

Organomolybdän- und Organowolfram-Reagenzien, IV^[1]**Über die Chemoselektivität des carbonylmethylenierenden Reagenzes aus 2 MoOCl₃(THF)₂ und 4 CH₃Li**

Thomas Kauffmann*, Jürgen Baune, Petra Fiegenbaum, Ursula Hansmersmann, Christel Neiteler, Michael Papenberg und Raphael Wieschollek

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

Eingegangen am 30. März 1992

Key Words: Carbonylolefination / Chemoselectivity / μ -Methylene complexes / Molybdenum reagent / Tungsten reagent

Organomolybdenum and Organotungsten Reagents, IV^[1]. – About the Chemoselectivity of the Carbonylmethylenating Reagent from 2 MoOCl₃(THF)₂ and 4 CH₃Li

From a series of carbonylolefinating Mo complexes the reagent "3", obtained by low-temperature methylation of two equivalents of MoOCl₃(THF)₂ with four equivalents of methyl lithium and warming up, is especially favourable for chemoselective carbonylolefination reactions. It is readily accessible, reacts at low temperatures, exhibits high aldehyde-versus-ketone selectivity (Tables 1, 2; Scheme 2), high

cheleselectivity (preference of a keto group in the α - or β -position to a hydroxy group before an isolated keto group: Table 4; Scheme 3), and in some cases anticheleselectivity (Table 6). It is nonbasic and tolerates hydroxy groups (even water in the solvent) as well as acyl chloride groups (Table 8). – The chemoselectivity of 3 is compared in several cases with other carbonylolefinating reagents.

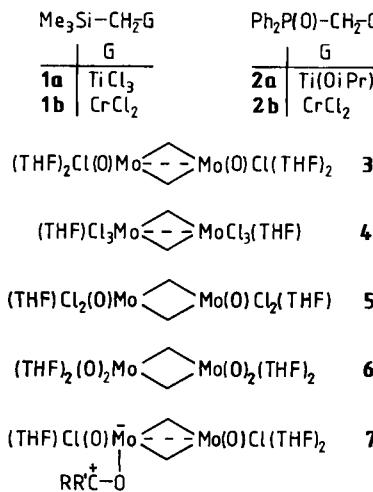
Der hohe Stellenwert der Carbonylolefinierung in der organischen Synthese wird augenfällig durch die häufige Anwendung der Umkehrung dieser Reaktion bei der Syntheseplanung nach dem Retrosynthese-Konzept^[2]. Nach der Entdeckung der klassischen Carbonylolefinierungs-Reagenzien (Wittig-, Horner-Emmons-, Peterson-Typ) wurden weniger basische, hochaktive carbonylolefinierende Reagenzien gefunden (Schrock-Carben-Komplexe^[3,4] sowie die von Tebbe^[5] und Schwartz^[6] beschriebenen maskierten Schrock-Carben-Komplexe). Da alle genannten Reagenzien, wie einige Literaturdaten und Kontrollversuche zeigten^[7a,7b], wenig chemoselektiv sind, bemühten wir uns um die Bereitstellung chemoselektiver Carbonylolefinierungs-Reagenzien. Dies führte zu modifizierten Peterson- und Horner-Reagen-

zien, z.B. **1a**–**2b**^[8,9], sowie – durch Auswertung einer Zufallsentdeckung – zu Carbonylolefinierungs-Reagenzien des 1,3-Dimetallacyclobutan-Typs^[10]. Die letzteren sind wesentlich leichter zugänglich als modifizierte Peterson- und Horner-Reagenzien, da ihre Synthese lediglich die Tieftemperaturmethylierung bestimmter Molybdenum- oder Wolframchloride und anschließendes Erwärmen erfordert. – Für die chemoselektiven Carbonylolefinierungen hat sich insgesamt das aus 2 MoOCl₃(THF)₂ + 4 MeLi entstehende Reagenz als günstigstes erwiesen, wozu seine geringe Empfindlichkeit gegen Wasser^[11] beitrug.

Über dieses als **3** formulierte Reagenz, bei dem es sich um isomere 1,3-Dioxo-1,3-dimolybda(V)-cyclobutan-Komplexe **3** oder daraus gebildete Oligomere handeln dürfte^[11], wird hier ausführlich berichtet.

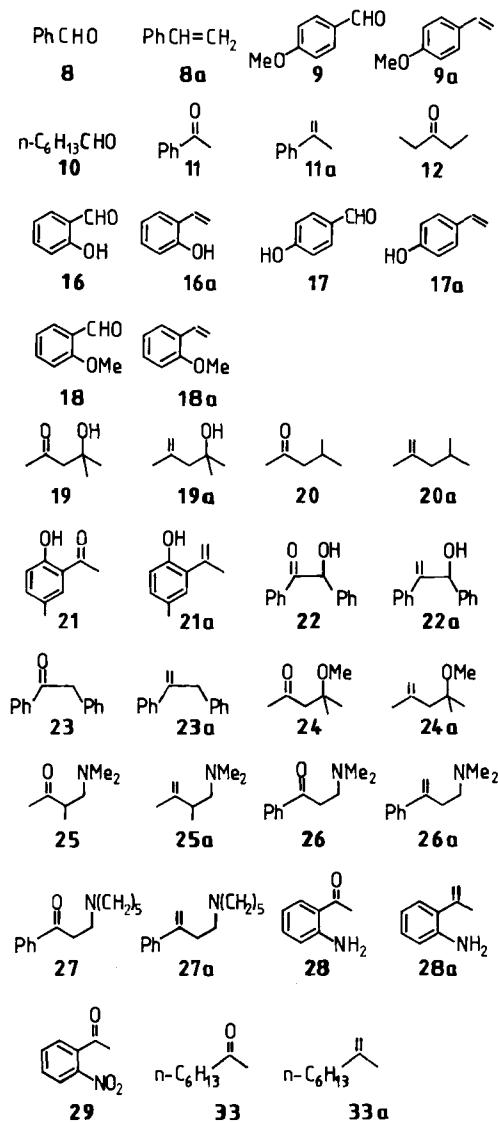
A) Aldehyd-versus-Keton-Selektivität

In dieser Art der Chemoselektivität („Aldehydselektivität“) ist das Reagenz **3** den aus 2 WOCl₃(THF)₂ + 4 MeLi^[12], 2 WOCl₄ + 4 MeLi^[12], MoOCl₃(THF)₂ + 2 Me₃Al^[13] und MoO₂Cl₂ + 2 Me₃Al^[13] erhältlichen Carbonylolefinierungs-Reagenzien deutlich überlegen. Mit **3** vergleichbar in der Aldehydselektivität (Lit.^[14] sowie Tab. 1, 2) sind die Reagenzien der hypothetischen Struktur **4** (= Mo₂Cl₁₀ + 4 MeLi)^[14], **5** (= 2 MoOCl₄ + 4 MeLi)^[11] und **6** (= 2 MoO₂Cl₂ + 4 MeLi)^[7c], von denen aber die Mo^{VI}-Komplexe **5** und **6** schlechter zugänglich sind und oft geringere Ausbeuten liefern. **4** und **6** sind weniger resistent gegen Hydroxygruppen im Substrat oder gegen Wasser als **3**^[7c]. – Bei intermolekularen Konkurrenzumsetzungen mit den

