

Aldehydselektive Cyanoalkylierungen mit Cyanoalkyl-Derivaten von Eisen(II) und anderen Übergangsmetallen

Thomas Kauffmann*, Hansjörg Kieper und Hans Pieper

Organisch-chemisches Institut der Universität Münster,
Corrensstraße 40, W-4400 Münster

Eingegangen am 22. Oktober 1991

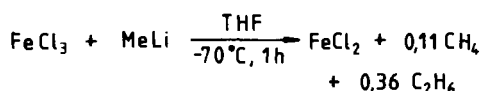
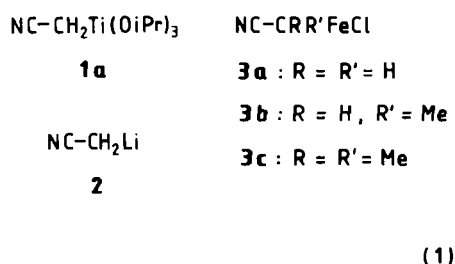
Key Words: Organoiron compounds / Iron(II) alkyls / Cyanoalkylation

Alkyliron and Alkylcobalt Reagents, IV^[1]. – Aldehyde-Selective Cyanoalkylation with Cyanoalkyl Derivatives of Iron(II) and Other Transition Metals

For the transfer of the cyanomethyl residue with high aldehyde vs. ketone selectivity, the Fe reagent **3a** is a good alternative to the known Ti reagent **1a**^[2], whereas analogous reagents with the metals Mn, Co, Ni or Cu are unfavorable. For

the aldehyde- vs. ketone-selective transfer of the branched residues 1-cyanoethyl and cyanoisopropyl, the Fe reagents **3b** and **3c** are distinctly better than the Ti reagents **1b** and **1c**.

Die nucleophile Übertragung von Cyanoalkylgruppen auf organische Substrate ist von synthetischem Wert, da die Nitrilfunktion den Zugang zu Carbonsäuren, Ketonen und Aminen ermöglicht. Die für die Cyanoalkylierung meist angewandten Cyanoalkyllithium-Reagenzien, die durch Einwirkung von *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) oder Lithiumdiisopropylamid auf aliphatische Nitrile hergestellt werden, können nicht deutlich zwischen Aldehyd- und Ketongruppen differenzieren (Tab. 2 und 3). Im Gegensatz dazu zeigt die Ti-Verbindung **1a**, die durch Transmetallierung von lithiiertem Acetonitril (**2**) mit (iPrO)₃TiCl (iPr = Isopropyl) in situ dargestellt wurde^[2,3,4a], hohe Aldehyd-versus-Keton-Selektivität. Das gleiche gilt für ein Reagenz, das durch Umsetzung von Bromacetonitril mit 2 Äquivalenten CrCl₂ in Gegenwart von Carbonylverbindungen entsteht (Barbier-Methode) und vermutlich die Struktur NC-CH₂CrCl₂ besitzt^[3,4b,5].



Mit der CrCl₂-Methode ließ sich außer dem Cyanomethyl- auch der 1-Cyanoethyl-Rest mit hoher Aldehydselektivität übertragen, beim Übergang zu größeren Cyanoalkyl-Gruppen ging die Aldehydselektivität jedoch verloren^[5].

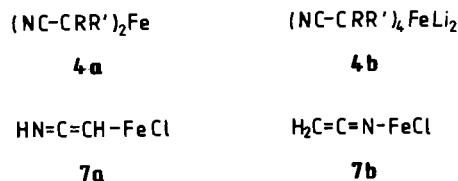
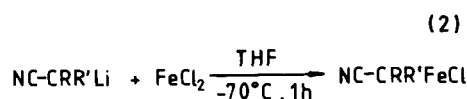
Wir überprüfen die Eignung der in situ dargestellten Fe-Reagenzien **3a–3c** zur aldehydselektiven Cyanoalkylierung, wobei zum Vergleich auch Cyanoalkyl-Derivate von

Ti, Cr, Mn, Co, Ni eingesetzt wurden, und berichten hier über die Ergebnisse.

A) Darstellung und Charakterisierung der Reagenzien

Das für die Darstellung der Cyanoalkyleisen-Reagenzien benötigte FeCl₂ wurde wie beschrieben^[6] durch die Reduktion von FeCl₃ in THF durch Zugabe von 1 Äquivalent Methyllithium (MeLi) bei –70 °C in situ hergestellt, da sich gezeigt hatte, daß dies günstiger ist, als von in Substanz dargestelltem, reinem FeCl₂ auszugehen^[1]. Eine bei der Reduktion durchgeführte Gasmessung ergab die in Gleichung (1) bezifferten Mengen von Methan und Ethan, was die Bildung von 0,83 Äquivalenten CH₃ anzeigt^[1].

Die erhaltene, hellbraune FeCl₂-Lösung, die keine Methylierungsaktivität zeigte, wurde bei –70 °C zur Lösung des jeweiligen lithiierten Nitrils getropft, wobei sich sofort dunkelbraune Lösungen bildeten. Auf diese Weise wurden nach Gleichung (2) die Reagenzien **3a–3c** erhalten. Die Fe-Komplexe des Typs **4a** und **4b** wurden analog durch Zugabe von 2 bzw. 4 Äquivalenten lithiiertem Nitril in situ dargestellt. Beide Arten erwiesen sich jedoch bei Konkurrenz-Umsetzungen mit Aldehyd-Keton-Paaren als unselektiv.



Entsprechend wurden die übrigen hypothetischen Übergangsmetallkomplexe der Tab. 2 in situ dargestellt. Der Gilman-Test auf Organolithium-Verbindungen mit Michlers Keton war mit Ausnahme der Umsetzungen von $(i\text{PrO})_4\text{Ti}$ mit 1 Äquivalent lithiiertem Propionitril zur Bildung von **10b** (Tab. 2) negativ.

Daß die Transmetallierung mit FeCl_2 nach Gleichung (2) quantitativ erfolgt war, zeigte sich auch in der dabei stattgefundenen Änderung der Reaktivität und Selektivität (Abschnitt C). Um diese chemischen Befunde durch einen physikalischen Nachweis zu untermauern und etwas über die Bindungsverhältnisse zu erfahren, wurde die Fe-Verbindung **3a** IR-spektroskopisch mit lithiiertem Acetonitril sowie mit der erstmals von Reetz et al.^[2] hergestellten Ti-Verbindung **1a** verglichen. Voraussetzung für die IR-Analyse bei Raumtemperatur war eine relativ hohe Thermostabilität der Reagenzien **3a** und **1a**. Diese konnte durch Kontrollumsetzungen mit 1 Äquivalent Benzaldehyd nachgewiesen werden: Nach Erwärmen der Lösungen auf Raumtemperatur, anschließendem Kühlen auf -70°C und Aldehydzugabe wurde immer noch relativ viel 3-Hydroxy-3-phenylpropanitril (55% aus **3a**, 49% aus **4a**) erhalten.

