

NMR-Spektroskopie bestimmt (*syn:anti* 96:4). Anschließende chromatographische Reinigung an Kieselgel mit Petrolether(40/60)/*tert*-Butylmethylether (4:1) lieferte 390 mg (71 %) des β -Ketoesters (\pm)-5 als viskoses Öl; ^1H -NMR (500.130 MHz, CDCl_3 , 25 °C, TMS): δ = 0.77–0.87 (m, 9 H), 1.05–1.10 (m, 1 H), 1.24 (m, 3 H), 1.69–1.92 (m, 5 H), 2.15 [2.18] (s, 3 H), 3.24 [3.30] (pt, J = 7.3 Hz, 1 H), 4.11–4.21 (m, 2 H), 4.81 (m, 1 H), 6.91 (m, 1 H), 7.25–7.31 (m, 10 H), 7.38 (m, 2 H), 8.08 (m, 1 H); ^{13}C -NMR (125.758 MHz, CDCl_3 , 25 °C): δ = 13.7 [13.8], 14.0, 18.2 [18.4], 19.1 [19.2], 25.6 [25.7], 28.7 [29.0], 29.5, 31.2 [31.4], 34.3, 56.6 [59.9], 61.2 [61.3], 81.5 [81.8], 128.1 (d, $^3J_{\text{C},\text{P}}$ = 2.8 Hz), 128.4 (d, $^3J_{\text{C},\text{P}}$ = 6.9 Hz, 2 C), 128.4–128.5 (2 C), 130.4, 131.8 (d, $^3J_{\text{C},\text{P}}$ = 6.4 Hz), 133.7–134.3 (8 C), 138.1–138.3 (2 C), 140.9 (d, $^1J_{\text{C},\text{P}}$ = 28.2 Hz) [141.0 (d, $^1J_{\text{C},\text{P}}$ = 27.6 Hz)], 166.30 [166.32], 169.6 [169.7], 203.2 [203.3]; ^{31}P -NMR (202.457 MHz, CDCl_3 , 25 °C, 85-proz. H_3PO_4): δ = –4.49 (s), –4.51 (s); C,H-Analyse: ber. (%) für $\text{C}_{33}\text{H}_{39}\text{O}_5\text{P}$: C 72.51, H 7.19; gef.: C 72.62, H 7.34.

Eingegangen am 8. Januar 2001 [Z16385]

