

„supplementary publication no. CCDC-100343“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemistry.cam.ac.uk).

Eingegangen am 2. Mai,
veränderte Fassung am 30. Juni 1997 [Z10407]

Stichwörter: Fluoreszenzspektroskopie · Kronenverbindungen
· Ladungstransfer · Photochemie · Polycyclen

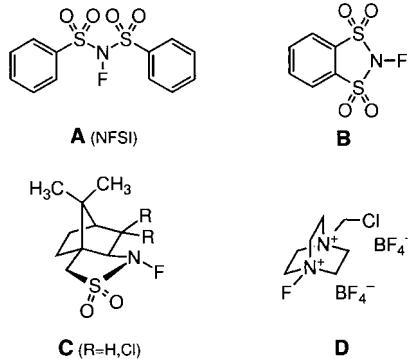
- [1] a) A. C. Benniston, A. Harriman, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1553–1555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1459–1461; b) A. C. Benniston, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, *25*, 427–435.
- [2] M. Seiler, H. Dürr, *Liebigs Ann.* **1995**, *407*–409.
- [3] R. Ballardini, V. Balzani, M. T. Gandolfi, L. Prodi, M. Venturi, D. Philp, H. G. Ricketts, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1362–1364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1301–1304.
- [4] A. C. Benniston, A. Harriman, V. M. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5279–5291.
- [5] a) A. C. Benniston, A. Harriman, D. Philp, J. F. Stoddart, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5298–5299; b) A. C. Benniston, A. Harriman, *ibid.* **1994**, *116*, 11531–11537.
- [6] J. N. Murrell, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *81*, 5037–5043.
- [7] M. Bixon, J. Jortner, J. W. Verhoeven, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7349–7355.
- [8] a) I. R. Gould, J. E. Moser, D. Ege, S. Farid, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1991–1993; b) A. M. Brun, A. Harriman, S. M. Hubig, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 254–257.
- [9] A. C. Benniston, V. Grosshenny, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1956–1957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1884–1885.
- [10] A. C. Benniston, A. Harriman in *NATO ARW Physical Supramolecular Chemistry* (Hrsg.: A. E. Kaifer, L. Echegoyen), im Druck.
- [11] A. M. Brun, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8153–8159.
- [12] P. R. Ashton, S. J. Langford, N. Spencer, J. F. Stoddart, A. J. P. White, D. J. Williams, *Chem. Commun.* **1996**, 1387–1388.
- [13] B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1064–1066.
- [14] S. Khazaeil, A. I. Popov, J. L. Dye, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1832–1833.
- [15] Die Komplexierung höherer Ordnung verursacht eine leichte Krümmung des Plateaus bei den hohen CE10-Anteilen. Dieses Verhalten wird bei den massenspektrometrischen Untersuchungen nicht beobachtet. Die Bildung eines 1:1-Komplexes mit ADIQ·2PF₆ in [D₆]Aceton führt zu Hochfeldverschiebungen von –0.15 ppm für die α -Protonen, –0.13 ppm für die β -Protonen und –0.022 ppm für die δ -Protonen. Die Bildung eines 1:2-Komplexes verursacht weitere Hochfeldverschiebungen von –0.083 (α), –0.070 (β) und –0.012 (δ). Beide Komplexe wurden auch FAB-massenspektrometrisch in Acetonitril beobachtet.
- [16] Diese Energielücken, näherungsweise aus den Absorptionsmaxima des tiefstliegenden π,π^* -Übergangs des Acceptors und des CT-Übergangs bestimmt, betragen 1.6 eV für MV·2PF₆, 0.15 eV für DAP·2PF₆ und –0.3 eV für ADIQ·2PF₆. Im letzten Fall liegt also der CT-Übergang energetisch höher als der tiefstliegende π,π^* -Übergang.
- [17] P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraszkiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193–218.