Tab. 1. IR-Absorptionen der CN-Valenzschwingungen von **3a**, **1a** und anderen metallierten Acetonitrilen

Verbindung	Wellenzahl $\tilde{\nu}(\text{CN})$ [cm^{-1}]	Solvens	Lit.
$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{FeCl}$ (3a)	2189	THF	
$\text{NC}-\text{CH}_2-\text{Ti}(\text{OiPr})_3$ (1a)	2193, 2053 schwach	THF	
$\text{NC}-\text{CH}_3$	2252	THF	[7]
$\text{NC}-\text{CH}_2\text{Li}$	2051, 2062	THF	[7]
$\text{NC}-\text{CH}_2\text{K}$	2049	THF	[7]
$\text{NC}-\text{CH}_2\text{Hg}$ (5)	2180	—	[8]
$[(\text{NC}-\text{CH}_2)_4\text{Ti}(\text{thf})_2]_n$ (6)	2192, 2187	Nujol	[9]

Die IR-Spektren von **3a** und **1a** wurden unter Schutzgas aufgenommen. Neben den dabei gefundenen Werten sind in Tab. 1 zum Vergleich auch einige der Literatur entnommene Daten angegeben. Die CN-Valenzschwingung von **3a** liegt um ca. 130 cm^{-1} höher als die von lithiiertem Acetonitril, so daß von der erfolgten Transmetallierung ausgegangen werden kann. Die relativ hohe Schwingungsfrequenz von **3a** weist auf eine ausgeprägte CN-Dreifachbindung hin. Sie entspricht in etwa den Schwingungsfrequenzen der Komplexe **5** und **6** in Tab. 1, bei denen kovalent gebundene Cyanomethyl-Gruppen angenommen werden. Damit kann die Imin-Struktur **7a** und die Imid-Struktur **7b** ausgeschieden werden, während die für **3a** formulierte Cyanomethyleisen-Struktur wahrscheinlich ist, wobei offen bleibt, ob eine aggregierte oder monomere Spezies vorliegt. Bei **1a** deutet die schwache Bande bei 2053 cm^{-1} darauf hin, daß die Verhältnisse komplizierter sind. — NMR-spektroskopische Untersuchungen der Verbindung **3a** waren wegen Paramagnetismus der Lösung unmöglich.

B) Untersuchungen der Aldehyd-versus-Keton-Selektivität

a) *Einzelumsetzungen*: Das Li-Reagenz **2** und das Fe-Reagenz **3a** wurden nach Gleichung (3) in getrennten Versu-

chen mit Benzaldehyd und Acetophenon umgesetzt, wobei nach unterschiedlichen Reaktionszeiten bei -70°C hydrolysiert und die Ausbeuten gaschromatographisch bestimmt wurden. Die Ergebnisse (Abb. 1) deckten die erwarteten Unterschiede zwischen den beiden Reagenzien auf. Während durch **2** sowohl der Aldehyd als auch das Keton bereits nach 5 min zu mehr als 90% zum jeweils erwarteten Hydroxynitril umgesetzt waren, entstand bei der 3stdg. Umsetzung mit **3a** das aus Acetophenon gebildete Hydroxynitril **9a** nur zu 7%. Auffallend bei der Reaktion von **3a** mit Benzaldehyd war neben der auch hier verringerten Ausbeute die deutlich geringere Reaktionsgeschwindigkeit.

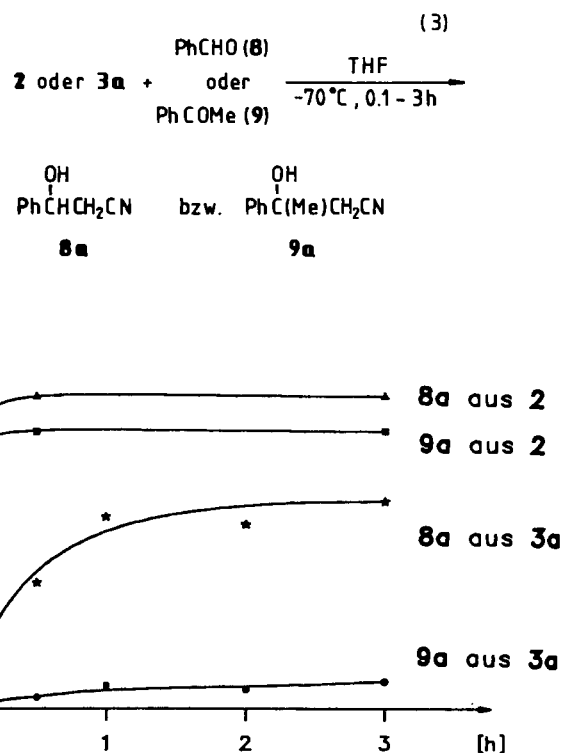


Abb. 1. Abhängigkeit der Ausbeuten an den β -Hydroxynitrilen **8a** und **9a** von der Reaktionszeit bei Umsetzungen nach Gleichung (3)

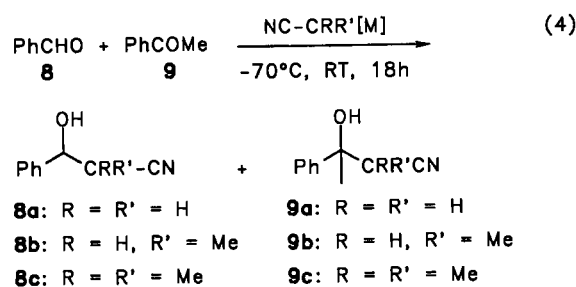
b) *Intermolekulare Konkurrenzumsetzungen*: Mit den in Tab. 2 aufgeführten, in situ dargestellten Cyanoalkyl-Übergangsmetall-Reagenzien wurden Konkurrenz-Umsetzungen nach Gleichung (4) durchgeführt. Hierbei zeigte sich, daß neben dem bekannten Ti-Komplex **1a** nur der Fe-Komplex **3a** und der Ti-at-Komplex **10a** den Cyanomethyl-Rest sehr aldehydselektiv übertragen und eine hohe Produktausbeute liefern. Für die aldehydselektive Übertragung des 1-Cyanoethyl- und Cyanoisopropyl-Restes erwiesen sich nur die Fe-Reagenzien **3b** und **3c** als brauchbar, während die Ti-Reagenzien **1b**, **10b** und **1c** versagten. Insgesamt erwies sich Fe somit als günstigstes Metall.