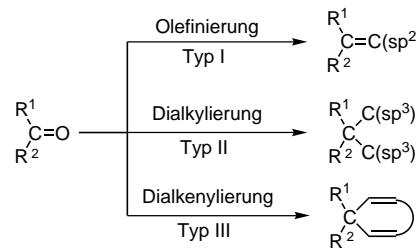
- [1] E. J. Corey, X.-M. Cheng, *The Logic of Chemical Synthesis*, Wiley, New York, 1989, Kap. 4, S. 47–57; J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 5784–5800; J. B. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5439–5450; J. B. Hendrickson, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1328–1338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1286–1295.
- [2] a) B. M. Trost, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 285–307; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 259–281; b) B. M. Trost, *Science* **1991**, *254*, 1471–1477.
- [3] B. Breit, W. Seiche, *Synthesis* **2001**, 1–36.
- [4] B. Breit, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 1519–1524.
- [5] Zum Konzept von Dominoreaktionen in der organischen Synthese siehe a) L. F. Tietze, A. Modi, *Med. Res. Rev.* **2000**, *20*, 304–322; b) L. F. Tietze, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 115–136; c) L. F. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137–170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131–163; d) T. L. Ho, *Tandem Organic Reactions*, Wiley, New York, 1992; e) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1361–1363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1332–1334.
- [6] P. Eilbracht, L. Bärfacker, C. Buss, C. Hollmann, B. E. Kitsos-Rzychon, C. L. Kranemann, T. Rische, R. Roggenbuck, A. Schmidt, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 3329–3365.
- [7] B. Breit, S. K. Zahn, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1022–1024; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1999**, *38*, 969–971.
- [8] a) B. Breit, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 3021–3023; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2835–2837; b) B. Breit, *Liebigs Ann.* **1997**, 1841–1851.
- [9] L. F. Tietze, U. Beifuss in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, 1991, S. 341–394; G. Jones, *Org. React.* **1967**, *15*, 204–599.
- [10] Die Methallylalkohole sind rasch in enantiomerenreiner Form durch kinetische Racematspaltung (Sharpless-Epoxidierung) oder durch asymmetrische Aldoladdition an Methacrolein zugänglich; siehe Lit. [8b] und B. Breit, M. Dauber, K. Harms, *Chem. Eur. J.* **1999**, *5*, 2819–2827.
- [11] Alle Verbindungen wurden mittels ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse charakterisiert. Die β -Diketone zeigen naturgemäß Keto-Enol-Tautomerie. Die Mengenverhältnisse der Enolform reichen von 32 % (Tabelle 2, Nr. 3) bis 56 % (Tabelle 2, Nr. 6 und 9).
- [12] Die relative Konfiguration der Dominoreaktionsprodukte wurde auf der Stufe der Aldehyde bestimmt, da es sich beim konfigurationsbestimmenden Schritt um die Hydroformylierung handelt.^[8,14,15] Dies wurde bestätigt durch schrittweise Transformation des bekannten Aldehyds (\pm)-3, erhalten durch Hydroformylierung aus dem Methallyl-*o*-DPPB-ester (\pm)-1,^[8] in das Dominoproduct (\pm)-5 [a] 1.2 Äquiv. $\text{MeCOCH}_2\text{CO}_2\text{Et}$, 0.2 Äquiv. Piperidin/AcOH, Toluol, 70 °C, 4 h, \rightarrow α,β -ungesättigter β -Ketoester (40%); b) 1 Mol-% [$\text{RhH}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)_3$], H_2 (20 bar), Toluol, 90 °C, 24 h, \rightarrow (\pm)-5 (10%) + mehrere Nebenprodukte]. Interessanterweise liefert die Dominoprozessführung eine signifikant höhere Ausbeute als die gleiche Reaktion in schrittweiser Ausführung.
- [13] R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 503–517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 489–503.

- [14] B. Breit, S. K. Zahn, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1901–1904.
- [15] a) B. Breit, *Chem. Commun.* **1997**, 591–592; b) B. Breit, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1123–1134.
- [16] E. Billing, A. G. Abatjoglou, D. R. Bryant (UCC), US Patent 4769498, **1988** [*Chem. Abstr.* **1989**, *111*, 117287]; G. D. Cunny, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2066–2068.

Dialkenylierung von Carbonylgruppen mit Alkenyllithiumverbindungen: Bildung von Cyclopentadienderivaten durch Reaktion von 1,4-Dilithio-1,3-dienen mit Ketonen und Aldehyden**

Zhenfeng Xi,* Qiuling Song, Jinglong Chen, Hairong Guan und Pixu Li

Die Entwicklung neuer Synthesestrategien zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen durch Desoxygenierung der C=O-Funktion in Carbonylverbindungen ist von großem Interesse.^[1] Zwei Reaktionsklassen zur C-C-Bindungsknüpfung unter Desoxygenierung der C-O-Doppelbindung in Carbonylverbindungen sind allgemein bekannt (Schema 1, Typ I und Typ II). Reaktionen des Typs I führen zur



Schema 1. Reaktionstypen zur Bildung von C-C-Bindungen ausgehend von C=O-Bindungen.

