

Unsere HPLC-Untersuchungen vieler Fäkalproben ergaben, daß drei Fecapentaen-12-Isomere (vgl. Abb. 1a, Peaks A, B und C) vorkommen. Von Fecapentaen-14 existiert dagegen nur ein einziges Stereoisomer (Abb. 1a, Peak D). Das Verhältnis der Komponenten kann von Probe zu Probe je nach Spender variieren.

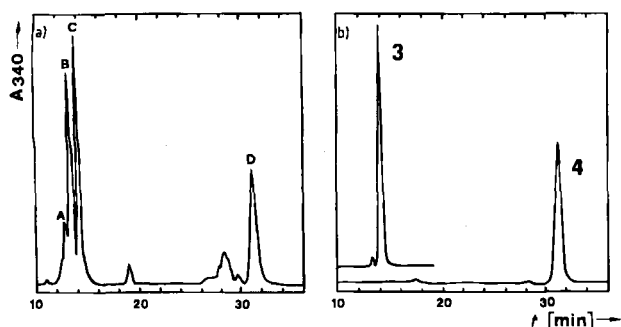


Abb. 1. a) HPLC-Profil von Fecapentaen-Fractionen aus menschlichen Fäkalien. A, B, C: Fecapentaen-12-Isomere; D: Fecapentaen-14-Isomer. b) HPLC-Profil der synthetisch hergestellten Fecapentaene 3 und 4. A<sub>340</sub>: Absorption bei 340 nm. Kolonne: Ultrasphere ODS, 25 cm × 4.6 mm; mobile Phase: CH<sub>3</sub>CN:CH<sub>3</sub>OH:H<sub>2</sub>O:Tetrahydrofuran 36.2:25.4:32.0:6.4; Detektor: Detector-diode array LKB, Modell 2140.

Die Fecapentaene sind äußerst instabile Stoffe; das Fecapentaen-12-Isomeregemisch ließ sich nicht im präparativen Maßstab auftrennen. Es gelang jedoch, mit einem kombinierten HPLC- und Massenspektrometer zu zeigen, daß die drei Komponenten, die den Peaks A, B und C in Abbildung 1a entsprechen, dasselbe CI-Massenspektrum haben. Dadurch wurde klar, daß diese Komponenten auch wirklich Stereoisomere sind. Ihre genauere Strukturaufklärung war jedoch nicht möglich.

Fecapentaen-14 (Peak D in Abb. 1a) ist isomerenrein. Trotzdem war es unmöglich, die Geometrie seiner Doppelbindungen zu bestimmen, vor allem wegen der Komplexität der vielen Olefin-H-Signale im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[2]</sup>. Fecapentaen-14 ist noch weniger stabil als die Fecapentaene-12; das Spektrum des Naturstoffes wurde immer von Zersetzungsprodukten beeinträchtigt.

Durch Totalsynthese von kristallinem, racemischem all-*trans*-Fecapentaen-12<sup>[5]</sup> und -14<sup>[6]</sup> wurde es nun erstmals möglich, synthetisches mit natürlichem Material zu vergleichen und dadurch zu klären, welche der Naturstoffe, wenn überhaupt, all-*trans*-konfiguriert sind. Das für die Trennung von Fäkalproben benutzte HPLC-System eignete sich auch für den Vergleich dieser Materialien.

Ein Gemisch von Fecapentaenen aus Fäkalien wurde frisch zubereitet wie bereits beschrieben<sup>[2]</sup> (HPL-Chroma-

togramm siehe Abb. 1a). Synthetisches all-*trans*-Fecapentaen-12 3 (siehe Abb. 1b) hatte die gleiche Retentionszeit wie die Komponente C der Fecapentaene-12 und eluierte auch damit. Das UV-Spektrum der Komponente C (aufgenommen mit dem Diodenarray-Detektor) und das UV-Spektrum von 3 waren ebenfalls gleich. Dies beweist, daß die Komponente C mit all-*trans*-Fecapentaen-12 3 identisch ist.

Entsprechend wies synthetisches all-*trans*-Fecapentaen-14 4 (siehe HPL-Chromatogramm, Abb. 1b) die gleiche Retentionszeit wie die Komponente D auf und eluierte auch damit. Die <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (in [D<sub>7</sub>]DMF) von natürlichem D und synthetischem 4 waren praktisch gleich, besonders im Bereich der olefinischen Protonen (δ = 5.6–6.8). Dies wiederum zeigt, daß die Komponente D aus reinem all-*trans*-Fecapentaen-14 4 besteht.