Regio- und enantioselektive Synthese von α -Fluorketonen via elektrophile Fluorierung von α -Silylketonenolaten mit *N*-Fluor-*N,N*-bis(phenylsulfonyl)amin**

Dieter Enders,* Marcus Potthoff, Gerhard Raabe und Jan Runsink

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

In den letzten zwanzig Jahren ist das wissenschaftliche und wirtschaftliche Interesse an fluororganischen Verbindungen wegen ihrer rasch zunehmenden praktischen Anwendung im Pflanzenschutz, in der Medizin und in anderen Bereichen enorm gestiegen.^[1, 2] Die Entwicklung moderner Synthesemethoden zur elektrophilen Fluorierung unter Substitution oder Addition mit NF-Reagentien hat diesen Fortschritt unterstützt.^[3] Zahlreiche sicher und einfach handhabbare NF-Fluorierungsmittel stehen heute zur Verfügung.^[3] Sie sind eine selektive Quelle für elektrophiles Fluor, die sehr variabel eingesetzt werden kann. Hierbei kommen *N*-Fluorsulfonamide (**A**, **B**), *N*-Fluorsultame (**C**) und Ammoniumsalze wie **D** zum Einsatz. Über die Verwendung von *N*-Fluorbenzol-1,2-sulfonimid **B** zur Synthese fluorierter Ketone,



Aldehyde und Ester berichteten Davis et al.,^[4] während Differding et al.^[5] die Entwicklung und vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von *N*-Fluor-*N,N*-bis(phenylsulfonyl)amin (**A**, NFSI) beschrieben, das in dieser Arbeit zur elektrophilen Fluorierung verwendet wurde.

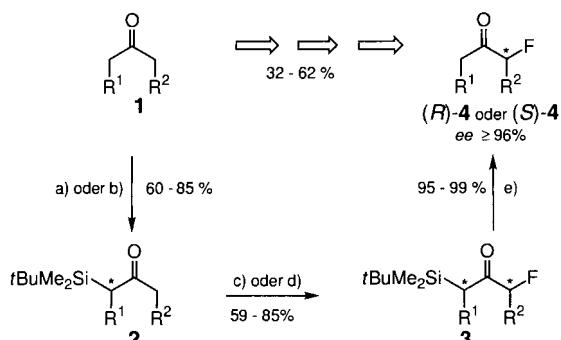
Enantioselektive Synthesen von α -Fluorketonen sind bisher nur selten beschrieben worden. Über die erste enantioselektive Synthese von α -Fluorcarbonylverbindungen unter Verwendung von Camphersultamen **C** ($R = H$, ee ≤ 10–70%) berichteten Differding et al.,^[5] während Davis et al.^[4] die Fluorierung von Carbonylverbindungen mit Camphersultamen **C** ($R = Cl$, ee = 10–75% und $R = H$, ee = 25–70%) beschrieben. Die Enantiomerenüberschüsse erreichten jedoch keine praktikablen Werte. Kürzlich publizierte Kabat^[6] eine enantioselektive Synthese von α -Fluorketonen durch nucleophile Fluorierung von Allenoxiden, die durch Sharpless-Epoxidierung synthetisiert

[*] Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. M. Potthoff, Dr. G. Raabe, Dr. J. Runsink
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-52074 Aachen
Telefax: Int. +241/8888127
E-mail: Enders@RWTH-Aachen.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Preis und Sonderforschungsbereich 380) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken den Firmen Degussa, BASF, Hoechst, Bayer und Wacker Chemie für Chemikalienspenden. Der Firma Allied Signal, Buffalo, USA, danken wir besonders für das Fluorierungsmittel *N*-Fluor-*N,N*-bis(phenylsulfonyl)amin.

wurden. Nun ist es uns erstmals gelungen, mit einer allgemeinen Syntheseroute ausgehend von einfachen Ketonen in wenigen Stufen mit guten Gesamtausbeuten und sehr guten Enantiomerenüberschüssen zu α -Fluorketonen zu gelangen.