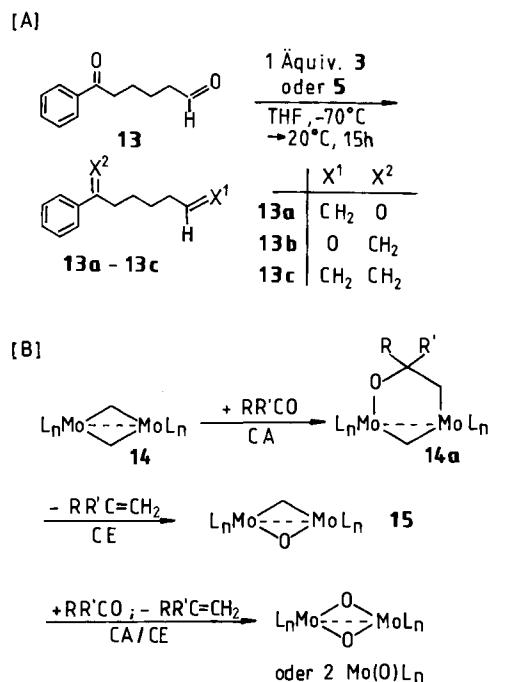


Substratpaaren Benzaldehyd (**8**)/Acetophenon (**11**), 4-Methoxybenzaldehyd (**9**)/Acetophenon und Heptanal (**10**)/3-Pentanon (**12**) im Molverhältnis Reagenz:Substrate = 1:1:1 zeigte das Reagenz **3** hohe Aldehydselektivität, bei der Umsetzung mit Heptanal/Acetophenon aus ungeklärten Gründen dagegen nur schwache (Tab. 1). **3** ist auch in dem protischen Solvens THF/EtOH (5:1) sehr aldehydselektiv (Tab. 1, 4. Versuch). Überraschenderweise war die Ausbeute bei der Carbonylolefinition von Heptanal in Gegenwart von Acetophenon deutlich besser als bei Abwesenheit dieses Ketons (25%)^[1]. Möglicherweise wird die Lewis-Säureaktivität von **3** durch die Bildung eines Reagenz-Keton-Komplexes, z.B. **7**, reduziert und damit die mit der Carbonylolefinition konkurrierende Aldolreaktion des Heptanals zurückgedrängt. Bei der Einwirkung von **3** auf den Ketoaldehyd **13** – ein *intramolekulares Konkurrenzsystem*, das dem Substratpaar Heptanal/Acetophenon vergleichbar ist – wurde ausschließlich oder nahezu ausschließlich das Pro-

Schema 1. Bei den intermolekularen Konkurrenzumsetzungen von Tab. 1, 3–6 und 8 eingesetzte Carbonylverbindungen und daraus erhaltene Carbonylolefinitionsprodukte



Schema 2. Aldehydgruppen-selektive Carbonylolefinition von Ketoaldehyd **13**^[7d] (Ergebnisse in Tab. 2) und postulierter Carbonylolefinitions-Mechanismus (CA = Cycloaddition; CE = Cycloeliminierung; L = Liganden)^[1,10]



Tab. 1. Aldehydselektive Carbonylolefinitionen bei Konkurrenzumsetzungen mit Aldehyd-Keton-Paaren im Molverhältnis Reagenz:Substrate = 1:1:1 in THF bei –70 bis 20°C in ca. 18 h, Hydrolyse mit Wasser (Formeln der Substrate siehe Schema 1)

Reagenz	RCHO	RR'CO	erhalten (%)		Selektivität	Rückgew. (%)	Lit.
			RCH=CH ₂	RR'C=CH ₂		RCHO RR'CO	
3	8	11	78	4	95:5	10	65 [15a]
5	8	11	71	11	87:13 [b] [c]		
3	9	11	63	2	97:3 [15a]	10	60
3 ^[a]	9	11	62	1	98:2 [15a]	12	87
3	10	12	76	3	96:4 [7c]	13	65
6	10	12	55	0	>99:1 [7c]	15	47
3	10	11	76	40	66:34 [7c]	0	36
5	10	11	64	31	67:33 [7c]	1	42
6	10	11	59	28	68:32 [7c]	12	47

^[a] In THF/EtOH (5:1) statt in THF. – ^[b] Nicht bestimmt.

dukt **13a** der Aldehydgruppen-Olefinition gefunden (Schema 2 [A] und Tab. 2). Die Selektivitätserhöhung im Vergleich zum Heptanal/Acetophenon-Versuch (Tab. 1) geht vermutlich auf die stärkere sterische Abschirmung der Ketogruppe von **13** im Vergleich zu der des Acetophenons zurück.

Die in den meisten Fällen gefundene hohe Aldehydselektivität der Carbonylolefinition erinnert an die bei Alkylierungen mit Monoalkylübergangsmetall-Reagenzien beobachtete Selektivität gleicher Art^[16,17]. Diese Parallelität ist gut verständlich, wenn man den von uns postulierten und begründeten CA-CE-Olefinitionsmechanismus^[10,11] (Schema 2 [B]) annimmt, bei dem die 1,3-Dimolybdacyclobutan-Komplexe **14** und 2,4-Dimolybdaoxetan-Komplexe **15**, die als Übergangsmetallalkyle aufgefaßt werden

Tab. 2. Aldehydselektive Carbonylolefinition von 6-Oxo-6-phenylhexanal (13) mit 3 und zum Vergleich mit 5 nach Schema 2 [A]^[7d] (13b wurde nicht gebildet; Hydrolyse mit Wasser)

Reagenz	Solv.	Verhältnis Reag.:13	Ausb. (%) 13a	Ausb. (%) 13c	Rückgew. (%) 13
3	THF	1:1	41	1	57
3	THF	2:1	89	2	5
3	Et ₂ O	2:1	76	1	7
5	THF	1:1	16	0	71
5	THF	2:1	70	1	11
5	Et ₂ O	2:1	34	0	48

können, ohne vorherige Aufspaltung in terminale CH₂-Komplexe mit Carbonylgruppen reagieren.

B) Aldehyd-versus-Aldehyd-Selektivität

Zur Prüfung, ob 3 zwischen Benzaldehyd und dem etwas weniger elektrophilen 4-Methoxybenzaldehyd unterscheiden kann, wurden die in Tab. 3 angegebenen Konkurrenzversuche durchgeführt. Überraschenderweise differenziert das Reagenz – bei sinkender Ausbeute – um so besser, je höher die Temperatur ist, bei der das Substratpaar der Reagenzlösung zugesetzt wird. Dies wird so gedeutet, daß bei der höchsten Reaktionstemperatur (25 °C) nicht mehr das primär gebildete Regenzen vorliegt, das aus isomeren 1,3-Dioxo-1,3-dimolybda(V)-cyclobutan-Komplexen zu bestehen scheint^[11], sondern durch Isomerisierung oder Oligomerisierung^[11] daraus gebildete, weniger aktive, aber selektivere carbonylolefinitionende Komplexe. Beim ersten Versuch von Tab. 3 zeigen die Ausbeuten eine Übertragung von insgesamt 1.15 CH₂-Gruppen pro Reagenz 3 auf die Aldehyde an. Dies und die wesentlich höheren CH₂-Übertragungsraten (bis 1.6 CH₂) bei der Carbonylolefinition von Dialdehyden mit 3^[7e] legen nahe, daß neben 3 – wie im Schema 2 [B] formuliert – auch 2,4-Dimolybdaoxetan-Komplexe carbonylolefinitionierend wirken. Bei Konkurrenzumsetzungen von Reagenz 3 mit den Substratpaaren 2-Hydroxy-(16)/4-Hydroxybenzaldehyd (17) bzw. 2-Methoxy-(18)/4-Methoxybenzaldehyd (9) im Molverhältnis Reagenz:Substrate = 1:1:1 zu 2-Hydroxy-(16a) und 4-Hydroxystyrol (17a) bzw. 2-Methoxy-(18a) und 4-Methoxystyrol (9a) (THF, -70 bis 20 °C in ca. 18 h, Hydrolyse mit Wasser) methylierte 3 jeweils bevorzugt den *ortho*-substituierten Benzaldehyd^[7a]. Die Selektivität war jedoch mit 79:21 bzw. 78:22 jeweils nur mäßig.