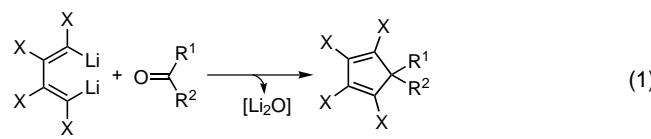
Bildung von C-C-Doppelbindungen; Wittig-Reaktionen und ähnliche Reaktionen,^[2] Umsetzungen unter Verwendung des Tebbe-Reagens oder des Grubbs-Titanacyclus^[3] und die McMurry-Reaktion^[4] sind hierfür als Beispiele zu nennen und wurden häufig genutzt, um Carbonylverbindungen in Alkene umzuwandeln. Reaktionen vom Typ II zeichnen sich durch die Bildung zweier C(sp³)-C(sp³)-Bindungen aus. Hier sind die direkte Dialkylierung nach Reetz unter

[*] Prof. Dr. Z. Xi, Q. Song, J. Chen, H. Guan, P. Li
State Laboratory of Bioorganic and Molecule Engineering
Department of Chemistry, Peking University
Beijing 100871 (China)
Fax: (+86) 10-62751708
E-mail: zxji@pku.edu.cn

[**] Diese Arbeit wurde vom National Science Fund for Distinguished Young Scholars (29825105), über das Major State Basic Research Development Program (G2000077502-D) und von der National Natural Science Foundation of China unterstützt. Dank gilt auch der Qiu Shi Science & Technologies Foundation.

Verwendung von Organotitanreagentien^[5] und AlMe_3 ^[6] und die direkte geminale Diallylierung zu erwähnen, bei der Vanadium(IV)-Spezies zum Einsatz kommen.^[7] Wir beschrieben kürzlich eine Reaktion von Zirconacyclopentadienen und Aldehyden in Gegenwart von AlCl_3 , aus der Cyclopentadienlderivate hervorgehen.^[8] Obwohl aus der Desoxygenierung der Carbonylgruppe unter Quaternisierung des Carbonylkohlenstoffatoms nützliche Methoden zur Bildung quartärer Kohlenstoffatome oder komplexer Strukturen entwickelt werden können, sind solche Verfahren überraschend selten, wahrscheinlich, weil Reaktionen von Ketonen oder Aldehyden mit reaktiven Organometallverbindungen, besonders mit Organolithium- oder Grignard-Verbindungen, normalerweise zur Bildung von Alkoholen führen.^[9]

Hier beschreiben wir eine neue Reaktion von Ketonen und Aldehyden mit Organolithiumverbindungen, die zur Desoxygenierung der $\text{C}=\text{O}$ -Funktion führt. Bei diesen Umsetzungen und allgemein bei Reaktionen des Typs III (Schema 1) entstehen $\text{C}(\text{sp}^3)\text{-C}(\text{sp}^2)$ -Bindungen durch direkte Cyclodialkenylierung von Ketonen und Aldehyden mit Dilithiumverbindungen unter Bildung von Cyclopentadienlderivaten [Gl. (1); die Reste X können, müssen aber nicht, identisch sein].



Die Reaktion organischer Monolithiumverbindungen, auch Alkyl- und Alkenyllithiumverbindungen, mit Carbonylgruppen verläuft im Normalfall glatt zu Alkoholen (nach Hydrolyse) oder zu α -Deprotonierungsprodukten.^[9] Werden jedoch Dialkenyllithiumverbindungen **2** (in situ aus den entsprechenden Diiodkomponenten **1** und $n\text{BuLi}$ generiert^[10-12]) mit einem Äquivalent Keton oder Aldehyd bei -78°C umgesetzt, entstehen innerhalb von einer Stunde in guter Ausbeute Cyclopentadienlderivate **3** [Gl. (2)].

Mit dieser Methode konnten die Spiroverbindungen **3a** und **3b** in guter Ausbeute aus Cyclohexanon hergestellt werden (Tabelle 1). Die Umsetzung der Lithiumderivate von **1b** mit 4-Heptanon und Benzophenon lieferte die Tetrahydroindenderivate **3c** und **3d**. Die sechsfach substituierten Cyclopentadiene **3e** und **3f** konnten ebenfalls in guten Ausbeuten isoliert werden. Im Falle der Produkte **3c-f** wurde jeweils nur ein einziges Isomer aus den Reaktionsmischungen isoliert. Eine quantitative Umsetzung von Benzophenon (Reaktion 4–6) konnte allerdings nur unter Zusatz von Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) erzielt werden.