Wie in Schema 1 gezeigt, werden zunächst die α -Silylketone (*R*)-**2a, b, d, e und (*S*)-**2c** in drei bzw. vier Stufen durch Umsetzung der Ketone **1a–e** mit (*S*)-1-Amino-2-methoxymethyl-**



Schema 1. Enantioselektive Synthese von α -Fluorketonen. a) Symmetrische Ketone (*R*)-**2**: 1. SAMP, 12 h; 2. LDA, Et_2O , 0°C , 4 h; 3. $t\text{BuMe}_2\text{SiOTf}$, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; 4. O_3 , CH_2Cl_2 , -78°C ; b) Unsymmetrische Ketone (*S*)-**2**, $\text{R}^1 = \text{H}$: 1. SAMP, 12 h; 2. LDA, THF , 0°C , 4 h; 3. $t\text{BuMe}_2\text{SiCl}$, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; 4. $n\text{BuLi}$, Et_2O , 0°C , 4 h; 5. Diisopropylamin, EtBr, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$; 6. O_3 , CH_2Cl_2 , -78°C ; c) Diastereomere **3c–e**: 1. LDA, THF , 0°C , 4 h; 2. NFSI, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, Flash-Chromatographie; d) Diastereomere **3a–c**: 1. LHMDS, THF , 0°C , 16 h; 2. NFSI, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$, Flash-Chromatographie; e) 10 Äquiv. NH_4F , 10 Äquiv. KH_2PO_4 , 1 Äquiv. HF (aq.), 1 Äquiv. $n\text{Bu}_4\text{NF}$, THF , $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$.

pyrrolidin (SAMP) und anschließende Silylierung bzw. Silylierung/ α -Alkylierung und Ozonolyse in hoher Enantiomerenreinheit erhalten ($ee \geq 98\%$). Es können symmetrische und unsymmetrische (Kontrolle der Regioselektivität) acyclische und cyclische Ketone als Vorstufen eingesetzt werden.^[7] Anschließende Metallierung mit 1.1 Äquivalenten Lithiumdiisopropylamid (LDA) in THF bei 0°C und elektrophile Fluorierung mit NFSI bei -78°C führt zu den α -Fluor- α' -silylketonen (*S,S*)-**3c** oder (*R,R*)-**3d–e** in guter bis sehr guter Diastereoselektivität (de von 67 bis über 98%) und guten chemischen Ausbeuten (59–85%). Durch Flash-Chromatographie lassen sich die Diastereomerenüberschüsse steigern, so daß man zu den nahezu diastereomerenreinen Produkten ($de \geq 98\%$) gelangt (Tabelle 1). Die de -Werte der Ketone (*S,S*)-**3c** und (*R,R*)-**3d, e** wurden ^{13}C -NMR-spektroskopisch bestimmt. Für die Synthese der α -Fluorepimere werden die α -Silylketone mit 1.1 Äquivalenten Lithiumbis(trimethylsilyl)amid (LHMDS) bei 0°C in THF zu den Enolaten umgesetzt, welche bei -78°C mit NFSI zu den entsprechenden α -Fluor- α' -silylketonen (*S,R*)-**3a, b** und (*R,S*)-**3c** diastereoselektiv ($de = 78–89\%$) in guten Ausbeuten (70–80%) fluoriert werden. Durch Flash-Säulenchromatographie

Tabelle 1. Base, Ausbeuten und Diastereomerenüberschüsse bei der Synthese der α -Fluor- α' -silylketone **3**.