Wir haben auch festgestellt, daß die CI-Massenspektren der natürlichen und der synthetischen Stoffe übereinstimmen. Diese Spektren zeigen jedoch nur sehr wenig Fragmentierung und sind somit nicht genügend aussagekräftig.

Diese Untersuchungen ermöglichen es erstmals, zwei natürlich vorkommenden Fecapentaenen die vollständigen Strukturformeln zuzuordnen. Die Geometrie der CC-Doppelbindungen kann sich auf die Mutagenität beider Fecapentaen-Arten auswirken<sup>[7,8]</sup>. Interessanterweise gehören die beiden identifizierten Komponenten all-*trans*-Fecapentaen-12 3<sup>[9]</sup> und all-*trans*-Fecapentaen-14 4<sup>[7]</sup> zu den stärksten bekannten Mutagenen. Ihr Vorkommen in den Fäkalien von Menschen und ihre Verfügbarkeit durch chemische Synthese erwecken die Hoffnung, daß mit ihnen die Frage beantwortet werden kann, ob die Fecapentaene Cancerogene sind.

Eingegangen am 1. Juli 1987 [Z 2322]

- [1] W. R. Bruce, A. J. Varghese, R. Furrer, P. C. Land in H. N. Hiatt, J. D. Watson, J. A. Winsten (Hrsg.): *Origins of Human Cancer*, Cold Spring Harbor Laboratory, Cold Spring Harbor, NY 1977, S. 1641.
- [2] a) I. Gupta, J. Baptista, W. R. Bruce, C. T. Che, R. Furrer, J. S. Gingerich, A. A. Grey, L. Marai, P. Yates, J. J. Krepinsky, *Biochemistry* 22 (1983) 241; b) W. R. Bruce, J. Baptista, T. Che, R. Furrer, J. S. Gingerich, I. Gupta, J. J. Krepinsky, A. A. Grey, P. Yates, *Naturwissenschaften* 69 (1982) 557.
- [3] N. Hirai, D. G. I. Kingston, R. L. Van Tassel, T. D. Wilkins, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6149.
- [4] N. Hirai, D. G. I. Kingston, R. L. Van Tassel, T. D. Wilkins, *J. Nat. Prod.* 48 (1985) 622.
- [5] H. R. Pfaendler, F. K. Maier, S. Klar, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 1338.
- [6] H. R. Pfaendler, F. K. Maier, S. Klar, unveröffentlicht.
- [7] I. Gupta, K. Suzuki, W. R. Bruce, J. J. Krepinsky, P. Yates, *Science (Washington, D.C.)* 225 (1984) 521.
- [8] P. P. DeWit, M. van der Steeg, A. van der Gen, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 6263.
- [9] W. Göggelmann, F. K. Maier, H. R. Pfaendler, *Mutat. Res.* 174 (1986) 165.

### [As<sub>3</sub>Br<sub>12</sub>]<sup>3-</sup> und [As<sub>8</sub>I<sub>28</sub>]<sup>4-</sup> – strukturell neuartige, diskrete Halogenoarsenat(III)-Ionen

Von William S. Sheldrick\* und Hans-Joachim Häusler

Die Trihalogenide EX<sub>3</sub> der Elemente E = P, As, Sb, Bi sind befähigt, weitere Halogenid-Ionen X<sup>-</sup> zu einer Vielfalt von Halogeno-Anionen [EX<sub>3+n</sub>]<sup>n-</sup> anzulagern (in einkernigen Anionen mit n = 1, 2, 3, in mehrkernigen Anionen

[\*] Prof. Dr. W. S. Sheldrick, Dipl.-Chem. H.-J. Häusler  
Fachbereich Chemie der Universität  
Erwin-Schrödinger-Straße, D-6750 Kaiserslautern

mit  $n = 1/4, 1/2, 2/3, 3/2$  u. a.). Bei den besonders intensiv untersuchten Halogenoantimonaten(III)<sup>[1]</sup> kennt man sowohl diskrete Anionen<sup>[2]</sup> wie  $[\text{Sb}_2\text{Cl}_9]^{3-}$  oder  $[\text{Sb}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$  als auch Kettenanionen, beispielsweise  $[\text{Sb}_2\text{F}_7]_n$  oder  $[\text{Sb}_3\text{I}_{10}]_n$ <sup>[3]</sup>. Charakteristisch ist eine oktaedrische Koordination der Sb-Atome mit drei kürzeren und drei wesentlich längeren *trans*-ständigen (sekundären) Sb–X-Bindungen.