Tab. 3. Temperaturabhängigkeit der Chemoselektivität bei Konkurrenzumsetzungen von Reagenz 3 mit dem Substratpaar Benzaldehyd (8)/4-Methoxybenzaldehyd (9) im Molverhältnis Reagenz:Substrate = 1:1:1 zu Styrol (8a) und 4-Methoxystyrol (9a) (THF, T °C bis 25 °C in ca. 18 h, Hydrolyse mit Wasser^[7d])

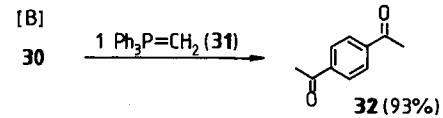
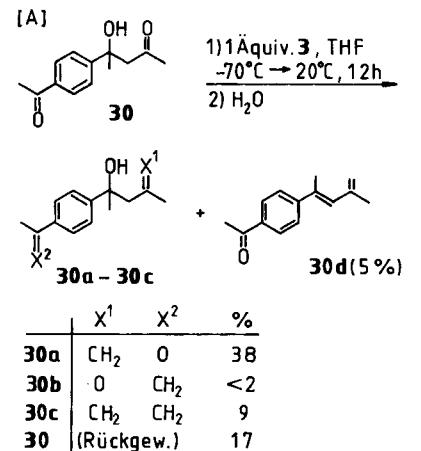
Substratzugabe bei T [°C]	Ausb. (%) 8a	Ausb. (%) 9a	Selektivität	Rückgew. (%) 8	Rückgew. (%) 9
-75	65	50	57:43	21	46
0	31	12	72:28	55	72
25	21	4	84:16	68	86

C) Keton-versus-Keton-Selektivität

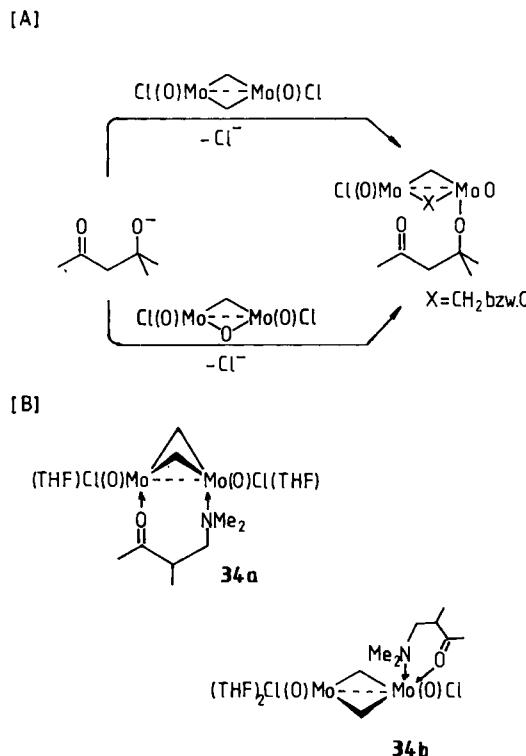
a) Cheleselektive Carbonylolefinition von Hydroxyketonen: Mit Alkylübergangsmetall-Reagenzien, z.B. MeCr-

Cl₂(THF)₃^[17] oder n-Oct₃MnMgBr^[17], können Ketone, die in α - oder β -Stellung zur Ketogruppe eine basische Gruppe aufweisen, sehr selektiv in Gegenwart normaler Ketone alkyliert werden. In Analogie zu diesen „cheleselektiven“^[18] Alkylierungen wurden in intermolekularen Konkurrenzversuchen gefunden, daß mit den Reagenzien 3 und 5 die β -Hydroxyketone 19 und 21, sowie das α -Hydroxyketon 22 in Gegenwart eines normalen Ketons mit hoher Selektivität carbonylolefiniert werden können (Tab. 4). – Diese „Hydroxyketon-Affinität“^[10] wurde auch bei Konkurrenzumsetzungen von 3 mit den Substratpaaren Hydroxyketon 19/Methoxyketon 24 und 19/Dimethylaminoketon 25 beobachtet (Tab. 4) und erlaubte in dem intramolekularen Konkurrenzversuch von Schema 3 [A] die sehr regioselektive Carbonylolefinition des Hydroxydiketons 30. Mit dem letzteren Versuch wurde gleichzeitig der nichtbasische Charakter von Reagenz 3 demonstriert, denn das Substrat 30 wird bereits durch schwache Basen (z.B. MeCrCl₂(THF)₃^[17]) infolge Retroaldol-Reaktion sofort fragmentiert. Es ist daher nicht überraschend, daß bei der Umsetzung mit dem Wittig-Reagenz 31 kein Carbonylolefinitions-Produkt von 30 entstand, sondern lediglich das Fragmentierungsprodukt 1,4-Diacetylbenzol (32, 93%, Schema 3 [B])^[17]. Da die einer Ketogruppe benachbarte Methoxy- oder Dimethylaminogruppe – anders als bei Alkylierungen mit Alkylübergangsmetall-Reagenzien^[17] – keinen reaktionsfördernden, sondern einen reaktionshemmenden Einfluß auf die Carbonylolefinition mit den Reagenzien 3 und 5 ausübt (Tab. 6), ist anzunehmen, daß diese Reagenzien sowie die beim Carbonylolefinitions-Prozeß aus 3 und 5 entstehenden 2,4-Dimolybdaoxetane (siehe Schema 2 [B]) zum Hydroxyketon-Substrat eine Kovalenz ausbilden und dann die benachbarte Ketogruppe bevorzugt olefinieren, wie dies in Schema 4 [A] am Beispiel von Reagenz 3 formuliert ist. Um die Cheleselektivität von 3 zu optimieren, wurde bei Kon-

Schema 3. Cheleselektive Carbonylolefinition von Hydroxydiketon 30 mit Reagenz 3 und Fragmentierung von 30 mit einem Wittig-Reagenz



Schema 4. Kovalente Fixierung von carbonylolefinierenden Molybändioxochlorid-Spezies an ein deprotoniertes Hydroxyketon (THF-Liganden weggelassen) sowie mögliche Komplexierung von Reagenz 3 an ein β -Dimethylaminoketon



Tab. 4. Cheleselektive Carbonylolefinierung von Hydroxyketonen in Gegenwart von normalen Ketonen, des Methoxyketons **24** oder des Dimethylaminoketons **25**. Umsetzungsbedingungen: Molverhältnis Reagenz:Ketone = 1:1:1, THF, -70 bis 20°C in ca. 18 h, Hydrolyse mit Wasser (n.b. = nicht bestimmt; Formeln der Substrate siehe Schema 1)

Reagenz	Ketone	Olefine	Ausb. %	Selektivität	Keton-rückgew. (%)	Lit.
3	19	19a	70	>99:1	Spur	[7a]
	20	20a	0		77	
3	19	19a	78	83:17	13	[7a]
	11	11a	16		81	
3	22	22a	63	72:28	ca. 30	[15b]
	23	23a	25		ca. 70	
3	19	19a	78	87:13	19	[15c]
	24	24a	12		82	
3	19	19a	75	90:10	18	[15c]
	25	25a	8		85	
5	19	19a	42	>99:1	n.b.	[7c]
	20	20a	0		n.b.	
5	22	22a	63	77:23	>27	[7c]
	23	23a	19		>19	

kurrenzumsetzungen mit den Substratpaaren Hydroxyketon **19**/2-Octanon (**33**) sowie **19**/Methoxyketon **24** das Solvens variiert (Tab. 5). Es zeigte sich, daß Dimethoxyethan (DME), THF oder THF/Dioxan (10:1) wesentlich günstiger sind als die weniger basischen Solvenzien Ether und CH_2Cl_2 , da sowohl die Selektivität als auch die Ausbeute besser sind.