3	R^1	R^2	Base [a]	Ausb. [%]	de [%] [b, c]
(<i>S,R</i>)- 3a	Et	Et	LHMDS	80	89 (≥ 98)
(<i>S,R</i>)- 3b	Pr	Pr	LHMDS	75	82 (≥ 98)
(<i>R,S</i>)- 3c	Et	PhCH_2	LHMDS	70	78 (96)
(<i>S,S</i>)- 3c	Et	PhCH_2	LDA	59	67 (≥ 98)
(<i>R,R</i>)- 3d	$(\text{CH}_2)_3$	LDA		81	≥ 98
(<i>R,R</i>)- 3e	$(\text{CH}_2)_4$	LDA		85	≥ 98

[a] Verwendung von LHMDS führt zu den (*Z*)-Enolaten von **2**, Verwendung von LDA zu den (*E*)-Enolaten. [b] In Klammern: Nach säulenchromatographischer Trennung der Diastereomere (SiO_2 , Ether/Pentan 1/100) ermittelt. [c] Die de -Werte wurden ^{13}C -NMR-spektroskopisch mit einem Varian-Gemini-300-MHz- (**3b, b, d**) oder einem Varian-Unity-500-MHz-Spektrometer (**3c, e**) bestimmt.

können auch hier die Diastereomerenüberschüsse gesteigert werden, und man erhält so die nahezu diastereomerenreinen Produkte (de von 96 bis über 98%, ^{13}C -NMR). Durch den alternativen Einsatz der Lithiumamidbasen LDA und LHMDS konnten so für alle acyclischen Ketone, wie am Beispiel von **3c** demonstriert, beide α -Fluorepimere und damit letztlich beide Enantiomere der α -Fluorketone gewonnen werden. Dies ist durch die unterschiedlichen Enolatgeometrien [LDA(*E*), LHMDS(*Z*)] begründet. Nach Synthese der entsprechenden Silylenolether sowohl bei -78°C als auch bei 0°C nach Heathcock^[8] und Evans^[8] konnte dies NMR-spektroskopisch bestätigt werden.

Der Vergleich der ^1H -NMR-Spektren von (*R,S*)-**3c**, (*S,S*)-**3c** und (*R,R*)-**3e** (NOE-Messungen) ergab die jeweilige Vorzugskonformation in Lösung, wodurch die relative und absolute Konfiguration des neu entstandenen Stereozientrums ermittelt werden konnte. Dieses Ergebnis wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse von kristallinem (*R,R*)-**3e** bestätigt (Abb. 1).^[9, 10] Demnach nähert sich das Fluorierungsmittel den Enolaten von der Seite, die der sterisch anspruchsvollen Silylgruppe entgegengesetzt ist.

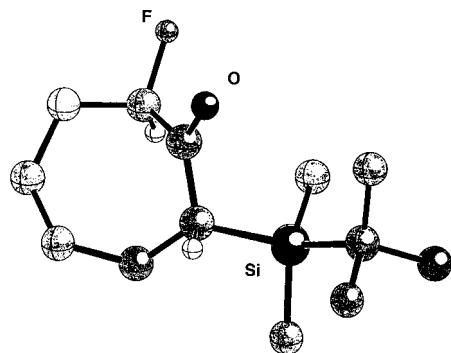


Abb. 1. Struktur des α -Fluor- α' -silylketons **3e** im Kristall [11].

Für die racemisierungsfreie Desilylierung der α -Fluor- α' -silylketone **3a–e** lassen zu einer Suspension von Ammoniumfluorid und Kaliumdihydrogenphosphat in THF Fluorwasserstoffsäure und Tetrabutylammoniumfluorid gegeben, bei -78°C das α -Fluor- α' -silylketon hinzugefügt und die Reaktionsmischung anschließend erwärmt.^[12] Nach Flash-Säulenchromatographie erhält man die α -Fluorketone **4a–e** in sehr guten Ausbeuten (95–99%) und hohen Enantiomerenüberschüssen ($ee \geq 96\%$), die nach Zugabe eines chiralen Cosolvens ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt wurden (Tabelle 2).^[13]

Tabelle 2. Ausbeuten, Drehwerte und Enantiomerenüberschüsse der α -Fluorketone **4**.