Anders als bei den Halogenoantimonaten(III) sind bisher nur wenige der analogen Anionen des dreiwertigen Arsens strukturell charakterisiert worden<sup>[4]</sup>. Die für Arsen(III) vorhandenen Daten lassen auf eine geringere Neigung zur Erhöhung der Koordinationszahl bis sechs sowie auf schwächere sekundäre Bindungen schließen. Wir berichten nun über die strukturell neuartigen, diskreten Anionen  $[\text{As}_3\text{Br}_{12}]^{3-}$  und  $[\text{As}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ .

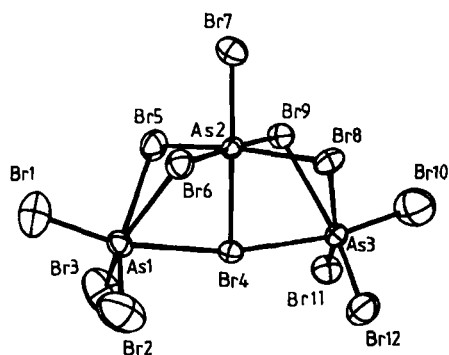
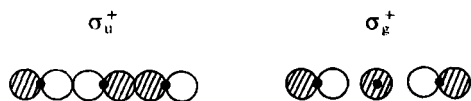


Abb. 1. Struktur des Anions von  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{As}_3\text{Br}_{12}]$  im Kristall. Abstände [pm]: As1–Br1 234.9(9), As1–Br2 233.6(9), As1–Br3 230.9(9), As1–Br4 313.8(8), As1–Br5 331.0(7), As1–Br6 312.6(9), As2–Br4 282.3(7), As2–Br5 248.3(7), As2–Br6 271.6(7), As2–Br7 252.5(7), As2–Br8 286.2(6), As2–Br9 258.2(7), As3–Br4 302.2(7), As3–Br8 317.0(7), As3–Br9 335.5(7), As3–Br10 236.1(9), As3–Br11 237.0(8), As3–Br12 236.4(7).

Beide Anionen konnten durch Abkühlen äquimolarer Lösungen von  $\text{Et}_3\text{NHX}$  und  $\text{AsX}_3$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{I}$ ) in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  bzw.  $\text{CH}_3\text{CN}$  als kristalline Triethylammoniumsalze erhalten werden<sup>[5]</sup>. Das Anion  $[\text{As}_3\text{Br}_{12}]^{3-}$  besteht aus einem zentralen  $\text{AsBr}_6$ -Oktaeder, das über zwei Flächen mit einer gemeinsamen Ecke mit zwei weiteren  $\text{AsBr}_6$ -Oktaedern verknüpft ist (Abb. 1)<sup>[6]</sup>. Die Dimensionen des Anions lassen auch die alternative Beschreibung als schwacher Komplex zwischen einem zentralen  $[\text{AsBr}_6]^{3-}$ -Ion und zwei angelagerten  $\text{AsBr}_3$ -Molekülen zu. So werden für die As1- und As3-Oktaeder jeweils drei sehr kurze Bindungen zu terminalen Br-Atomen (Bereich 230.9–237.0 pm) sowie drei sehr lange Bindungen zu verbrückenden Br-Atomen (Bereich 302.2–335.5 pm) gefunden. Im zentralen, nur wenig verzerrten As2-Oktaeder zeigen *trans*-ständige As–Br-Bindungen zwar die charakteristische Abhängigkeit voneinander, doch liegen alle Abstände zwischen 248.3 und 286.2 pm. Diskrete  $[\text{AsX}_6]^{3-}$ -Ionen konnten bisher nicht eindeutig charakterisiert werden<sup>[4]</sup>.