Tab. 5. Solvenseinfluß auf die Chemoselektivität und Ausbeute bei Konkurrenzumsetzungen mit Reagenz **3** im Molverhältnis Reagenz:Substrate = 1:1:1 bei -70°C bis 20°C in ca. 16 h, Hydrolyse mit Wasser^[15a] (DME = 1,2-Dimethoxyethan; Formeln der Substrate siehe Schema 1)

Substrate	Solvans	Olefine (%)		Selektivität	Keton-Rückgew. (%)	
		19a	33a bzw. 24a		19	33 bzw. 24
19	THF/Dioxan (10:1)	73	12	86:14	22	68
	DME	63	12	84:16	33	77
	+	61	17	78:22	32	74
	33	38	12	76:24	56	71
	CH_2Cl_2	30	15	67:33	65	83
	Et ₂ O	78	12	87:13	19	82
19	THF/Dioxan (10:1)	66	17	83:17	29	69
	DME	61	17	78:22	32	74
	+	39	10	78:22	47	62
	CH_2Cl_2	34	10	77:23	51	71
	Et ₂ O					

— Die beobachtete Selektivitätserhöhung beim Übergang zu stärker basischen Solvenzien ergibt sich, wie Tab. 5 zeigt, durch bessere Olefinierung des Hydroxyketons und nicht durch schlechtere Olefinierung des zweiten Substrats. Als Erklärung bietet sich an^[15c], daß das Hydroxyketon in den stärker basischen Solvenzien in höherem Maße an der Hydroxygruppe deprotoniert wird als in den schwächer basischen Solvenzien, was die in Schema 4 [A] formulierte kovalente Fixierung des Substrates an das Reagenz fördert.

b) *Anticheleselektive Carbonylolefinierungen:* Während bei Methylierungen mit Methylübergangsmetall-Reagenzien eine zur Ketogruppe β -ständige Methoxy- oder Dimethylaminogruppe oft einen reaktionsfördernden Nachbargruppen-Effekt ausübt^[17], wurde bei Anwendung von Reagenz 3 das Gegenteil gefunden; auch die zu einer Ketogruppe β -ständige Piperidino-, Amino- und Nitrogruppe wirkten reaktionshemmend (Tab. 6). Die dadurch in Konkurrenzumsetzung bedingten Selektivitäten sind, von den Versuchen mit Beteiligung von 2-Amino-(28) und 2-Nitroacetophenon (29) abgesehen, relativ gering. Bei 28 und 29 ist die Hemmung der Carbonylolefinierung so stark, daß auch im Einzelversuch fast keine Olefinierung stattfindet^[7b, 7c] (28a wurde in 7proz. Ausbeute gebildet), während die anderen in Tab. 6 aufgeführten funktionalisierten Ketone im Einzelversuch durch Reagenz 3 in präparativ brauchbarer Ausbeute carbonylolefiniert werden können^[7b, 15d]. Die aus Tab. 6 ersichtliche Hemmung der Olefinierung durch basische Nachbargruppen geht wahrscheinlich auf die Bildung relativ stabiler Reagenz-Substrat-Komplexe zurück. Bei bekannten Dimolybdän-Komplexen, die eine Mo—Mo-Bindung enthalten, sind zweizähnige Liganden meist klammerartig an beide Mo-Atome gebunden^[19]. Wir vermuten daher, daß Reagenz 3 die potentiell zweizähnigen Liganden 24–29 entsprechend bindet, wie dies für Keton 25 in Schema 4 [B] bei 34a formuliert ist. Wenn ein derartiger Komplex thermodynamisch sehr stabil ist, muß zum Übergang in ein zu 14a analoges Cycloaddukt (siehe Schema 2 [B]) eine hohe Aktivierungs-

energie aufgewendet werden, so daß die Carbynylolefinierung erschwert ist. Die Alternative zu **34a** wären Komplexe des Typs **34b**. Die schlechte Rückgewinnungsrate für **25** und **26** im 2. und 3. Versuch von Tab. 6 kann mit Hydrolysebeständigkeit gebildeter Komplexe oder Zersetzungreaktionen von **25** und **26** gedeutet werden.

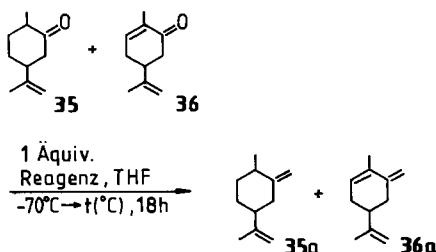
Im Zusammenhang mit der hier angetroffenen Anticheleoselektivität ist der Befund erwähnenswert, daß Substrate, die in α - oder β -Stellung zu einer Ketogruppe eine Dialkylaminogruppe enthalten, in Gegenwart eines normalen Ketons *cheleselaktiv* carbynylolefiniert werden, wenn man das aus $\text{MoO}_2\text{Cl}_2 + 2 \text{AlMe}_3$ entstehende aluminiumhaltige Reagenz anwendet^[10]. Bei diesem bewirkt die Dialkylaminogruppe des Substrates eine Reagenzaktivierung durch Freisetzung eines vorher maskierten terminalen CH_2 -Liganden^[10], vergleichbar der Aktivierung des Tebbe-Reagenzes durch Zusatz von Pyridin^[4].

Tab. 6. Hemmung der Olefinierung von Ketogruppen durch β -ständige Nachbargruppen. Konkurrenzumsetzungen mit **3** bzw. **5** in THF im Molverhältnis Reagenz:Substrat = 1:1:1 bei -70 bis 20°C in 16–18 h, Hydrolyse mit Wasser (n.b. = nicht bestimmt; Formeln der Substrate: Schema 1)

Reagenz	Substrat	Olefine	Ausb. (%)	Selektivität	Keton-Rückgew. (%)	Lit.
3	24	24a	20	71:29	70	[15d]
	33	33a	50		40	
3	25	25a	32	61:39	24	[15d]
	32	32a	50		35	
3	26	26a	17	73:27	47	[7b]
	11	11a	45		51	
3	27	27a	16	79:21	n.b.	[7b]
	11	11a	59		n.b.	
3	28	28a	0	>99:1	n.b.	[7b]
	11	11a	37		n.b.	
5	29	29a	0	>99:1	83	[7e]
	11	11a	37		58	

c) *Keton-Enon-Differenzierung*^[15e]: Bisher wurde nur in einem Fall untersucht, ob Reagenz **3** zwischen einem Keton und einem vergleichbaren α,β -ungesättigten Keton unterscheiden kann. Wie Tab. 7 zeigt, gelang mit **3** eine sehr selektive Carbynylolefinierung von Dihydrocarvon (**35**) neben Carvon (**36**). Die zu **3** und **5** heteroanalogen Wolfram-Reagenzien^[12] waren bei entsprechenden Konkurrenzumsetzungen etwas weniger chemoselektiv (Tab. 7).