4	R^1	R^2	Ausb. [%]	$[\alpha]_D^{25}$ (c, C_6H_6)	ee [%] [a]
(<i>S</i>)- 4a	Et	Et	97	-47.88 (1.3)	≥ 96
(<i>S</i>)- 4b	Pr	Pr	97	-59.63 (0.8)	≥ 96
(<i>R</i>)- 4c	Et	PhCH_2	95	-68.59 (1.0)	≥ 96
(<i>S</i>)- 4c	Et	PhCH_2	99	+66.42 (1.1)	≥ 96
(<i>R</i>)- 4d		$(\text{CH}_2)_3$	99	+54.78 (1.0)	≥ 96
(<i>R</i>)- 4e		$(\text{CH}_2)_4$	99	+72.87 (0.7)	≥ 96

[a] Die ee -Werte wurden mit (–)(*R*)-1-(9-Anthryl)-2,2-trifluorethanol als Cosolvens ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt (300 MHz).

Die hier beschriebene regio- und enantioselektive Syntheseroute ist der erste allgemeine Zugang zu nahezu enantiomerenreinen α -Fluorketonen ausgehend von einfachen Ketonvorstufen. Durch Wahl der Silylketonederivate und der verwendeten Basen können flexibel jeweils beide Enantiomere dieser wichtigen Substanzen in guten Ausbeuten erhalten werden.^[14]

Experimentelles

Die Synthese der nahezu enantiomerenreinen α -Silylketone (*R*)-**2a**, **b**, **d**, **e** und (*S*)-**2c** wurde mit der SAMP/RAMP-Hydrazon-Methode [7, 12] durchgeführt. Synthese der α -Fluor- α' -silylketone **3a–e**:

- a) Diastereomere (*S,S*)-**3c** und (*R,R*)-**3d**, **e**: Zu einer Lösung von 0.8 mL (5.5 mmol) Diisopropylamin in 25 mL THF werden bei 0 °C 3.7 mL *n*BuLi (1.5 N in *n*-Hexan) gegeben. Nach 30 min gibt man 5 mmol des α -Silykets **2**, gelöst in THF (5 mL/mmol), zur Reaktionslösung. Nach 4 h kühlte man die Lösung auf –78 °C ab und gibt tropfenweise eine Lösung von 1.58 g NFSI (5 mmol) in 20 mL THF zu. Die Lösung wird langsam auf Raumtemperatur (RT) erwärmt, und anschließend wird durch Zugabe von 5 mL gesättigter NH₄Cl-Lösung die Reaktion beendet. Man gibt die Lösung zu 10 mL Wasser, extrahiert dreimal mit je 15 mL CH₂Cl₂, trocknet über Na₂SO₄ und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Das ölige oder feste Rohprodukt wird destillativ vorgereinigt. Durch anschließende säulenchromatographische Reinigung (SiO₂, Ether/Pentan 1/100) wird noch vorhandenes Edukt abgetrennt, und bei (*S,S*)-**3c** werden die Diastereomere getrennt. Man erhält farblose Flüssigkeiten, (*S,S*)-**3c** und (*R,R*)-**3d**, oder einen Feststoff, (*R,R*)-**3e**.
- b) Diastereomere (*S,R*)-**3a**, **b** und (*R,S*)-**3c**: In 10 mL Diethylether werden 1.15 mL Bis(trimethylsilyl)amin (5.5 mmol) gelöst, und bei 0 °C werden 3.7 mL *n*BuLi (1.5 N in *n*-Hexan) zugegeben. Die Lösung wird auf RT erwärmt und nach 60 min das Lösungsmittel im Hochvakuum entfernt. Der zurückbleibende farblose Feststoff wird in 25 mL THF gelöst und die Lösung auf 0 °C abgekühlt. Nun werden tropfenweise 5 mmol des α -Silykets **2**, gelöst in THF (5 mL/mmol), zur Lösung gegeben. Nach 16 h wird das Reaktionsgemisch auf –78 °C abgekühlt, und eine Lösung von 1.58 g NFSI (5 mmol) in 20 mL THF wird hinzugegeben. Dann wird langsam auf RT erwärmt und der Ansatz durch Zugabe von 5 mL gesättigter NH₄Cl-Lösung hydrolysiert. Nach Zugabe von 10 mL Wasser wird die Reaktionslösung dreimal mit je 15 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Die Lösung wird über Na₂SO₄ getrocknet, das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und das gelblichbraune, ölige oder feste Rohprodukt destillativ vorgereinigt. Durch Flash-Chromatographie (SiO₂, Ether/Pentan 1/100) trennt man von den so erhaltenen Flüssigkeiten noch vorhandenes Edukt ab und trennt chromatographisch das Diastereomerengemisch (*R,S*)-**3a**, **b** und (*R,S*)-**3c** auf. Man erhält so (*R,S*)-**3a**, **b** und (*R,S*)-**3c** als farblose Flüssigkeiten.
- Desilylierung der α -Fluor- α' -Silylketone **3a–e**: Zu 25 mL THF werden 10 Äquiv. NH₄F, 10 Äquiv. KH₂PO₄, 1 mL Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in THF) und 1 Äquiv. HF (40proz. Lösung in Wasser) gegeben, und die Lösung wird auf –78 °C abgekühlt. Nun gibt man sehr langsam 1 mmol **3a–e** in 10 mL THF zu. Nach dem langsamen Erwärmen der Suspension auf RT wird mit 5 mL gesättigter NH₄F-Lösung hydrolysiert. Das Reaktionsgemisch wird auf 10 mL Wasser gegeben und dreimal mit je 10 mL CH₂Cl₂ extrahiert. Nach dem Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer werden die bräunlich-roten, noch salzhaltigen Rohprodukte durch Flash-Säulenchromatographie (SiO₂, Ether/Pentan 1/40) gereinigt. Man erhält farblose Flüssigkeiten, **4a–e**, die unter Argon bei –20 °C racemisierungsfrei gelagert werden können.