Ein weiterer Aspekt betrifft die *Nebenprodukte*: Bei einer Reihe von Reagenzien traten in erheblichem Umfang Aldolprodukte durch Reaktion von metalliertem Acetophenon mit Benzaldehyd oder Acetophenon auf (5–50%, gaschromatographisch abgeschätzt). Dies gilt für alle unselektiven

Tab. 2. Konkurrenz-Umsetzungen^[4c] metallierter Nitrile mit dem Substratpaar Benzaldehyd (**8**) und Acetophenon (**9**) nach Gleichung (4) im Molverhältnis 1:1:1 (n.b. = nicht bestimmt)

Reagenz ^[a]	Ausbeute (%)		Verhältnis 8a-c:9a-c	Wiederfindung (%)	
	8a-c	9a-c		8	9
NC-CH ₂ FeCl (3a)	82	7	92:8	9	86
NC-CHMeFeCl (3b)	51 (2:1) ^[b]	4 (1:1) ^[b]	93:7	37	78
NC-CMe ₂ FeCl (3c)	75	4	95:5	8	87
NC-CH ₂ Ti(OiPr) ₃ (1a)	78 ^[c] , 80	3 ^[c] , 3	≈96:4	8	95
NC-CH ₂ Ti(OiPr) ₄ Li (10a)	87 ^[d] , 79	1 ^[d] , 2	≈98:2	8	47
NC-CHMeTi(OiPr) ₃ (1b)	34 ^[d] , (2:1) ^[b]	34 ^[d] (n.b.) ^[b]	50:50	43	68
NC-CHMeTi(OiPr) ₄ Li (10b)	5	2	60:40	20	19
NC-CMe ₂ Ti(OiPr) ₃ (1c)	40 ^[e]	16 ^[e]	71:29	43	68
(NC-CH ₂) ₂ CrCl	15	<1	>94:6	n.b.	n.b.
NC-CH ₂ MnCl	64	17	79:21	5	35
NC-CH ₂ CoCl	37	32	54:46	16	19
NC-CH ₂ NiCl	39	33	54:46	4	5
NC-CH ₂ Cu	19	3	87:13	<1	4
NC-CH ₂ MgBr	30	12	71:29	28	48
NC-CH ₂ Li ^[f] (2)	54	47	53:47	<1	<1
NC-CHMeLi ^[f]	36 (3:1)	47 (1:1)	43:57	<1	<1
NC-CMe ₂ Li ^[f]	41	47	47:53	<1	<1

^[a] Die Formeln der Übergangsmetall-Reagenzien basieren lediglich auf der Stöchiometrie bei der Reagenzbildung. — ^[b] Diastereomerenverhältnisse in Klammern (bestimmt durch GC, die Reihenfolge entspricht der Retentionsfolge). — ^[c] Ergebnis von Reetz et al.^[2]. — ^[d] Ergebnis von Pieper^[4a]. — ^[e] Das Ergebnis von Pieper^[3,4a] (**8c:9c** = 46:54) konnte nicht bestätigt werden. — ^[f] Zusätzlich entstanden Aldolprodukte, nachgewiesen durch GC/MS.



Reagenzien, besonders aber für die stärker basischen Li-Reagenzien, die am Ende der Tab. 2 aufgeführt sind. Von Bedeutung als Nebenreaktion ist die Aldolreaktion jedoch auch bei dem hochselektiven Ti-at-Komplex **10a**. Unter Berücksichtigung der relativ geringen Wiederfindung an Acetophenon (< 50%) relativiert sich die Einschätzung von **10a** als günstiges Reagenz^[3], denn die hohe Selektivität geht mit der Zerstörung der Ketonkomponente einher. Bei den Fe-Reagenzien findet man dagegen neben der durchgehend ho-

hen Selektivität keine unerwünschte Zerstörung der Substrate.

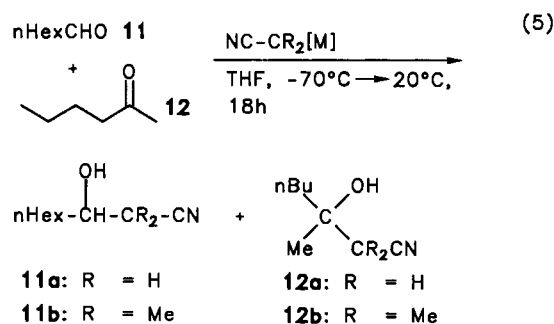
Bei Konkurrenzumsetzungen mit dem aliphatischen Substratpaar Heptanal (**11**) und 2-Hexanon (**12**) nach Gleichung (5) wurde die Überlegenheit der Fe-Reagenzien besonders deutlich: Während sich das neutrale Ti-Reagenz **1a** bei dem aromatischen Konkurrenzsystem **8/9** als sehr günstig erwiesen hatte, stellt es hier keine Alternative dar. Noch ungünstiger erwiesen sich die übrigen in Tab. 3 aufgeführten Ti-Reagenzien. Das mit **1c** erzielte schlechte Ergebnis deckt sich mit einem Resultat von Pieper^[4a], der bei der Umsetzung von **1c** mit dem aliphatischen Konkurrenzsystem Acetaldehyd/2-Pentanon nur eine Aldehydselektivität von 73:21 (Gesamtausbeute 66%) erreichen konnte.

Die geringe Eignung der Ti-Reagenzien **1c** und **10c** entspricht unserer Erfahrung, daß zur aldehydselektiven Übertragung von relativ sperrigen Resten Reagenzien mit mehreren sperrigen Alkoxyliganden ungeeignet sind^[3], da bei tiefen Temperaturen selbst Aldehydgruppen gegen diese

Tab. 3. Konkurrenz-Umsetzungen metallierter Nitrile mit dem Substratpaar Heptanal (**11**) und 2-Hexanon (**12**) nach Gleichung (5) im Molverhältnis 1:1:1

Reagenz ^[a]	Ausbeute (%)		Verhältnis 11a/b:12a/b	Wiederfindung (%)	
	11a/b	12a/b		11	12
NC-CH ₂ FeCl (3a)	85	6	93:7	2	75
NC-CMe ₂ FeCl (3b)	84	<1	>99:1	8	96
NC-CH ₂ Ti(OiPr) ₃ (1a)	52	9	85:15	22	81
NC-CH ₂ Ti(OiPr) ₄ Li (10a)	51	30	63:27	5	25
NC-CMe ₂ Ti(OiPr) ₃ (1c)	47	14	77:23	45	57
NC-CMe ₂ Ti(OiPr) ₄ Li (10c)	0	0	—	21	59
NC-CH ₂ Li (2)	33	49	40:60	<1	28
NC-CMe ₂ Li	29	30	50:50	5	17