Schema 5. Selektive Carbynylolefinierung von Dihydrocarvon (**35**) in Gegenwart von Carvon (**36**)^[15e] (Ergebnisse: Tab. 7)



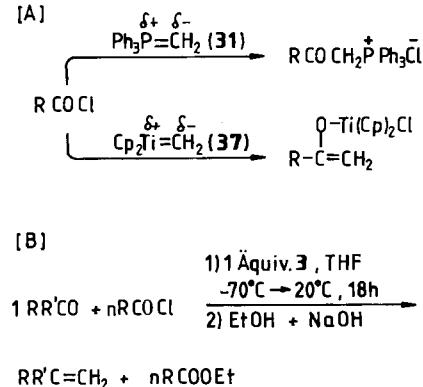
Tab. 7. Konkurrenzumsetzungen nach Schema 5^[15e] (Hydrolyse mit Wasser)

Reagenz	t_{\max} [°C]	Ausb. (%)		Selektivität	Rückgew. (%)	
		35a	36a		35	36
3	20	58	3	95:5	38	94
3	50	60	5	92:8	37	93
[2 WOCl ₃ (THF) ₂ + 4 MeLi]	50	65	10	87:13	31	85
[2 WOCl ₄ + 4 MeLi]	50	72	16	82:18	25	83

D) Carbynylolefinierung in Gegenwart von Carbonsäurechloriden

Das Wittig-Reagenz **31**^[20] und der carbynylolefinitierende Schrock-Methylenkomplex **37** („Grubbs-Reagenz“)^[4] reagieren mit Carbonsäurechloriden (= Acylchloride) unter nucleophiler Substitution bzw. nucleophiler Substitution mit anschließender Umlagerung (Schema 6 [A]). Dagegen erwies sich Reagenz **3** gegen Acylchloride inert^[7a,21]. Dieser Reaktivitätsunterschied kann damit erklärt werden, daß die $\mu\text{-CH}_2$ -Gruppen von **3** sterisch stärker abgeschirmt und wahrscheinlich elektronenärmer sind als die *t*- CH_2 -Gruppen von **31** und **37**. Da aber Reagenz **3** trotz dieser Handicaps mit Aldehyden und Ketonen reagiert, die in der für viele Nucleophile geltenden Elektrophilieitsreihe $\text{RCOCl} > \text{RCHO} > \text{RR}'\text{CO}$ hinter den Acylchloriden stehen, dürfte es für die Resistenz dieser Chloride gegen **3** – die in der Resistenz gegen Lewis-saure Methylierungsverbindungen wie $\text{MeCrCl}_2(\text{THF})_3$ und MeNbCl_4 eine Parallele hat^[21] – noch einen besonderen Grund geben. Einige Beobachtungen^[7g], auf die an anderer Stelle eingegangen werden soll, deuten auf Komplexbildung als Ursache hin. – Konkurrenzversuche, bei denen man dem Reagenz **3** neben einem Acylchlorid zusätzlich 4-Methoxybenzaldehyd (**9**) als Reaktionspartner anbot (Schema 6 [B] und Tab. 8), zeigten, daß die Carbynylolefinierung des Aldehyds selbst durch einen großen Überschuß an Benzoylchlorid nicht beeinträchtigt wird. Die Ausbeuten an Ethylbenzoat, die nach Ethanol-Zusatz erzielt wurden, lassen erkennen, daß auch unter diesen Bedingungen das Acylchlorid nicht verbraucht wird.

Schema 6. Verhalten von Carbynylolefinierungs-Reagenzien gegen Carbonsäurechloride (Ergebnisse der Umsetzungen nach Schema 6 [B]: Tab. 8)



Auch die Olefinierung von Acetophenon (**11**) war in Gegenwart eines Acylchlorids möglich; die dabei erzielten Olefinausbeuten (42–59%) waren z.T. besser als ohne Acylchlorid-Zusatz (Tab. 8). — Wären die in Tab. 8 angegebenen Carbonylolefinitionen so erfolgt, daß das Reagenz in terminale Carbenkomplexe dissoziert, die dann die Carbonylolefinition des Aldehyds oder Ketons bewirken, wäre zu erwarten, daß die terminalen Carbenkomplexe auch mit dem im Reaktionsgemisch vorhandenen, z.T. in großem Überschuß vorliegenden Acylchlorid reagieren. Dieses ist neben der hohen Aldehyd-versus-Keton-Selektivität^[10] ein weiteres Argument für den in Schema 2 [B] formulierten CA-CE-Mechanismus der Carbonylolefinition.

Tab. 8. Umsetzungen mit Reagenz 3 nach Schema 6 [B]^[7a] (n.b. = nicht bestimmt)

RR'CO	n	RCOCl	Ausb. (%) 9a bzw. 11a	Rückgew. (%) RCO ₂ Et	Rückgew. (%) RR'CO
9	1	Ph	91	92	1
9	4	Ph	94	91	Spur
9	8	Ph	95	95	—
9	2	C ₂ H ₅	93	n.b.	Spur
9	2	n-C ₁₁ H ₂₃	92	n.b.	Spur
11	2	Ph	42–59 ^[a]	95	53–38 ^[a]

^[a] Bei wiederholt durchgeführten Versuchen schwankten die Werte wie angegeben.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen wurden in getrockneten Solvenzien unter Argon in der beschriebenen Apparatur^[22] oder in Schlenk-Rohren vorgenommen. Das mit Calciumhydrid vorgetrocknete THF wurde vor Gebrauch von Kalium/4-Benzoylbiphenyl destilliert. — Methylolithium: 1.6 M in Ether; genaue Gehaltsbestimmung nach Watson und Eastham^[23]. — Petroether 30–60°C. — Ausbeutebestimmungen: durch Substanzisolierung oder gaschromatographisch unter Verwendung authentischer Vergleichssubstanzen^[24] (interner Standard 2-Octanol oder n-Dodecan) mit dem Gerät Shimadzu GC-9A, wobei in der Regel folgende Säulen verwendet wurden: Kapillarfertigsäulen FS-OV-101, FS-FFAP und FS-OV-225 (jeweils 50 m) der Fa. Macherey und Nagel, Düren. — IR: Perkin-Elmer IR-Spektrophotometer 298. — ¹H-NMR: Bruker WM 300 (300 MHz). — MS: Varian MAT CH (70 eV). — GC-MS: Kapillarsäulen wie bei GC angegeben, 70 eV.

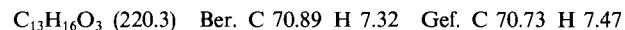
1. Synthese der Substrate

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

6-Oxo-6-phenylhexanal (**13**)^[7d]: Nach einer Standardvorschrift zur Ozonolyse von Olefinen^[25] wurde in eine Lösung von 15.8 g (100.0 mmol) 1-Phenyl-cyclohexen (Synthese nach Lit.^[26]; Ausb. 94%, Lit.^[26] keine Ausbeutangabe) in 100 ml trockenem Dichlormethan bei –70°C so lang ozonhaltiger Sauerstoff eingeleitet, bis sich die Lösung blau färbte. Das Produkt wurde durch Blitzchromatographie (4 cm × 60 cm, SiO₂, Petroether/Ether 4:1) gereinigt. Man erhielt 6.1 g (32%) **13**. Die Verbindung ist ohne Angabe des Syn-

thesewegs in Lit.^[27] erwähnt. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.73 (m, 4H, CH₂CH₂), 2.49 (m, 2H, CH₂CHO), 2.98 (m, 2H, CH₂CO), 7.45 (m, 3H, aromat. H), 7.93 (m, 2H, aromat. H), 9.76 (s, 1H, CHO). — MS (70 eV), m/z (%): 190 (5) [M⁺], 154 (99), 146 (44), 105 (100), 77 (100), 51 (77).