Nach dem Modell von Rundle können die Bindungen der *trans*-ständigen X–E–X-Einheiten in Halogenoanionen  $[\text{EX}_{3+n}]^{n-}$  als elektronenreiche Dreizentrenbindungen betrachtet werden. Es entsteht ein bindendes ( $\sigma_u^+$ ), ein durch Beteiligung des s-Valenzorbitals des zentralen Atoms schwach antibindendes ( $\sigma_g^+$ ) sowie ein stark antibindendes ( $\sigma_u^+$ ) Molekülorbital.



Durch eine Asymmetrisierung der X–E–X-Bindung (Jahn-Teller-Effekt 2. Ordnung) kann der antibindende Charakter des  $\sigma_g^+$ -Orbitals verringert werden, wobei die bindende  $\sigma_u^+$ -Wechselwirkung gleichzeitig geschwächt wird. Eine solche Asymmetrisierung  $\text{X}–\text{E} \cdots \text{X}$  sollte für Arsen energetisch günstiger als für Antimon sein, da eine zunehmende relative s-Beteiligung am  $\sigma_g^+$ -Orbital mit abnehmender Ordnungszahl innerhalb der 5. Hauptgruppe des Periodensystems zu erwarten ist. Allerdings scheint das nichtbindende Elektronenpaar für das zentrale  $\text{AsBr}_6$ -Oktaeder im Anion  $[\text{As}_3\text{Br}_{12}]^{3-}$  wie auch im bekannten Anion  $[\text{SbCl}_6]^{3-}$ <sup>[7]</sup> nicht stereochemisch wirksam zu sein. Alle Br–As–Br-Winkel für As2 liegen zwischen 87.1 und 93.8°, wobei sämtliche Winkel zwischen den drei längeren As–Br-Bindungen kleiner als 90° sind.

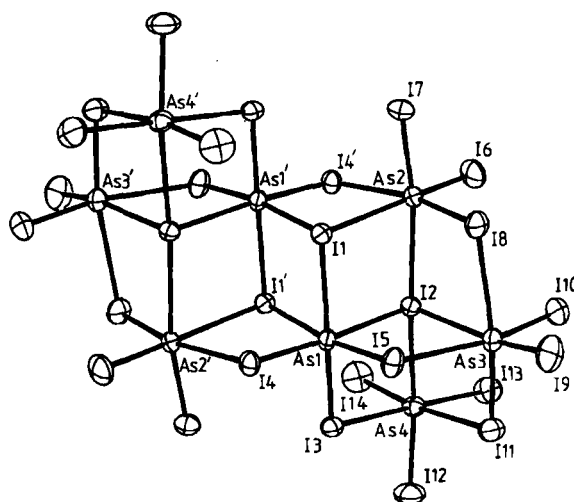


Abb. 2. Struktur des Anions von  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{As}_8\text{I}_{28}]$  im Kristall. Abstände [pm]: As1–I1 307.4(2), As1–I1' 306.8(2), As1–I2 316.3(2), As1–I3 272.3(2), As1–I4 269.0(2), As1–I5 273.6(2), As2–I1 320.4(2), As2–I2 334.9(2), As2–I4' 330.1(2), As2–I6 264.2(2), As2–I7 260.6(2), As2–I8 264.0(2), As3–I2 318.2(2), As3–I5 338.8(2), As3–I8 339.6(2), As3–I9 264.8(2), As3–I10 261.3(2), As3–I11 261.9(2), As4–I2 326.0(2), As4–I3 326.4(2), As4–I11 350.7(2), As4–I12 262.7(2), As4–I13 264.4(2), As4–I14 257.8(2).

Das überraschend große, zentrosymmetrische Anion  $[\text{As}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ , das aus acht kantenverbrückten  $\text{AsI}_6$ -Oktaedern besteht, weist eine enge Verwandtschaft mit dem vor kurzem charakterisierten Kettenanion  $[\text{Sb}_3\text{I}_{10}]_n$  auf<sup>[3b]</sup>. Beide Anionen enthalten zentrosymmetrische  $\text{E}_6\text{I}_{22}$ -Einheiten (die Oktaeder um As1–As3 sowie As1'–As3' in Abb. 2). Im Anion  $[\text{Sb}_3\text{I}_{10}]_n$  (Abb. 3) sind auch die I-Atome I9 und I10 durch ein Symmetriezentrum miteinander verknüpft und verbrücken somit  $[\text{Sb}_6\text{I}_{20}]^{2-}$ -Einheiten zu einer unendlichen Kette weiter. Dagegen werden im diskreten  $[\text{As}_8\text{I}_{28}]^{4-}$ -Anion zusätzlich zwei weitere symmetrieverknüpfte  $\text{AsI}_3$ -Einheiten (Oktaeder As4 und As4') kanten-