Aromatische und aliphatische Aldehyde ließen sich in ähnlicher Weise und in guten Ausbeuten mit 1,4-Dilithio-1,3-dienen zu pentasubstituierten Cyclopentadienen umsetzen

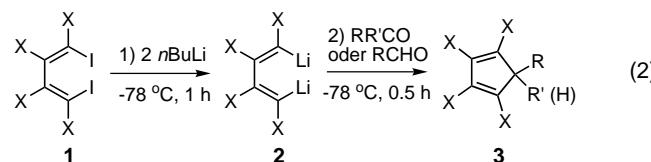


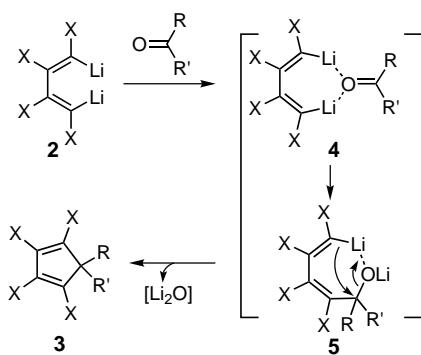
Tabelle 1. Reaktion von 1,4-Dilithio-1,3-dienen mit Ketonen und Aldehyden.^[a]

Reaktion	Diiod- verbindung	Carbonyl- verbindung	Produkt	Ausb. [%] ^[b]
1				75
2				74 (3:1) ^[c]
3				92
4				75
5				72
6				67
7		PhCHO		56
8		PrCHO		53 (3:1) ^[c]
9		PhCHO		70 (4:1) ^[c]

[a] Reaktionsbedingungen: $n\text{BuLi}$ + Diiodverbindung (2:1) in Diethylether, 1 h bei -78°C , dann 1.1 Äquiv. Keton oder Aldehyd, 0.5 h bei -78°C . [b] Die Ausbeuten beziehen sich auf isolierte Substanzmengen nach Reinigung durch Säulenchromatographie. [c] Verhältnis der Doppelbindungs-Positionsisomere; das Isomer mit dem geringeren Anteil hat eine exocyclische Doppelbindung.

(Tabelle 1, Reaktion 7–9). Die analytischen Daten der Produkte **3g–i** stimmen mit den für diese Verbindungen bereits veröffentlichten Daten überein.^[8] Die Bildung der entsprechenden Alkohole konnte in den meisten Reaktionen nicht nachgewiesen werden.

Obwohl die Wechselwirkung (oder Chelatbildung) zwischen der Alkenyllithiumfunktion und der Carbonylgruppe (siehe **4**) sehr schwach ist, ist anzunehmen, dass sie für diese inter-/intramolekulare Reaktion von essentieller Bedeutung ist (Schema 2).^[13-17] Zuerst reagiert eine der beiden Alkenyl-



Schema 2. Hypothetischer Mechanismus der Reaktion von Dialkenyllithiumverbindungen **2** mit Ketonen oder Aldehyden.

lithiumfunktionen mit der Carbonylgruppe unter Bildung von **5**, welches dann intramolekular unter Abspaltung von Lithiumoxid mit der verbliebenen Alkenyllithiumfunktion zum Cyclopentadienderivat weiterreagiert. Dies steht in scharfem Kontrast zu Reaktionen zwischen Organomonolithiumverbindungen und Carbonylgruppen, aus denen im Normalfall nach der Hydrolyse Alkohole hervorgehen.^[9] Als Triebkräfte dieser neuartigen Reaktion können die inter-/intramolekulare Reaktion, der Chelateffekt der Alkenyllithiumgruppen, die Bildung stabiler Derivate des Cyclopentadiens und die Freisetzung von Lithiumoxid angesehen werden.