Eingegangen am 15. Juli 1997 [Z 10683]

Stichwörter: Asymmetrische Synthesen · Fluorierungen · Fluororganische Verbindungen · Ketone · Synthesemethoden

- krishnan), Wiley, New York, 1991; d) *Synthetic Fluorine Chemistry*, (Hrsg.: G. A. Olah, R. D. Chambers, G. K. S. Prakash), Wiley, New York, 1992; e) *Organofluorine Chemistry: Principles and Commercial Applications* (Hrsg.: R. E. Banks, B. E. Smarts, J. C. Tatlow), Plenum, New York, 1994; f) *Fluorine-containing Amino Acids* (Hrsg.: V. P. Kukhar, V. A. Soloshonok), Wiley, New York, 1995; g) S. Rozen in *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D2: The Chemistry of Halides, Pseudo-Halides and Azides* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), Wiley, New York, 1995.
- [3] G. Sankar Lal, G. P. Pez, R. G. Syvret, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1737–1755, zit. Lit.
- [4] a) F. A. Davis, W. Han, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1631–1634; b) F. A. Davis, P. Zhou, C. K. Murphy, *ibid.* **1993**, *34*, 3971–3974; c) F. A. Davis, R. E. Reddy, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, *5*, 955–960; d) F. A. Davis, C. K. Murphy, W. Han, V. Snieckus, F. Beaulieu, K. Mohri, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3465–3468; e) F. A. Davis, W. Han, C. K. Murphy, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 4730–4737.
- [5] a) E. Differding, R. W. Lang, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 6087–6090; b) *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 1248–1252; c) E. Differding, G. M. Rüegg, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 3815–3818; d) E. Differding, H. Ofner, *Synlett* **1991**, 187–189; e) E. Differding, R. O. Duthaler, G. M. Rüegg, C. Schmit, *ibid.* **1991**, 395–396; f) E. Differding, G. M. Rüegg, R. W. Lang, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 1779–1782; g) E. Differding, M. Wehrli, *ibid.* **1991**, *32*, 3819–3822.
- [6] M. M. Kabat, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 1417–1420.
- [7] a) D. Enders, B. B. Lohray, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 359–360; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 351–352; b) *ibid.* **1988**, *100*, 594–596 bzw. **1988**, *27*, 581–583; c) B. B. Lohray, D. Enders, *Helv. Chim. Acta* **1989**, *72*, 980–984; d) D. Enders, B. B. Lohray, F. Burkamp, V. Bhushan, R. Hett, *Liebigs Ann.* **1996**, *189*–200.
- [8] a) D. A. Evans in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, 1984, S. 1–110; b) C. H. Heathcock in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, New York, 1984, S. 111–212.