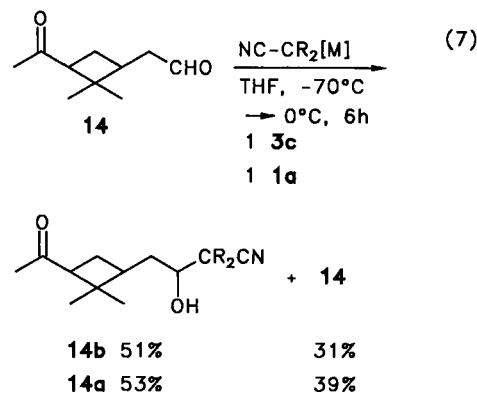
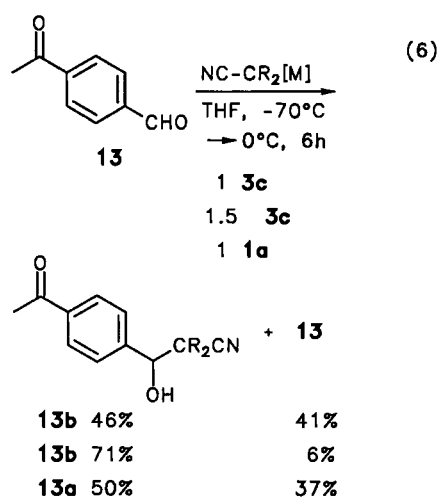
^[a] Die Formeln der Übergangsmetall-Reagenzien basieren lediglich auf der Stöchiometrie bei der Reagenzbildung.



Reagenzien inert sind, was zu höheren Reaktionstemperaturen zwingt. Im Gegensatz zu den Ti-Reagenzien enthalten die Fe-Reagenzien neben den Cyanoalkyl- und Chlorliganden nur koordinativ gebundene und damit viel leichter verdrängbare THF-Liganden. Sie besitzen daher einen geringeren effektiven Raumananspruch, was ihre gute Eignung zur aldehydselektiven Übertragung des 1-Cyanoethyl- und Cyanoisopropyl-Restes erklärt. — In Betracht gezogen werden muß, daß der Übertragung des Cyanoisopropyl-Restes eine Homolyse der Fe—C-Bindung vorausgeht.

c) *Intramolekulare Konkurrenzumsetzungen:* Bei organischen Synthesen sind hochselektive Reagenzien erwünscht, mit denen aufwendige Schutzgruppen-Techniken vermieden werden können. Die damit durchgeführten Reaktionen sollten so schonend verlaufen, daß das nicht umgesetzte wertvolle Edukt möglichst quantitativ wiedergewonnen werden kann. An den intramolekularen Konkurrenzsystemen **13** und **14** wurde mit zwei Reagenzien, die sich bei den Untersuchungen von Abschnitt B,b) als günstig erwiesen hatten, exemplarisch nachgewiesen [Gleichungen (6) und (7)], daß die Ergebnisse der intermolekularen Konkurrenzumsetzungen auf intramolekulare Systeme übertragbar sind. Bei der Umsetzung von **3c** mit **13** konnte durch Anwendung eines Reagenzüberschusses eine deutliche Ausbeutesteigerung ohne Minderung der Selektivität erzielt werden. Die Ausbeute und Edukt-Wiederfindung wurden jeweils durch Isolierung der Substanzen ermittelt. Ein Angriff auf die Keto-funktion konnte nur in Spuren (<1%) durch GC/MS-Kopplung nachgewiesen werden. — Da die Ketoaldehyde **13** und **14** nur in kleinen Mengen zur Verfügung standen und ihre erneute Synthese aus finanziellen Gründen Schwierigkeiten bereitet hätte, wurde darauf verzichtet, durch Umsetzungen mit **13** und **14** einen Vergleich zwischen den Reagenzien **1a/3a** und **1c/3c** durchzuführen. Dies erscheint gerechtfertigt, da sich in unserem Arbeitskreis bei vielen Umsetzungen mit Alkylübergangsmetall-Reagenzien (Metall = Ti, V, Nb, Cr, Mn, Cu, Ag, Au) gezeigt hat, daß die in intermolekularen Konkurrenz-Umsetzungen ermittelten Selektivitäten sich bestätigen, wenn man zu intramolekularen Konkurrenzsystemen übergeht, bei denen die funktionellen Gruppen infolge der Starrheit des Moleküls sich einander nicht nähern können.

Der literaturbekannte^[10] Ketoaldehyd **13** wurde auf einem neuen, sehr günstigen Weg aus Terephthaldialdehyd (siehe Exp. Teil) dargestellt. **14** wurde nach Literaturangaben^[11] synthetisiert.



Diese Untersuchungen wurden durch die *Deutsche Forschungsgemeinschaft*, die *Volkswagen-Stiftung* sowie durch den *Fonds der Chemischen Industrie* gefördert.

Experimenteller Teil

Alle Untersuchungen mit metallorganischen Verbindungen wurden in getrockneten Lösungsmitteln (THF vor Gebrauch unter Argon von Kalium/Benzophenon destilliert) durchgeführt. Methyl-lithium: 1.6 M in Ether; *n*-Butyllithium 1.6 M in *n*-Hexan. — Schmelzpunkte: nicht korrigiert, Schmelzpunktapparat FP5/FP51 der Fa. Mettler. — Blitz-Säulenchromatographie: Silicagel 60 der Fa. Merck (Korngröße 0.040–0.063 mm) — Kapillar-GC: Shimadzu GC-9A mit 25-m-Fused-Silica-Säule FS-SE 52. Die Ausbeutebestimmungen durch GC erfolgten unter Verwendung authentischer Vergleichssubstanzen nach der Methode des inneren Standards^[12] mit *n*-Dodecan und Biphenyl als innerem Standard. — IR-Spektren: FT-IR-Gerät, Biorad Digilab Division FTS 45. — ¹H-NMR: Bruker WM 300 (300 MHz) mit Tetramethylsilan als innerem Standard. — ¹³C-NMR: Bruker WM 300 (75.4 MHz), innerer Standard: Deuteriochloroform, Zuordnung der Signale z.T. über DEPT- und IN-EPT-Messungen. — MS: Varian MAT CH-7 (70 eV). — Petrol-ether: Siedebereich 30–60 °C.

1. Darstellung der metallorganischen Reagenzien

1.1. *Lithiierung der Nitrile:* Die Lithiierung von Acetonitril erfolgte mit *n*-BuLi, die von Propionitril und Isobutyronitril mit Lithiumdiisopropylamid in THF nach Lit.^[13–16]

1.2. Transmetallierung der lithiierten Nitrile mit Übergangsmetallhalogeniden

FeCl₂: Zur Herstellung einer 0.25 M FeCl₂-Lösung wurde eine entsprechende Lösung von FeCl₃ in THF auf –70°C abgekühlt, mit einer äquimolaren Menge MeLi versetzt und 15 min bei dieser Temperatur gerührt. Von der hellen, gelbbraunen Lösung wurde 1 Äquivalent FeCl₂ den nach 1.1. lithiierten Nitrilen bei –70°C zugeotropft und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Es entstanden dunkelbraune Lösungen der Reagenzien **3a**, **3b** und **3c**.