Experimentelles

¹H-NMR-Spektren wurden bei 300 MHz in CDCl₃ aufgenommen, ¹³C-NMR-Spektren bei 75 MHz.

Typische Vorschrift: nBuLi (2.2 mmol, 1.6 M in Hexan) wurde bei -78 °C zu einer Lösung von **1a** (1 mmol) in Diethylether (5 mL) gegeben. Zur Bildung von **2a** wurde die Reaktionsmischung 1 h bei -78 °C gerührt (GC- oder DC-Kontrolle). Nach Zugabe von Cyclohexanon (1.1 mmol) bei -78 °C wurde die Mischung weitere 0.5 h bei -78 °C gerührt, anschließend mit HCl (3 N) versetzt und mit Hexan extrahiert. Die organische Phase wurde mit NaHCO₃ und ges. Kochsalzlösung gewaschen und über MgSO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels im Vakuum erhielt man ein braunes Öl, das durch Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan) gereinigt wurde. **3a** konnte als farblose Flüssigkeit isoliert werden (226 mg, 75 %). ¹H-NMR: δ = 0.81–1.01 (m, 12 H), 1.07–1.66 (m, 18 H), 2.03–2.16 (m, 6 H), 2.85 (t, J = 6.6 Hz, 1 H), 5.20 (t, J = 6.4 Hz, 1 H); ¹³C-NMR: δ = 14.48, 14.77, 15.01, 15.20, 20.26, 22.09, 23.04, 23.45, 23.75, 24.31, 26.06, 27.04, 28.11, 29.12, 33.14, 35.64, 45.14, 50.88, 118.70, 135.91, 147.56, 149.44; HR-MS: ber. für C₂₂H₃₈: 302.2974; gef.: 302.2977.

3b: Farblose Flüssigkeit, 3:1-Mischung zweier Positions isomere (201 mg, 74 %); ¹³C-NMR (Mischung): δ = 15.31, 15.32, 15.46, 21.29, 23.68, 23.97, 24.09, 24.29, 24.55, 25.26, 26.34, 26.90, 28.35, 30.34, 33.35, 37.41, 43.45, 47.49, 52.66, 66.81, 102.14, 115.63, 132.18, 133.18, 141.31, 147.81, 148.64, 148.76; HR-MS: ber. für C₂₀H₃₂: 272.2504; gef.: 272.2496.

3c: Farblose Flüssigkeit (264 mg, 92 %); ¹H-NMR: δ = 0.71–0.95 (m, 16 H), 1.12–1.68 (m, 12 H), 1.96 (t, J = 6.4 Hz, 4 H), 2.40–2.48 (br. s, 4 H); ¹³C-NMR: δ = 14.50, 15.16, 16.50, 21.74, 24.14, 28.24, 29.41, 38.12, 61.57, 136.63, 140.56.

3d: Klebriges Öl (267 mg, 75 %); ¹H-NMR: δ = 0.50–0.85 (m, 10 H), 1.18–1.57 (m, 4 H), 1.99 (t, J = 7.0 Hz, 4 H), 2.30–2.36 (br. s, 4 H), 7.06–7.17 (m, 10 H); ¹³C-NMR: δ = 13.60, 20.84, 22.77, 23.55, 28.41, 71.45, 124.96, 126.88, 127.44, 136.17, 141.01, 144.69; HR-MS: ber. für C₂₇H₃₂: 356.2504; gef.: 356.2488.

3e: Farblose Flüssigkeit (318 mg, 72 %); ¹H-NMR: δ = 0.63–1.48 (m, 28 H), 2.08 (t, J = 6.4 Hz, 4 H), 2.25 (t, J = 7.8 Hz, 4 H), 7.10–7.26 (m, 10 H); ¹³C-NMR: δ = 13.67, 14.08, 23.36, 26.18, 26.88, 29.45, 31.87, 32.46, 71.94,

125.97, 127.96, 128.48, 140.97, 141.98, 147.77; HR-MS: ber. für C₃₃H₄₆: 442.3600; gef.: 442.3616.