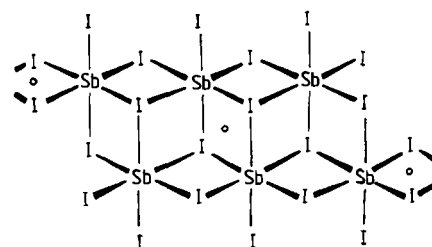


Abb. 3. Zum Vergleich: Struktur des polymeren Anions  $[\text{Sb}_3\text{I}_{10}]_n$  in Kristallen von  $[\text{C}_3(\text{NMe}_2)_3][\text{Sb}_3\text{I}_{10}]$  [3b].

verbrückend angelagert. Die As-I-Abstände zu den  $\mu_3$ - bzw.  $\mu_4$ -verbrückenden I-Atomen I1 und I2 liegen zwischen 306.8 und 334.9 pm. Darüber hinaus weisen alle As-Atome jeweils drei kurze As—I-Bindungen im Bereich zwischen 257.8 und 273.6 pm auf. Das vor kurzem charakterisierte Anion  $[\text{As}_8\text{Cl}_{28}]^{4-}$  hat eine völlig andere Struktur<sup>[4d]</sup>: An eine zentrale  $[\text{As}_4\text{Cl}_{16}]^{4-}$ -Einheit mit cubanartiger Struktur sind vier  $\text{AsCl}_3$ -Moleküle sehr locker angelagert.

Das gemeinsame Bauprinzip bei  $[\text{As}_8\text{I}_{28}]^{4-}$  und  $[\text{Sb}_3\text{I}_{10}]_n$  läßt erwarten, daß noch andere, ähnlich aufgebaute Iodoarsenat(III)- und -antimonat(III)-Ionen durch Variation des Kations zu erhalten sind.

Eingegangen am 5. Juni,  
veränderte Fassung am 22. Juli 1987 [Z 2285]

- [1] J. F. Sawyer, R. J. Gillespie, *Prog. Inorg. Chem.* 34 (1986) 65.  
[2] a) M. Hall, M. Nunn, M. J. Begley, D. B. Sowerby, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1986, 1231; b) U. Ensinger, W. Schwarz, A. Schmidt, *Z. Naturforsch. B* 37 (1982) 1584.  
[3] a) S. H. Mastin, R. R. Ryan, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1757; b) S. Pohl, W. Saak, P. Mayer, A. Schmidpeter, *Angew. Chem.* 98 (1986) 813; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 825.  
[4] a) J. L. Hoard, L. Goldstein, *J. Chem. Phys.* 3 (1935) 117; b) A. J. Edwards, S. N. Patel, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1630; c) M. R. Churchill, A. G. Landers, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 849; d) J. Kaub, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1952, 1957; e) A. T. Mohammed, U. Müller, *Acta Crystallogr. Sect. C* 41 (1985) 329; f) *Z. Anorg. Allg. Chem.* 523 (1985) 45; g) W. Willing, U. Müller, J. Eicher, K. Dehnicke, *ibid.* 537 (1986) 145.  
[5] *Arbeitsvorschrift*:  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{As}_5\text{Br}_{12}]$ , gelbe Kristalle; Abkühlen einer Lösung von 1.57 g (5 mmol)  $\text{AsBr}_3$  und 0.91 g (5 mmol)  $\text{Et}_3\text{NHBr}$  in  $\text{CH}_3\text{NO}_2$  (Ausbeute 86% bezogen auf  $\text{AsBr}_3$ );  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{As}_6\text{I}_{28}]$ , rote Kristalle, Abkühlen einer analogen Lösung von  $\text{AsI}_3$  und  $\text{Et}_3\text{NH}_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  (Ausbeute 82% bezogen auf  $\text{AsI}_3$ ); befriedigende C,H,N-Analysen.  
[6]  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{As}_5\text{Br}_{12}]$  kristallisiert monoklin,  $P2_1$ ,  $a = 1119.9(3)$ ,  $b = 1832.4(3)$ ,  $c = 1118.5(2)$  pm,  $\beta = 99.00(3)^\circ$ ; 1959 Reflexe mit  $F_o^2 \geq 3\sigma(F_o^2)$ ,  $R = 0.072$ .  $[\text{Et}_3\text{NH}][\text{As}_6\text{I}_{28}]$  kristallisiert triklin,  $P\bar{1}$ ,  $a = 1464.8(3)$ ,  $b = 1507.2(8)$ ,  $c = 1160.6(3)$  pm,  $\alpha = 110.49(2)$ ,  $\beta = 91.14(2)$ ,  $\gamma = 104.49(3)^\circ$ ; 5047 Reflexe mit  $F_o^2 \geq 2\sigma(F_o^2)$ ,  $R = 0.055$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52596, der Autoren und des Zeitschriftentitels angefordert werden.  
[7] D. R. Schroeder, R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* 12 (1973) 210.