(iPrO)₃TiCl und (iPrO)₄Ti: Die nach 1.1. lithiierten Nitrile wurden bei –70°C mit einer äquimolaren Menge (iPrO)₃TiCl (als 2 M Lösung in *n*-Hexan) oder (iPrO)₄Ti versetzt. Nach 0.5 h waren orangefarbene Lösungen der Reagenzien **1a** und **10a** (mit LiCH₂CN) bzw. rote Lösungen der Reagenzien **1b**, **1c**, **10b** und **10c** entstanden.

CrCl₃(thf)₃: Das nach 1.1. lithiierte Acetonitril wurde bei –70°C mit der Hälfte einer äquimolaren Menge einer ges. Lösung von CrCl₃(thf)₃ in THF versetzt, auf –40°C erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt.

MnCl₂: Das nach 1.1. lithiierte Acetonitril wurde bei –70°C mit 1 Äquivalent MnCl₂ versetzt und mit THF auf das doppelte Volumen verdünnt. Die Suspension wurde auf –10°C erwärmt und 2 h bei dieser Temperatur gerührt, bis sich eine dunkelrote Reagenzlösung gebildet hatte.

CoCl₂ und NiCl₂: Das nach 1.1. lithiierte Acetonitril wurde mit 1 Äquivalent CoCl₂ oder NiCl₂ versetzt, mit THF auf das doppelte Volumen verdünnt und 1 h bei –60°C gerührt. Es entstand eine dunkelblaugrüne Lösung (CoCl₂) bzw. eine braunbeige Suspension (NiCl₂).

CuI: Das nach 1.1. lithiierte Acetonitril wurde nach Corey^[17] bei –30°C mit einer äquimolaren Menge CuI versetzt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt, bis eine braunbeige Suspension entstanden war.

2. Darstellung der eingesetzten Carbonylverbindungen

Die hier nicht erwähnten Ausgangsverbindungen wurden über den Chemikalienhandel bezogen und fachgerecht gereinigt.

4-Acetylbenzaldehyd (13): Zu einer Suspension von 4.0 g (30 mmol) Terephthalaldehyd in 100 ml THF wurde bei –70°C langsam 30 mmol MeMgBr getropft. Nach beendeter Zugabe des Grignard-Reagenzes wurde auf Raumtemperatur erwärmt. Nach ca. 2 h wurde mit 20 ml H₂O und 20 ml 2 N HCl hydrolysiert, mit 100 ml Ether verdünnt und die wäßrige Phase zweimal mit 50 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit 50 ml H₂O gewaschen und mit einer konz. wäßrigen Lösung von 15.6 g (150 mmol) NaHSO₃ 0.5 h intensiv gerührt. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde die wäßrige dreimal mit je 50 ml Ether gewaschen und mit 100 ml Ether versetzt. Nach vorsichtiger Zugabe einer konz. wäßrigen Lösung von 21.0 g (150 mmol) K₂CO₃ wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige dreimal mit je 50 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Extrakte wurden mit je 50 ml H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreit. 1.75 g (39%) 1-(4-Formylphenyl)-1-ethanol als farbloses Öl. Diese bekannte Verbindung wurde im folgenden ohne weitere Reinigung eingesetzt. — Zur Darstellung des Ketoaldehyds **13** durch Pfizner-Moffat-Oxidation^[18] wurde eine Lösung von 1.75 g (12.0 mmol) 1-(4-Formylphenyl)-1-ethanol in 20 ml DMSO mit 7.25 g (35.0 mmol) DCC, gelöst in 10 ml Benzol, versetzt. Nach Zugabe von 0.15 g H₃PO₄ wurde 2 h bei Raumtemp. gerührt, mit 50 ml Essigester verdünnt und vorsichtig mit einer konz. Lösung von 5.0 g Oxalsäure in Methanol versetzt. Die Lösung wurde im Wasserstrahl-

vakuum eingeeengt, der Rückstand in 50 ml Ether aufgenommen, filtriert und erneut eingeeengt: 1.55 g gelbliches, öliges Rohprodukt. Nach blitzchromatographischer Reinigung (2 × 12 cm, SiO₂, Ether/Petrolether, 3:1) konnten 1.15 g (67%) **13** als farblose Kristalle mit Schmp. 34°C (Lit.^[19] 32.9–34°C) isoliert werden. Das ¹H-NMR-Spektrum stimmte mit dem Literaturspektrum^[20] überein.

2-(3-Acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl)ethanol (14): Der Ketoaldehyd **14** wurde nach Conia und Faget^[11] dargestellt. Man erhielt 26.6 g (79%) Rohprodukt als gelbe Flüssigkeit. Fraktionierende Destillation ergab 19.8 g (59%) **14** als farblose Flüssigkeit mit Sdp. 87°C/1 Torr (Lit.^[21] 92°C/1.5 Torr).

3. Darstellung der Vergleichsverbindungen

Die im folgenden aufgeführten Vergleichsverbindungen entstanden teilweise als Diastereomergemische. Aufgrund fehlender Literaturdaten war in keinem Fall eine eindeutige Zuordnung der Struktur der Diastereomere möglich. Das Diastereomerenverhältnis wurde gaschromatographisch bestimmt; die Numerierung der einzelnen Diastereomere entspricht dem jeweiligen gaschromatographischen Retentionsverhalten.

3.1. Allgemeine Arbeitsvorschriften (AAV)

AAV 1 für die Herstellung der Cyanomethyl-Derivate: Die Darstellung der β-Hydroxynitrile aus Acetonitril erfolgte in Anlehnung an Kaiser und Hauser^[13]. Zu einer Lösung von 0.11 g (2.7 mmol) Acetonitril in 10 ml THF wurden bei –70°C 2.5 mmol *n*-BuLi gegeben, dann wurde 1 h bei dieser Temp. gerührt. Daraufhin wurden 2.5 mmol der Carbonylverbindung, gelöst in 2 ml THF, zugeotropft, und nach 1 h wurde bei –70°C auf Raumtemp. erwärmt. Nach insgesamt 2 h wurde mit 2 ml H₂O hydrolysiert, falls nötig mit verd. HCl angesäuert und mit 20 ml Ether verdünnt. Nach Abtrennen der organischen Phase wurde noch zweimal mit je 20 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt wurde blitzchromatographisch gereinigt (12 × 3 cm, SiO₂, Petrolether/Ether, 2:1).

AAV 2 für die Herstellung der 1-Cyanoethyl- und Cyanoisopropyl-Derivate: Die Darstellung der β-Hydroxynitrile erfolgte in Anlehnung an Vorschriften von Watt^[14] sowie Cuvigny et al.^[15,16]. Zu einer Lösung von 0.25 g (2.5 mmol) Diisopropylamin in 10 ml THF wurden bei –70°C 2.5 mmol *n*-BuLi und nach 0.5 h 0.14 g (2.6 mmol) Propionitril oder 0.18 g (2.6 mmol) Isobutyronitril, gelöst in 1 ml THF, gegeben. Nach 0.5 h wurden 2.5 mmol Carbonylkompone, gelöst in 2 ml THF, zugeotropft, und nach 1 h wurde bei –70°C auf Raumtemp. erwärmt. Nach insgesamt 2 h wurde mit 2 ml 1 N HCl hydrolysiert und wie bei AAV 1 aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde blitzchromatographisch gereinigt (12 × 3 cm, SiO₂, Petrolether/Ether, 2:1).