3f: Farblose Flüssigkeit (238 mg, 67 %); ¹H-NMR: δ = 0.64–1.28 (m, 14 H), 1.63 (s, 3 H), 1.85 (s, 3 H), 2.11 (t, J = 8.4 Hz, 2 H), 2.26 (t, J = 7.6 Hz, 2 H), 7.08–7.25 (m, 10 H); ¹³C-NMR: δ = 11.15, 11.37, 13.64, 14.10, 23.22, 26.24, 26.94, 29.44, 32.17, 32.25, 71.66, 125.96, 128.04, 128.40, 135.72, 141.28, 142.25, 142.37, 147.88; HR-MS: ber. für C₂₇H₃₄: 358.2661; gef.: 358.2669.

Eingegangen am 15. Januar 2001 [Z 16423]

- [1] a) A. Yamamoto, *Adv. Organomet. Chem.* **1992**, *34*, 111; b) Y. S. Lin, A. Yamamoto in *Topics in Organometallic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: S. Murai), Springer, Berlin, **1999**, S. 161–192.
- [2] a) B. E. Maryanoff, A. B. Reitz, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 863; b) H. Pommer, P. C. Thieme, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *109*, 165; c) H. J. Bestmann, O. Vostrowsky, *Top. Curr. Chem.* **1983**, *109*, 85.
- [3] a) K. A. Brown-Wensley, S. L. Buchwald, L. Cannizzo, L. Clawson, S. Ho, D. Meinhardt, J. R. Stille, D. Straus, R. H. Grubbs, *Pure Appl. Chem.* **1983**, *55*, 1733; b) K. H. Dötz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 587; c) F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3611; d) T. Takeda, T. Fujiwara, *Rev. Heteroatom Chem.* **1999**, *21*, 93.
- [4] a) J. E. McMurry, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 405; b) J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513.
- [5] a) M. T. Reetz, J. Westermann, R. Steinbach, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 931; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 900; b) M. T. Reetz, J. Westermann, R. Steinbach, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 933; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 901; c) M. T. Reetz, J. Westermann, R. Steinbach, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 237; d) M. T. Reetz, J. Westermann, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 254; siehe auch: B. P. Mundy, D. Wilkening, K. B. Lipkowitz, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 5727.
- [6] a) A. Meisters, T. Mole, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 595; b) A. Meisters, T. Mole, *Aust. J. Chem.* **1974**, *27*, 1665.
- [7] a) Y. Kataoka, I. Makihira, H. Akiyama, K. Tani, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6495; b) Y. Kataoka, H. Akiyama, I. Makihira, K. Tani, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 8109.
- [8] Z. Xi, P. Li, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3057; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2950.
- [9] a) B. J. Wakefield, *Organolithium Methods*, Academic Press, London, **1988**, S. 67; b) M. J. Jorgenson, *Org. React.* **1970**, *18*, 1.
- [10] Zur Herstellung von Derivaten des 1,4-Diiod-1,3-diens siehe: a) E. Negishi, F. E. Cederbaum, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 2829; b) E. Negishi, S. J. Holmes, J. M. Tour, J. A. Miller, F. E. Cederbaum, D. R. Swanson, T. Takahashi, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3336; c) S. L. Buchwald, R. B. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2870; d) J. E. Hill, G. Balaich, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *Organometallics* **1993**, *12*, 2911; e) S. Yamaguchi, R. Jin, K. Tamao, F. Sato, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 10060; f) C. Xi, S. Huo, T. H. Afifi, R. Hara, T. Takahashi, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 4099.
- [11] Zur Verwendung von 1,4-Dilithio-1,3-dienen als 1,4-dianionische Vorstufen von Hauptgruppen-Metallolen siehe: a) J. Dubac, A. Laporterie, G. Manuel, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 215, zit. Lit.; b) A. J. Ashe III, J. W. Kampf, S. M. Al-Taweel, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 372; c) A. J. Ashe III, S. Al-Ahmad, S. Pilotek, D. B. Puranik, C. Elschenbroich, A. Behrendt, *Organometallics* **1995**, *14*, 2689; d) U. Bankwitz, H. Sohn, D. R. Powell, R. West, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *499*, C7; e) W. P. Freeman, T. D. Tilley, L. M. Liable-Sands, A. L. Rheingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10457; f) S. Yamaguchi, R. Jin, K. Tamao, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *559*, 73; g) Lit. [10f]; siehe auch: h) C. M. Thompson, D. L. C. Green, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 4223; i) R. B. Bates, B. Gordon III, T. K. Highsmith, J. J. White, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 2981; j) A. Maercker, A. Groos, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 216; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 210; k) J. Almena, F. Foubelo, M. Yus, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3351.
- [12] Z. Xi, Q. Song, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9157.
- [13] a) M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 556; b) M. T. Reetz, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 462.
- [14] a) M. T. Reetz, R. Steinbach, J. Westermann, R. Urz, B. Wenderoth, R. Peter, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*