4-(4-Acetylphenyl)-4-hydroxy-2-pentanon (**30**)^[7b]: Die Darstellung erfolgte analog einer in Lit.^[28] beschriebenen Synthese unter Verwendung von 2-(Trimethylsilyloxy)propen, das nach Lit.^[29] dargestellt wurde [Ausb. 39%, Sdp. 94–95°C (Lit. 49%, Sdp. 93–94°C)]: 16.2 g (100.0 mmol) 1,4-Diacetylbenzol und 11.0 ml (19.0 g, 100.0 mmol) TiCl₄ wurden bei Raumtemp. in 150 ml Dichlormethan suspendiert. Der gelben Reaktionsmischung ließ man in 3 h 15.4 g (118.0 mmol) eine Lösung von 2-(Trimethylsilyloxy)-propen in 50 ml Dichlormethan zutropfen. Nach weiterem 18 stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde die orangefarbene Lösung durch Zusatz von 100 ml 2 N HCl hydrolysiert und nach Phasentrennung die wäßrige Phase mit 3 × 50 ml Ether extrahiert. Die mit Na₂SO₄ getrockneten, vereinigten organischen Phasen wurden im Wasserstrahlvakuum von den Solvenzien befreit. Durch Säulenchromatographie (5 cm × 21 cm, SiO₂, Dichlormethan) des Rückstands erhielt man nach einer Fraktion von 1.8 g (11%) 1,4-Diacetylbenzol und einer Mischfraktion (0.9 g) als 3. Fraktion 1.4 g (6.4%) **30** als gelbe Kristalle mit Schmp. 64–66°C (aus Ethanol). — IR: ν = 3360 cm⁻¹ (OH), 2960 (C–H), 1660 (C=O), 1600, 1400, 1350, 1260, 835. — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.52 (s, 3H, COHCH₃), 2.10 (s, 3H, CH₂COCH₃), 2.59 (s, 3H, COCH₃), 2.90 (d, ²J = 17.5 Hz, 1H, CHH), 3.22 (d, ²J = 17.5 Hz, 1H, CHH), 7.53 (td, ⁴J = 2.0, ³J = 8.6 Hz, 2H, aromat. H), 7.93 (td, ⁴J = 2.0, ³J = 8.6 Hz, 2H, aromat. H). — MS (70 eV), m/z (%): 220 (3) [M⁺], 205 (21) [M⁺ – CH₃], 163 (82), 147 (100), 121 (43), 119 (37), 105 (18), 91 (54), 77 (32), 76 (22), 65 (24), 58 (30), 51 (35).



Literatur für nicht triviale Ausgangssubstanzen: 2-Acetyl-4-methylphenol (**21**)^[30], 3-(Dimethylamino)-1-phenyl-1-propanon (**26**)^[31], 3-Piperidino-1-phenyl-1-propanon (**27**)^[32].

2. Synthese der Vergleichsverbindungen

Die hier nicht erwähnten Vergleichsverbindungen wurden über den Chemikalienhandel bezogen und vor Gebrauch gereinigt.

1-Methyl-2-methylen-4-isopropenylcyclohexan (**35a**)^[15e]: 2.50 g (16.24 mmol) (+)-Dihydrocarvon (**35**) wurden nach 3.2. (AAV) mit 1.5 Moläquivalenten Reagenz 3 carbonylolefiniert. Nach Entfernen des Solvens im Rotationsverdampfer behielt man ein gelbes Öl zurück, welches durch Blitzchromatographie (5 cm × 15 cm, SiO₂, Petroether) gereinigt wurde. Man erhielt 2.14 g (87%) der anscheinend noch nicht beschriebenen Verbindung **35a** als farbloses Öl. 4% **35** wurden unverändert zurückgehalten. — IR (NaCl): ν = 3090 cm⁻¹ (s, C=C–H), 3000–2850 (s, C–H), 1650 (s, C=C), 1505 (s, C–H), 1495 (s, C–H), 1375 (s, C–H), 975 (s). — ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.07 (m, 3H, 1-H₃C), 1.30–1.65 (m, 2H), 1.73 (m, 3H, 4-C(=CH₂)CH₃), 1.77–2.05 (m, 4H), 2.10–2.57 (m, 2H), 4.53 und 4.70 (m, 1H/m, 3H, 2 × CH₂=C). — MS (70 eV), m/z (%): 150 (21) [M⁺], 135 (63), 121 (24), 108 (52), 107 (76), 95 (24), 94 (40), 93 (100), 91 (32), 81 (44), 79 (70), 77 (26), 66 (24), 67 (65), 55 (25), 53 (32), 41 (82), 39 (32).



Literatur für nicht triviale Vergleichssubstanzen: 7-Oxo-7-phenyl-1-hepten (**13a**)^[36], 4-Hydroxy-2,4-dimethyl-1-penten (**19a**)^[33], 2,3-Diphenyl-3-hydroxy-1-propen (**22a**)^[34], 2,4-Dimethyl-4-methoxy-1-penten (**24a**)^[35], 2-Phenyl-1,7-octadien (**13c**)^[37], 2-Hydroxy-α,4-dimethylstyrol (**21a**)^[38], 2-(2-Aminophenyl)propen (**28a**)^[39], (4R)-1-Methyl-6-methylen-4-isopropenylcyclohexen (**36a**)^[40].

3. Chemoselektive Carbonylolefinitionen

3.1. Synthese von $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$: Das für die Synthese von Reagenz 3 benötigte $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$, ein bei Raumtemp. stabiler, luftempfindlicher, grüner Komplex, wurde nach dem Prinzip von Lit.^[41] (lückenhafte experimentelle Angaben) wie folgt hergestellt: Zur Lösung von 25.0 g $\text{Mo}_2\text{Cl}_{10}$ in 130 ml Cyclohexan lässt man in der beschriebenen Apparatur^[22] unter Argon in 10 min 50 ml THF tropfen, wobei sich die Lösung leicht erwärmt. Nach Abklingen der Reaktion erwärmt man auf 40 °C und lässt noch 5 h bei dieser Temp. röhren, wobei sich eine hellgrün gefärbte Suspension bildet. Nach 3tätigem Stehenlassen bei Raumtemp. wird der gebildete Niederschlag aufgerührt und die Suspension durch Argonüberdruck mit Hilfe eines Teflonschlauches auf eine Glasfritte (D3) gepreßt. Nach fünfmaligem Waschen mit je 10 ml Cyclohexan und *n*-Pentan wird das $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ im Ölumpenvakuum getrocknet und im Schlenk-Rohr unter Argon aufbewahrt. Ausb. 80–90% (Lit.^[41]; keine Angabe).

3.2. Allgemeine Vorschrift für die Umsetzung von Reagenz 3 mit organischen Carbonylverbindungen (AAV): Zur Methylierung von $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ versetzt man dessen THF-Lösung bei ca. –70 °C unter Argon mit der etherischen Lösung von 2 Moläquivalenten MeLi. Nach 1stdg. Röhren bei ca. –70 °C liegt eine rotbraune Lösung des Dimethylierungsprodukts von $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ vor^[1]. Diese Lösung wird unter Röhren bei ca. –70 °C mit der THF-Lösung des Substrates (z.B. 13, 30) oder Substratpaars im angegebenen Molverhältnis (Tab. 1–6; Schema 2, 3, 5, 6) versetzt. Man entfernt das Kältetbad (Aceton/Trockeneis) und lässt unter Röhren in 16–18 h auf Raumtemp. kommen, wobei sich, auf Reagenz 3 berechnet, 2 Moläquivalente Methan entwickeln. Es wird mit Wasser hydrolysiert [5 ml bei Ansätzen von 1 mmol (365 mg) $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$] und mehrfach ausgeethert. Erweist sich die Abtrennung der Molybdänverbindung infolge Emulsionsbildung als schwierig, wird, wie im Experimentellen Teil von Lit.^[1] angegeben, verfahren. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Natriumsulfat wird das Solvens bis zu einer Temp. von 60 °C (für gaschromatographische Auswertung) oder vollständig (für präparative Auswertung) abdestilliert.