3.2. Bekannte Vergleichssubstanzen

Die nachfolgend aufgeführten literaturbekannten β-Hydroxynitrile wurden nach AAV 1 oder 2 dargestellt und durch GC/MS-Kopplung und den Vergleich der physikalischen und spektroskopischen Daten mit Literaturangaben identifiziert. Erzielte Ausbeuten: Lit.^[4c].

3-Hydroxy-3-phenylpropanitril (8a): Lit.^[13]. — **3-Hydroxy-3-phenylbutannitril (9a):** Lit.^[22]. — **3-Hydroxy-2-methyl-3-phenylpropanitril (8b):** Lit.^[23]. — **3-Hydroxy-2-methyl-3-phenylbutannitril (9b):** Lit.^[24]. — **3-Hydroxy-2,2-dimethyl-3-phenylpropanitril (8c):** Lit.^[15]. — **3-Hydroxynonannitril (11a):** Lit.^[15]. — **3-Hydroxy-3-methylheptannitril (12a):** Lit.^[15].

3.3. Bisher nicht beschriebene Vergleichssubstanzen

3-Hydroxy-2,2-dimethyl-3-phenylbutannitril (9c): 0.36 g (76%) **9c** wurden aus Acetophenon und Isobutyronitril nach AAV 2 als farblose Kristalle mit Schmp. 88 °C (Petrolether) erhalten. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 (s; 3H, CH₃), 1.34 (s; 3H, CH₃), 1.83 [s; 3H, CH₃-C(OH)], 2.13 (s; 1H, OH), 7.27–7.40 (m; 3H, *m*- und *p*-Aromaten-H), 7.48–7.56 (m; 2H, *o*-Aromaten-H).

C₁₂H₁₅NO (189.3) Ber. C 76.16 H 7.99 N 7.40
Gef. C 76.13 H 8.02 N 7.29

3-Hydroxy-2,2-dimethylnonannitril (11b): Nach AAV 2 wurde aus Heptanal und Isobutyronitril nach blitzchromatographischer Reinigung (12 × 3 cm, SiO₂, Petrolether/Ether, 1:1) 0.38 g (83%) **11b** als farblose Flüssigkeit dargestellt, *n*_D²⁰ = 1.4420. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.89 (t; ³J = 6.6 Hz, 3H, CH₃CH₂), 1.20–1.75 (m; 10H, CH₂), 1.33 (s; 3H, CH₃), 1.37 (s; 3H, CH₃), 1.97 (s, br.; 1H, OH), 3.43 [m; 1H, CH(OH)]. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.95 (CH₃CH₂), 22.48 (CH₂), 22.93 (2 CH₃), 26.13 (CH₂), 28.97 (CH₂), 31.63 (CH₂), 32.06 (CH₂), 38.41 (C), 76.02 (CH), 124.10 (CN). — GC/MS (70 eV): *m/z* (%) = 183 (0.03) [M⁺], 115 (4), 98 (4), 97 (21), 96 (3), 70 (16), 69 (100), 57 (11), 55 (63), 43 (20), 41 (27).

C₁₁H₂₁NO (183.3) Ber. C 72.08 H 11.55 N 7.64
Gef. C 72.35 H 11.65 N 8.08

3-Hydroxy-2,2,3-trimethylheptannitril (12b): Nach AAV 2 wurden aus 2-Hexanon und Isobutyronitril nach blitzchromatographischer Reinigung (12 × 3 cm, SiO₂, Petrolether/Ether, 1:1) 0.31 g (73%) **12b** als farblose Flüssigkeit isoliert, *n*_D²⁰ = 1.4478. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.94 (t; ³J = 7.0 Hz, 3H, CH₃CH₂), 1.27 (s; 3H, CCH₃), 1.37, 1.38 [s; 6H, C(CH₃)₂], 1.30–1.65 (m; 6H, CH₂), 1.59 (s; 1H, OH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.96 (CH₃CH₂), 21.03 (CCH₃), 21.99 [C(CH₃)₂], 23.06 (CH₂), 25.55 (CH₂), 36.09 (CH₂), 42.71 [C(CH₃)₂], 74.46 [C(OH)], 124.76 (CN). — GC/MS (70 eV): *m/z* (%) = 154 (1.8) [M⁺ – 15], 112 (32), 101 (50), 83 (13), 70 (100), 57 (16), 55 (21), 45 (40), 43 (47).

C₁₀H₁₉NO (169.3) Ber. C 70.96 H 11.31 N 8.28
Gef. C 71.22 H 11.56 N 8.69

3-(4-Acetylphenyl)-3-hydroxypropannitril (13a): Eine Lösung von 0.05 g (1.2 mmol) Acetonitril in 10 ml THF wurde bei –70 °C mit 1 mmol *n*-BuLi lithiiert und nach 1 h mit 0.26 g (1 mmol) (iPrO)₃TiCl versetzt. Nach 0.5 h wurden 0.15 g (1.0 mmol) 4-Acetylbenzaldehyd (**13**), gelöst in 2 ml THF, zugegeben, und innerhalb von 6 h wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt. Nach Hydrolyse mit 2 ml 1 N HCl wurde wie bei AAV 1 aufgearbeitet. Blitzchromatographische Reinigung (12 × 2 cm, SiO₂, Ether/Petrolether, 4:1) des Rohprodukts ergab 0.10 g (53%) **13a** als farblose Kristalle, Schmp. 70–72 °C (Petrolether). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.00–2.60 (s, br.; 1H, OH), 2.61 (s; 3H, CH₃), 2.78 (d; ³J = 6.1 Hz, 2H, CH₂), 5.13 (t; ³J = 6.1 Hz, 1H, CH), 7.50–7.53 (m; 2H, Aryl-H), 7.96–8.00 (m; 2H, Aryl-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 26.66 (CH₃), 27.86 (CH₂), 69.37 (CH), 116.94 (CN), 125.77 (aromat. CH), 128.85 (aromat. CH), 137.12 (aromat. CH), 146.13 (aromat. C), 198.02 (CO). — GC/MS (70 eV): *m/z* (%) = 189 (4) [M⁺], 174 (37), 149 (100), 134 (38), 106 (27), 91 (7), 77 (19), 51 (13), 43 (74).