- 1982, 21, 135; b) M. T. Reetz, A. Jung, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 4833; c) M. T. Reetz, M. Hullmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1600; d) M. T. Reetz, M. Hullmann, T. Seitz, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 477; e) M. T. Reetz, B. Raguse, T. Seitz, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 49, 8561.
- [15] a) V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *Organometallics* **1993**, 12, 2111; b) V. Jonas, G. Frenking, M. T. Reetz, *Organometallics* **1995**, 14, 5316.
- [16] a) R. J. Boatman, B. J. Whitlock, H. W. Whitlock, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 4822; b) W. E. Parham, D. W. Boykin, *J. Org. Chem.* **1977**, 42, 260; c) P. Hodge, G. M. Perry, P. Yates, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1977**, 680; d) D. Caine, A. S. Frobese, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 5167; e) D. C. Reames, D. A. Hunt, C. K. Bradsher, *Synthesis* **1980**, 454; f) H. Urabe, M. Narita, F. Sato, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3726; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3516.
- [17] a) M. Santelli, J. M. Pons, *Lewis Acids and Selectivity in Organic Synthesis*, CRC, Tokyo, **1996**; b) S. Shambayati, W. E. Crowe, S. L. Schreiber, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 273; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 256; c) J. M. Lefour, A. Loupy, *Tetrahedron* **1978**, 34, 2597.

+++ THE LINK TO INTERNATIONAL CHEMISTRY +++

ANGEWANDTE CHEMIE

More of the Best, Every Year

More Content:

Year	Number of Papers
1998	4,739
1997	3,518
1996	2,844
1995	2,549
1994	1,346
1993	1,086

More Quality as Evidenced by the Impact Factor:

Year	Impact Factor
1990	1.00
1991	1.15
1992	1.30
1993	1.50
1994	1.70
1995	1.90
1996	2.10
1997	2.30
1998	2.50
1999	2.70

More Service:

- 1996: - Notification of forthcoming "Hot Papers" on the Internet
- 1997: - Supporting Information available on the Internet
- 1998: - Press releases on important communications
- 1999: - *Angewandte Chemie* goes Online with Wiley InterScience (www.interscience.wiley.com)
 - Notification of VIPs (Very Important Papers)
 - Simultaneous Publication of German and English versions
- 2000: - New section Essays have its debut
 - *Angewandte* is now covered by Medline in addition to a plethora of other databases

What else would you like to see in *Angewandte*?
E-mail your suggestions to:

WILEY-VCH, P.O. Box 10 11 61, 69451 Weinheim, Germany
Phone +49 (6201) 606-328, Fax +49 (6201) 606-348
e-mail: sales-journals@wiley-vch.de, <http://www.wiley-vch.de>

WILEY-VCH