Entsprechend erfolgten die Carbonylolefinitionen mit Reagenz 5 (2 MoOCl_4 ^[42] + 4 MeLi) und 6 (2 MoO_2Cl_2 + 4 MeLi; MoO_2Cl_2 ist käuflich).

3.3. Auswertung der Umsetzungen von Tab. 1–8 sowie Schema 2: Die Auswertung erfolgte gaschromatographisch unter Verwendung authenterischer Vergleichssubstanzen mit den zu Anfang des Experimentellen Teils angegebenen Säulen.

3.4. Umsetzungen von 4-(4-Acetylphenyl)-4-hydroxy-2-pentanon (30) mit 3 zu 4-(4-Acetylphenyl)-4-hydroxy-2-methyl-1-penten (30a) und 4-Hydroxy-4-(4-isopropenylphenyl)-2-methyl-1-penten (30c)^[7]: Zur rotbraunen Suspension der aus 1.57 g (4.3 mmol) $\text{MoOCl}_3(\text{THF})_2$ und 8.7 mmol MeLi in 30 ml THF hergestellten Vorstufe von Reagenz 3 ließ man bei ca. –70 °C eine Lösung von 0.48 g (2.16 mmol) 30 in 2 ml THF tropfen. Man ließ weitere 4 h bei –70 °C röhren und erwärmt dann in 12 h auf Raumtemp. Es wurde mit 10 ml ges. wäßriger NaHCO_3 -Lösung hydrolysiert. Nach Trennung der Phasen und Ausetheren der wäßrigen Phase wurden die vereinigten organischen Phasen mit Na_2SO_4 getrocknet, und das Solvens wurde im Rotationsverdampfer entfernt. Durch Blitzchromatographie (3 cm × 16 cm, SiO_2 , Dichlormethan/Aceton 40:1) erhielt man:

1. Fraktion: 0.04 g (9%) 30c als farbloses Öl.
2. Fraktion: 0.18 g (38%) 30a als blaßgelbes Öl.
3. Fraktion: 0.08 g (17%) Edukt 30 mit Schmp. 62 °C (aus Ethanol), identifiziert durch Misch-Schmp. mit einer authentischen Probe.

30a: IR: $\tilde{\nu} = 3420 \text{ cm}^{-1}$ (br., OH), 3080, 2970, 2925, 1675 (s), 1605, 1565, 1450, 1425, 1405, 1360, 1305, 1270 (s), 1225, 1175, 1150, 1115, 1090, 1060, 1010, 960, 890, 835, 640, 605. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.40$ [s, 3 H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$], 1.57 (s, 3 H, COHCH_3), 2.54 (d, $^2J = 13.3 \text{ Hz}$, 1 H, CHH); 2.59 [s, 3 H, $\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$], 2.67 (d, $^2J = 13.4 \text{ Hz}$, 1 H, CHH), 4.75 (m, 1 H, $\text{C}=\text{CHH}$), 4.91 (m, 1 H, $\text{C}=\text{CHH}$), 7.53–7.56 (m, 2 H, aromat. H), 7.91–7.94 (m, 2 H, aromat. H). — MS (70 eV), m/z (%): 200 (0.04) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 163 (24), 147 (3), 121 (8), 105 (1), 91 (3), 77 (4), 65 (2), 55 (3), 43 (100).

$\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ (218.3) Ber. C 77.03 H 8.31 Gef. C 77.06 H 8.80

30c: IR: $\tilde{\nu} = 3500 \text{ cm}^{-1}$ (br., OH), 3090, 2980, 2920, 1680, 1645, 1630, 1605, 1510, 1450, 1405, 1375, 1305, 1270, 1115, 1085, 890, 845. — $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.44$ [s, 3 H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CH}_2)\text{CH}_3$], 1.57 (s, 3 H, COHCH_3), 2.19 [s, 3 H, Aryl-C(CH_2CH_3)], 2.54 (d, $^2J = 13.4 \text{ Hz}$, 1 H, CHH), 2.66 (d, $^2J = 13.2 \text{ Hz}$, 1 H, CHH), 4.77 [m, 1 H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CHH})\text{CH}_3$], 4.91 [m, 1 H, $\text{CH}_2\text{C}(\text{CHH})\text{CH}_3$], 5.09 [m, 1 H, Aryl-C($\text{CHH})\text{CH}_3$], 5.40 [m, 1 H, Aryl-C($\text{CHH})\text{CH}_3$], 7.40–7.48 (m, 4 H, aromat. H). — MS (70 eV), m/z (%): 216 (0.02) [M^+], 198 (1) [$\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$], 161 (86), 145 (7), 115 (7), 103 (2), 91 (5), 77 (2), 55 (2), 43 (100).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}$ (216.3) Ber. C 83.28 H 9.32 Gef. C 83.10 H 9.52

Durch GC-MS wurden im Reaktionsgemisch in geringer Menge 4-Hydroxy-4-(4-isopropenylphenyl)-2-pentanon (30b) und 4-(4-Acetylphenyl)-2-methyl-1,4-pentadien (30d) nachgewiesen, Ausbeuten <2 bzw. ca. 5% (Schätzwerte aufgrund der Intensität der Peaks im GC).

30b: GC/MS (70 eV), m/z (%): 218 (10) [M^+], 203 (8) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 163 (100), 160 (27), 145 (92), 117 (12), 115 (25), 103 (2), 91 (14), 77 (3), 65 (3), 58 (4), 43 (48).

30d: GC/MS (70 eV): m/z (%): 200 (56) [M^+], 199 (57), 185 (51) [$\text{M}^+ - \text{CH}_3$], 179 (6), 159 (100), 157 (28), 147 (22), 142 (29), 141 (16), 129 (22), 115 (49), 91 (22), 77 (12), 65 (6), 51 (9), 44 (96), 41 (38), 39 (20).

4. Umsetzung von 30 mit Methyltriphenylphosphoran (31)^[7]: Die Suspension von 0.41 g (1.0 mmol) Methyltriphenylphosphoniumiodid in 15 ml THF wurde mit 1.05 mmol *n*-Butyllithium versetzt. Die orangefarbene Lösung wurde 1 h bei Raumtemp. gerührt und dann tropfenweise bei –40 °C mit der Lösung von 0.22 g (1.0 mmol) 30 in 3 ml THF versetzt. Nach 45min. Röhren bei –40 °C ließ man auf Raumtemp. kommen und weitere 3 h röhren. Durch Hydrolyse und Aufarbeitung analog 3.2. erhielt man 0.15 g (93%) reines 1,4-Diacetylbenzol (32), identifiziert durch Misch-Schmp. mit einer authentischen Probe.

^[1] III. Mitteilung: T. Kauffmann, P. Fiegenbaum, M. Papenberg, R. Wieschollek, D. Wingbermühle, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 79–87, voranstehend.

^[2] E. J. Corey, Xue-Min Cheng, *The Logic of Chemical Synthesis*, Wiley, New York, 1989, S. 1–436.