C₁₁H₁₁NO₂ (189.2) Ber. C 69.83 H 5.86 N 7.40
Gef. C 69.56 H 5.76 N 7.04

3-(4-Acetylphenyl)-3-hydroxy-2,2-dimethylpropannitril (13b): Eine Lösung von 0.10 g (1.0 mmol) Diisopropylamin in 5 ml THF wurde bei –70 °C mit 2 mmol *n*-BuLi und nach 15 min mit 0.07 g (1 mmol) Isobutyronitril versetzt. Nach weiteren 0.5 h bei –70 °C wurden 4 ml einer 0.25 M FeCl₂-Lösung in THF (hergestellt durch die Reduktion einer FeCl₃-Lösung in THF mit einer äquimolaren

Menge MeLi) bei –70 °C zugegeben. Nach 1 h erfolgte die Zugabe von 0.15 g (1.0 mmol) 4-Acetylbenzaldehyd (**13**), gelöst in 2 ml THF, bei –70 °C. Innerhalb von 6 h wurde langsam auf Raumtemp. erwärmt und mit 2 ml 1 N HCl hydrolysiert. Die Lösung wurde mit 20 ml Ether verdünnt, die organische Phase abgetrennt und die wässrige Phase zweimal mit je 20 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit H₂O gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und im Wasserstrahlvakuum vom Lösungsmittel befreit. Die Reinigung des Rohprodukts durch Blitzchromatographie (12 × 2 cm, SiO₂, Ether/Petrolether, 2:1) ergab 0.11 g (51%) **13b** als farblose Kristalle, Schmp. 109 °C (Petrolether). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.25, 1.43 [s; 6H, C(CH₃)₂], 2.60 (s; 3H, CH₃), 2.72 (s, br.; 1H, OH), 4.64 (s; 1H, CH), 7.52–7.55 (m; 2H, Aryl-H), 7.93–7.96 (m; 2H, Aryl-H). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 23.00 (CH₃), 23.49 (CH₃), 26.63 (CH₃), 38.89 [C(CH₃)₂], 76.60 (CH), 132.32 (CN), 127.63 (aromat. CH), 128.15 (aromat. CH), 137.04 (aromat. C), 144.29 (aromat. C), 198.19 (CO). — MS (70 eV): *m/z* (%) = 217 (8) [M⁺], 202 (4), 187 (5), 169 (9), 149 (68), 133 (100), 105 (57), 91 (16), 77 (67), 68 (58), 51 (64).

C₁₃H₁₅NO₂ (217.3) Ber. C 71.87 H 6.96 N 6.45
Gef. C 71.83 H 6.90 N 6.50

4-(3-Acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl)-3-hydroxybutannitril (14a): Die Darstellung erfolgte entsprechend der Darstellung von **13a** aus 0.09 g (2.2 mmol) Acetonitril in 10 ml THF, 2 mmol *n*-BuLi, 0.52 g (2 mmol) (iPrO)₃TiCl und 0.34 g (2.0 mmol) (3-Acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl)ethanal (**14**). Nach blitzchromatographischer Reinigung (12 × 3 cm, SiO₂, Ether/Petrolether, 6:1) konnten 0.21 g (50%) **14a** als farblose Flüssigkeit isoliert werden, *n*_D²⁰ = 1.4769. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.80–0.81 (s; 3H, CH₃), 1.25, 1.26 (s; 3H, CH₃), 1.27–1.65 (m; 2H, CH₂CH), 1.75–2.15 (m; 3H, CH₂COH, CHCH₂), 1.99 (s; 3H, CH₃CO), 2.35–2.60 (m; 2H, CH₂CN), 2.82 (m; 1H, CHCO), 2.98 (m; 1H, OH), 3.83 [m; 1H, CH(OH)]. — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.18, 17.28 (CH₃), 22.75, 23.51 (CH₂CH), 26.17, 26.57 (CH₂COH), 29.97, 30.05, 30.22 (CH₃, CH₃CO), 36.45, 36.57 (CH₂CN), 37.96, 38.28 (CHCH₂), 43.11, 43.37 (C), 54.02, 54.35 (CHCO), 65.56, 66.67 [CH(OH)], 117.69 (CN), 208.36 (CO). — GC/MS (70 eV): *m/z* (%) = 209 (2.4) [M⁺], 194 (4.6), 166 (5), 139 (10), 126 (17), 108 (14), 98 (47), 95 (25), 83 (98), 71 (62), 69 (100), 55 (28), 43 (80).

C₁₂H₁₉NO₂ (209.3) Ber. C 68.87 H 9.15 N 6.69
Gef. C 68.34 H 9.15 N 6.31

4-(3-Acetyl-2,2-dimethylcyclobutyl)-3-hydroxy-2,2-dimethylbutannitril (14b): Die Darstellung erfolgte entsprechend der Darstellung von **13a** aus 0.20 g (2.0 mmol) Diisopropylamin in 10 ml THF, 2 mmol *n*-BuLi, 0.14 g (2.0 mmol) Isobutyronitril, 2 mmol FeCl₂ und 0.34 g (2.2 mmol) **14**. Nach blitzchromatographischer Reinigung (12 × 3 cm, SiO₂, Ether/Petrolether, 5:1) konnten 0.23 g (49%) **14b** als zähes, farbloses Öl erhalten werden. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.86, 0.88 (s; 3H, CH₃), 1.20–1.60 [m; 11H, C(CH₃)₂, CH₃, CH₂CH], 1.69–1.78 (m; 1H, OH), 2.04, 2.05 (s; 3H, CH₃CO), 1.69–2.28 [m; 3H, CH₂C(OH), CHCH₂], 2.88 (m; 1H, CHCO), 3.30–3.35 (m; 1H, CHCOH). — ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.09, 17.45 (CH₃), 22.14, 22.69, 22.83, 22.88 [C(CH₃)₂CN], 22.35, 23.83 (CH₂CH), 29.98, 30.10, 30.61 (CH₃, CH₃CO), 31.68, 32.55 [CH₂C(OH)], 38.25, 39.02 (CH₂CH), 38.51, 38.58 (CCN), 43.05, 43.35 (C), 53.93, 54.33 (CHCO), 73.66, 75.63 [CHC(OH)], 123.88 (CN), 208.24 (CO). — GC/MS (70 eV): *m/z* (%) = 222 (2.7) [M⁺ – 15], 194 (2.3), 167 (4.8), 152 (1.5), 126 (8), 123 (14), 108 (15), 98 (45), 83 (90), 71 (55), 70 (42), 69 (67), 55 (35), 43 (100).

C₁₄H₂₃NO₂ (237.4) Ber. C 70.85 H 9.77 N 5.90
Gef. C 70.72 H 9.82 N 5.72

4. Umsetzungen der Cyanoalkylmetall-Reagenzien mit verschiedenen Substraten

Einzelumsetzungen erfolgten unter den Bedingungen von Gleichung (3), Konkurrenz-Umsetzungen unter den Bedingungen von Gleichung (4)–(7) im Abschnitt B) des allgemeinen Teils.

