diazonium and Diazo groups* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, Chichester, **1978**.
- [41] a) M. S. Newman, W. C. Liang, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 2438–2441; b) A. Hassner, R. H. Reuss, *ibid.* **1974**, 39, 553–560.
- [42] M. S. Newman, S. J. Gromelski, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 3220–3224.
- [43] D. Felix, R. K. Müller, U. Horn, R. Joos, J. Schreiber, A. Eschenmoser, *Helv. Chim. Acta* **1972**, 55, 1276–1319.
- [44] S. Kim, C. M. Cho, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 8405–8408; *ibid.* **1995**, 36, 4845–4848.
- [45] S. Kim, K.-Y. Yoon, C. M. Cho, *Chem. Commun.* **1996**, 909–910.
- [46] a) S. Ohira, K. Okai, T. Moritani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 721–722; b) S. Ohira, M. Moritani, T. Ida, M. Yamato, *ibid.* **1993**, 1299–1300; c) S. Ohira, T. Sawamoto, M. Yamoto, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 1537–1538; d) K. Miwa, T. Aoyama, T. Shioiri, *Synlett* **1994**, 107–108.
- [47] a) D. F. Taber, R. Walter, R. P. Meagley, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 6014–6017; b) D. F. Taber, R. P. Meagley, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 7909–7910.
- [48] a) D. Seyferth, R. M. Marmor, P. H. Hilbert, *J. Org. Chem.* **1971**, 36, 1379–1386; b) S. Ohira, *Synth. Commun.* **1989**, 19, 561–564; c) D. G. Brown, E. J. Velthuisen, J. R. Commerford, R. G. Brisbois, T. R. Hoye, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 2540–2541; d) 1-Diazo-2-oxopropylphosphonsäure-dimethylester: S. Mueller, B. Liepold, G. J. Roth, H. J. Bestmann, *Synlett* **1996**, 521–522.
- [49] T. Shioiri, T. Aoyama, S. Mori, *Org. Synth.* **1990**, 68, 1–7; *Org. Synth. Coll. Vol. VIII*, **1993**, 612–615.
- [50] S. Ohira, I. Noda, T. Mizobata, M. Yamoto, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 3375–3376.
- [51] J. R. Hauske, M. Guadiana, K. Desai, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 5019–5021.
- [52] B. Delpach, R. Lett, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 1521–1524.
- [53] M. Nakatsuka, J. A. Ragan, T. Sammakia, D. B. Smith, D. E. Uehling, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5583–5601.
- [54] R. E. Ireland, T. K. Highsmith, L. D. Gagnas, J. L. Gleason, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5071–5073.
- [55] J. B. Nerenberg, D. T. Hung, P. K. Somers, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 12621–12622.
- [56] T.-S. Kim, J. D. White, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 5535–5536.
- [57] M. F. Semmelhack, J. J. Gallagher, T. Minami, T. Date, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11618–11619.
- [58] D. A. Clark, F. De Riccardis, K. C. Nicolau, *Tetrahedron* **1994**, 50, 11391–11426.
- [59] K. R. Buszek, N. Sato, Y. Jeong, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 5511–5512.
- [60] M. F. Semmelhack, W. R. Epa, A. W.-H. Cheung, Y. Gu, C. Kim, N. Zhang, W. Lew, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7455–7456.
- [61] D. F. Taber, Y. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 22–26.

Die Stellung von Literaturverweisen

Mancher Autor hat schon sich oder uns gefragt, warum wir in der deutschen Ausgabe der *Angewandten Chemie* Hinweise auf Literaturzitate **vor** und in der englischen Ausgabe **hinter** Satzzeichen platzieren. Eine deshalb eingeleitete „Nachforschung“ hat nun ergeben, daß auch in deutschsprachigen Empfehlungen zur Gestaltung wissenschaftlicher Texte der Platzierung hinter dem Satzzeichen der Vorzug gegeben wird.^[1] Aus diesem Grund und um uns und den Autoren das Leben zu erleichtern, werden wir daher ab diesem Jahr auch in der deutschen Ausgabe die Literaturverweise **hinter** die Satzzeichen stellen. Unsere Autoren bitten wir, ab sofort bei eingereichten Manuskripten diese neue Gestaltung bereits zu berücksichtigen.

Vielen Dank

Die Redaktion

[1] *Rechtschreibung der deutschen Sprache und der Fremdwörter* (Duden Band 1), 19. Aufl., Bibliographisches Institut, Mannheim, **1986**, S. 73; H. F. Ebel, C. Bliefert, *Schreiben und Publizieren in den Naturwissenschaften*, 3. Aufl., VCH, Weinheim, **1994**, S. 227, 369.