^[3] R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 98–104.

^[4] 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, 1733–1744.

^[5] ^[5a] F. N. Tebbe, G. W. Parshall, G. S. Reddy, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 3611–3613. — ^[5b] K. C. Ott, E. J. M. de Boer, R. H. Grubbs, *Organometallics* **1984**, 3, 223–230.

^[6] S. M. Clift, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 8300–8301.

^[7] Dissertationen, Universität Münster: ^[7a] R. Wieschollek, **1986**. — ^[7b] U. Hansmersmann, **1987**. — ^[7c] P. Fiegenbaum, **1987**. —

^[7d] M. Papenberg, **1991**. — ^[7e] S. Robbe, **1991**. — ^[7f] J. Baune, **1988**. — ^[7g] S. Welke, **1988**.

^[8] T. Kauffmann, R. König, C. Pahde, A. Tannert, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 5031–5034.

^[9] T. Kauffmann, P. Schwartze, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 2150–2158.

- [¹⁰] T. Kauffmann, in *Advances in Metal Carbene Chemistry* (Hrsg.: U. Schubert), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, **1989**, S. 359–378.
- [¹¹] T. Kauffmann, P. Fiegenbaum, R. Wieschollek, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 500–501; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 531.
- [¹²] T. Kauffmann, R. Abeln, S. Welke, D. Wingbermühle, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 927–928; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 909.
- [¹³] T. Kauffmann, M. Enk, W. Kaschube, E. Tolliopoulos, D. Wingbermühle, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 928–929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 910.
- [¹⁴] T. Kauffmann, P. Fiegenbaum, M. Papenberg, R. Wieschollek, J. Sander, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 143–148.
- [¹⁵] Diplomarbeiten, Universität Münster: [^{15a}] R. Wieschollek, **1983**. — [^{15b}] S. Welke, **1984**. — [^{15c}] M. Papenberg, **1987**. — [^{15d}] U. Pucknat, **1987**. — [^{15e}] C. Neiteler, **1988**.
- [¹⁶] M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin, **1986**, S. 75–84.
- [¹⁷] T. Kauffmann in *Organometallics in Organic Synthesis 2* (Hrsg.: H. Werner, G. Erker), Springer-Verlag, Berlin **1989**, S. 161–183.
- [¹⁸] Definition des Begriffs „Cheleselektivität“: T. Kauffmann, C. Beirich, A. Hamsen, T. Möller, C. Philipp, D. Wingbermühle, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 157–162.
- [¹⁹] F. A. Cotton, G. Wilkinson, *Anorganische Chemie*, 4. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, **1982**, S. 889–892.
- [²⁰] H. J. Bestmann, B. Arnason, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1513–1527.
- [²¹] T. Kauffmann, T. Abel, C. Beirich, G. Kieper, C. Pahde, M. Schreer, E. Tolliopoulos, R. Wieschollek, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5355–5358.
- [²²] T. Kauffmann, C. Kosel, D. Wolf, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 1540–1551.
- [²³] S. C. Watson, J. F. Eastham, *J. Organomet. Chem.* **1967**, *9*, 165–168.
- [²⁴] R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, 4. Teil, Bd. 1, Hochschultaschenbücher, Bibliographisches Institut, Mannheim, **1965**, S. 209.
- [²⁵] O. Bayer in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. 7/1, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1970**, S. 333.
- [²⁶] F. K. Signaigo, P. L. Cramer, *J. Am. Chem. Soc.* **1933**, *55*, 3326–3332.
- [²⁷] M. T. Reetz, J. Westermann, R. Steinbach, B. Wenderoth, R. Peter, R. Ostarek, S. Maus, *Chem. Ber.* **1985**, *118*, 1421–1440.
- [²⁸] T. Mukaiyama, K. Banno, K. Narasaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 7503–7509.
- [²⁹] O. Bayer, in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. 7/2b, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1976**, S. 1906.
- [³⁰] G. Wittig, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1924**, *57*, 88–95.
- [³¹] C. Mannich, G. Heilner, *Ber. Deutsch. Chem. Ges.* **1922**, *55*, 356–365.
- [³²] F. F. Blicke, E. S. Blake, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 235–240.
- [³³] R. B. Bates, W. A. Beavers, B. Gordon III, N. S. Mills, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3800–3803.
- [³⁴] J. H. Brewster, H. O. Bayer, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 105–110.
- [³⁵] P. B. D. de la Mare, E. D. Hughes, P. C. Merriman, L. Pichat, C. A. Vernon, *J. Chem. Soc.* **1958**, *II*, 2563–2566.
- [³⁶] A. Eddafai, A. Laurent, P. Nixon, N. Pellisier, P. A. Carrupt, P. Vogel, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 5548–5560.
- [³⁷] C. Prevost, G. Richard, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1931**, *49*, 1369–1370.
- [³⁸] K. v. Auwers, *Liebigs Ann. Chem.* **1917**, *413*, 253–310.
- [³⁹] T. L. Jacobs, S. Winstein, R. B. Henderson, E. C. Spaeth, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, *68*, 1310–1314.
- [⁴⁰] M. B. Trost, M. Lautens, B. Peterson, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 4525–4528.
- [⁴¹] C. A. McAuliffe, W. Werfali, W. E. Hill, D. M. A. Minahan, *Inorg. Chim. Acta* **1982**, *60*, 87–91.
- [⁴²] A. J. Nielson, R. A. Andersen, *Inorg. Synth.* **1985**, *23*, 197–198.

[145/92]

CAS-Registry-Nummern

- 3: 143345-93-1 / **8**: 100-52-7 / **8a**: 100-42-5 / **9**: 123-11-5 / **9a**: 637-69-4 / **10**: 111-71-7 / **11**: 98-86-2 / **11a**: 98-83-9 / **12**: 96-22-0 / **13**: 87258-30-8 / **13a**: 15177-05-6 / **13c**: 123027-25-8 / **16**: 90-02-8 / **16a**: 695-84-1 / **17**: 123-08-0 / **17a**: 2628-17-3 / **18**: 135-02-4 / **18a**: 612-15-7 / **19**: 123-42-2 / **19a**: 19781-53-4 / **20**: 108-10-1 / **20a**: 2213-32-3 / **21**: 1450-72-2 / **21a**: 65490-14-4 / **22**: 119-53-9 / **22a**: 2699-87-8 / **23**: 451-40-1 / **23a**: 948-97-0 / **24**: 107-70-0 / **24a**: 19781-53-4 / **25**: 22104-62-7 / **25a**: 65149-80-6 / **26**: 3506-36-3 / **26a**: 37918-73-3 / **27**: 73-63-2 / **27a**: 109933-22-4 / **28**: 551-93-9 / **28a**: 52562-19-3 / **29**: 577-59-3 / **30**: 143332-36-9 / **30a**: 143332-37-0 / **30b**: 143332-39-2 / **30c**: 143332-38-1 / **30d**: 143332-40-5 / **33**: 111-13-7 / **33a**: 4588-18-5 / **35**: 7764-50-3 / **35a**: 125673-03-2 / **36**: 99-49-0 / **36a**: 69392-27-4 / 1-Phenylcyclohexen: 771-98-2 / 2-(Trimethylsilyloxy)propen: 1833-53-0 / 1,4-Diacetylbenzol: 1009-61-6 / Mo₂Cl₁₀: 26814-39-1 / Mo(O)Cl₃(THF)₂: 20529-42-4 / W(O)Cl₃(THF)₂: 18131-65-2 / MeLi: 917-54-4 / W(O)Cl₄: 13520-78-0