Allgemeine Arbeitsvorschrift 3 (AAV 3): Zu den nach 1.2. hergestellten Reagenzlösungen wurden bei -70°C die organischen Substrate in äquimolaren Mengen als Lösung in THF getropft. Die Reaktionsmischungen wurden innerhalb von 18 h auf Raumtemp. erwärmt, mit 5 ml 1 N HCl hydrolysiert und mit 20 ml Ether verdünnt. Nach Abtrennung der organischen Phase wurde die wäßrige Phase zweimal mit je 20 ml Ether ausgeschüttelt, die vereinigten organischen Phasen wurden mit H_2O gewaschen und mit MgSO_4 getrocknet. Die Ausbeuten wurden entweder gaschromatographisch oder nach Entfernen des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum und Reinigung mittels Blitzchromatographie durch Isolierung bestimmt.

Auswertung. — **Versuche mit Benzaldehyd, Acetophenon, Heptanal und 2-Hexanon:** GC-Auswertung (innere Standards: Dodekan, Biphenyl; Anfangstemp. $60-80^{\circ}\text{C}$, Haltezeit 6 min, Endtemp. 260°C) unter Verwendung authentischer Vergleichssubstanzen (siehe 3.).

Versuche mit 13 und 14: Blitzchromatographische Isolierungen wie unter 3. bei der Darstellung von **13a**, **13b**, **14a** und **14b** beschrieben.

Die Ergebnisse dieser Umsetzungen sind in Abb. 1, Tab. 2 und 3 sowie in den Gleichungen (6) und (7) angegeben.

CAS-Registry-Nummern

1a: 97364-09-5 / **1b:** 138785-79-2 / **1c:** 138785-80-5 / **2:** 20428-58-4 / **3a:** 138785-81-6 / **3a** (NCCH_2Cr statt Fe): 138785-82-7 / **3a** (Mn statt Fe): 138785-83-8 / **3a** (Co statt Fe): 138785-84-9 / **3a** (Ni statt Fe): 138785-85-0 / **3a** (Cu statt FeCl): 35219-76-2 / **3a** (MgBr statt FeCl): 138785-86-1 / **3b:** 138785-87-2 / **3b** (Li statt FeCl): 59263-57-9 / **3c:** 138785-88-3 / **3c** (Li statt FeCl): 55440-70-5 / **8a:** 17190-29-3 / **8b** (R^*, R^*): 29478-57-7 / **8b** (R^*, S^*): 29478-58-8 / **8c:** 50654-42-7 / **9a:** 14368-31-1 / **9b** (R^*, R^*): 132699-32-2 / **9b** (R^*, S^*): 132699-34-4 / **9c:** 100389-85-3 / **10a:** 138785-95-2 / **10b:** 138813-26-0 / **10c:** 138813-27-1 / **11a:** 30683-75-1 / **11b:** 138785-89-4 / **12a:** 50654-38-1 / **12b:** 138785-90-7 / **13:** 3457-45-2 / **13a:** 138785-91-8 / **13b:** 138785-92-9 / **14:** 2704-78-1 / **14a:** 138785-93-0 / **14b:** 138785-94-1 / **CuI:** 7681-65-4 / **NiCl₂:** 7718-54-9 / **CoCl₂:** 7646-79-9 / **MnCl₂:** 7773-01-5 / **(iPrO)₃TiCl:** 20717-86-6 / **CrCl₃:** 10025-73-7 /

FeCl₂: 7758-94-3 / **Benzaldehyd:** 100-52-7 / **Acetophenon:** 98-86-2 / **2-Hexanon:** 591-78-6 / **Acetonitril:** 75-05-8 / **Terephthalaldehyd:** 623-27-8 / **Heptanal:** 111-71-7 / **Propannitril:** 107-12-0 / **Isobutyronitril:** 78-82-0 / **2-Propanol, Titan(4+)-Salz:** 546-68-9 / **1-(4-Formylphenyl)-1-ethanol:** 80463-21-4

- [¹] III. Mitteilung: T. Kauffmann, B. Laarmann, D. Menges, G. Neiteler, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 163–169.
 [²] M. T. Reetz, R. Steinbach, B. Wenderoth, J. Westermann, *Chem. Ind.* **1981**, 541–542; M. T. Reetz, *Top. Curr. Chem.* **1982**, 106, 1–54; M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **1986**, S. 78.
 [³] T. Kauffmann, in *Organometallics in Organic Synthesis 2*, (Hrsg. H. Werner, G. Erker) Springer, Berlin, **1989**, S. 161–183.
 [⁴] Dissertationen, Universität Münster: [^{4a}] H. Pieper, **1985**. — [^{4b}] T. Möller, **1988**. — [^{4c}] H. Kieper, **1990**.
 [⁵] E. Bischoff, Diplomarbeit, Universität Münster, **1989**.
 [⁶] H. J. Spiegl, G. Groh, H. J. Berthold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 398, 225–230; H. J. Berthold, H. J. Spiegl, *ibid.* **1972**, 391, 193–202.
 [⁷] I. N. Juchnowski, J. S. Dimitrova, I. G. Binev, J. Kaneti, *Tetrahedron* **1978**, 34, 779–783.
 [⁸] R. Das, C. A. Wilkie, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 4555–4557.
 [⁹] K. H. Thiele, H. Krüger, E. Köhler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 437, 210–212.
 [¹⁰] C. F. Nutaitis, G. W. Gribble, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 4287–4290 und Lit. [^{19,20}].
 [¹¹] J. M. Conia, C. Faget, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1964**, 1963–1968.
 [¹²] R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, 2. Aufl., 4. Teil, Hochschultaschenbücher, Bibliographisches Institut, Mannheim, **1969**, S. 211.
 [¹³] E. M. Kaiser, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* **1968**, 33, 3402–3408.
 [¹⁴] D. S. Watt, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 707–710.
 [¹⁵] T. Cuvigny, P. Hullot, M. Larcheveque, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 57, C36–C38.
 [¹⁶] M. Larcheveque, P. Hullot, T. Cuvigny, *J. Organomet. Chem.* **1973**, 57, C33–C35.
 [¹⁷] E. J. Corey, I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.* **1972**, 487–489.
 [¹⁸] K. E. Pflitzner, J. G. Moffat, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 5670–5678.
 [¹⁹] W. K. Detweiler, E. D. Amstutz, *J. Am. Chem. Soc.* **1950**, 72, 2882–2884.
 [²⁰] D. Milstein, J. K. Stille, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 1613–1618.
 [²¹] H. E. Eschmazi, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 2905–2906.
 [²²] A. Uchida, S. Saito, S. Matsuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, 42, 2989–2991.
 [²³] J. Canceill, J. Jaques, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1970**, 21, 2180–2187.
 [²⁴] N. Goasdoué, M. Gaudemar, *J. Organomet. Chem.* **1972**, 39, 17–27.

[400/91]