- [9] Geeignete Kristalle wurden durch Ausfrieren bei –20 °C in Pentan gewonnen. C₁₃H₂₅FO₃, $M_r = 244.43$, Kristallabmessungen ca. 0.3 × 0.3 × 0.5 mm, orthorhombisch, $P2_12_12$ (Nr. 18), $a = 19.753(1)$, $b = 10.916(6)$, $c = 7.0199(9)$ Å, $V = 1513.7$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.073$ g cm^{–3}. Enraf-Nonius-CAD4-Vierkreisdiffraktometer, Cu_{Kα}-Strahlung (Graphit-Monochromator, $\lambda = 1.54179$ Å), Lösung der Struktur mit Direkten Methoden (Gensin, Gentian, aus Xtal3.2) [10]; ein Teil der Wasserstoffpositionen konnte lokalisiert werden, die restlichen wurden berechnet. 1461 Beobachtete Reflexe [$I > 2\sigma(I)$], 145 Parameter verfeinert, $R = 0.095$, $R_w = 0.061$; min./max. Restelektronendichte –1.7/+0.6 e Å^{–3}. Die Konfiguration an CF wurde auf der Grundlage der bekannten Konfiguration an CSi festgelegt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100579“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [10] S. R. Hall, H. D. Flack, J. M. Stewart, *XTAL3.2 Reference Manual*, Universitäten von West Australia, Genf und Maryland, 1992.
- [11] Zur Darstellung benutzte Software: Ball & Stick Ver. 2.2, A. Falk, N. Müller, G. Schoppel, L. Webb, Linz (Österreich), Stafford (Großbritannien).
- [12] D. Enders, D. Ward, J. Adam, G. Raabe, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1059–1062; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 981–984.
- [13] D. Parker, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1441–1457.
- [14] Passende spektroskopische Daten (IR, MS, NMR) und korrekte Elementaranalysen aller Verbindungen.

- [1] Übersichtsartikel: a) S. Rozen, R. Filler, *Tetrahedron* **1985**, *41*, 1111–1153; b) S. Purrington, B. S. Kagan, T. B. Patrick, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 997–1018; c) J. Mann, *Chem. Soc. Rev.* **1987**, *16*, 381–436; d) J. T. Welch, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 3123–3197; e) P. Bravo, G. Resnati, *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 661–692; f) J. A. Wilkinson, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 505–519; g) O. A. Mascaretti, G. O. Danielon, *J. Fluorine Chem.* **1992**, *56*, 109–144; h) G. Resnati, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 9385–9445; i) K. Iseki, Y. Kobayashi, *Rev. Heteroat. Chem.* **1995**, 211–237; j) J. M. Percy, *Contemp. Org. Synth.* **1995**, *2*, 251–268; k) J. T. Welch, R. Kawecki, *Stud. Nat. Prod. Chem.* **1995**, *16*, 727–744; l) S. Ozaki, *Med. Res. Rev.* **1996**, *16*, 51–86.
- [2] Monographien: a) *Biomedical Aspects of Fluorine Chemistry* (Hrsg.: R. Filler, Y. Kobayashi), Elsevier Biomedical Press, Amsterdam, 1982; b) *New Fluorinating Agents in Organic Synthesis* (Hrsg.: L. German, S. Zemskov), Springer, Berlin, 1989; c) *Fluorine in Bioorganic Chemistry* (Hrsg.: J. T. Welch, S. Eswara-