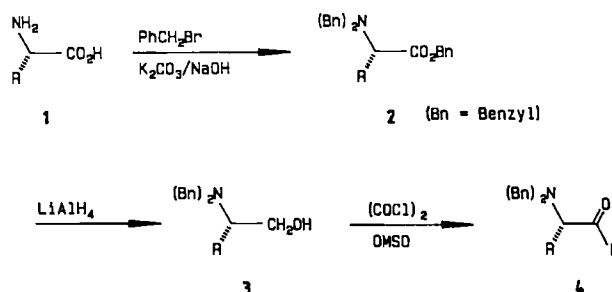
## Stereoselektive Synthese von $\beta$ -Aminoalkoholen aus optisch aktiven $\alpha$ -Aminosäuren\*\*

Von Manfred T. Reetz\*, Mark W. Drewes und Alfred Schmitz

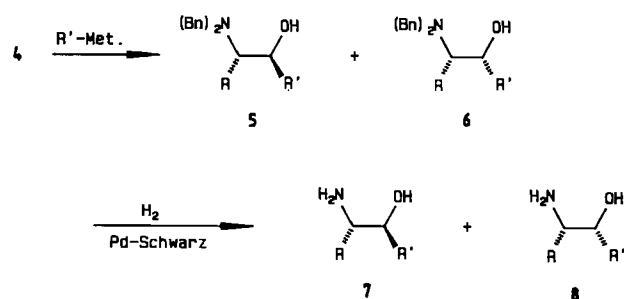
Optisch aktive  $\beta$ -Aminoalkohole mit zwei Stereozentren kommen nicht nur als Naturstoffe vor<sup>[1]</sup> und werden als Arzneimittel verwendet<sup>[2]</sup>, sondern sind auch Bestandteile von Aminosuktern<sup>[1]</sup> sowie von gewissen Peptiden und Peptid-Analoga<sup>[3]</sup>, die als Enzym-Hemmer fungieren. Eine attraktive Synthesestrategie besteht in der Überführung von geschützten natürlichen oder unnatürlichen  $\alpha$ -Aminosäuren in die  $\alpha$ -Aminoaldehyde, gefolgt von stereoselektiver Grignard- oder Aldol-Addition. Die am häufigsten gebrauchte Schutzgruppe ist *tert*-Butoxycarbonyl (Boc), die jedoch auf der Stufe des Aldehyds zur konfigurativen Labilität führen kann und mit der sich nur selten ein hohes Maß an Diastereoselektivität erreichen läßt<sup>[4]</sup>. Die 9-Phenyl-9-fluorenyl-Schutzgruppe gewährleistet zwar die konfi-

gurative Stabilität und somit die einfache Handhabung des Aldehyds, doch liefern Grignard- und Aldol-Additionen nur 1:1- bzw. 1:3-Gemische<sup>[5]</sup>. Wir berichten über eine allgemeine Lösung beider Probleme unter Verwendung der Benzyl-Schutzgruppe und geeigneter Organometall-Agentien.

Läßt man die natürlichen L-Aminosäuren **1** mit Benzylbromid in Gegenwart von  $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{NaOH}$  reagieren, so entstehen die *N,N*-Dibenzylamino-benzylester **2** (67–73%)<sup>[6]</sup>, die zu den >99% optisch aktiven Alkoholen **3** reduziert werden können<sup>[7]</sup>. Swern-Oxidation liefert die bei Raumtemperatur konfigurativen stabilen Aldehyde **4**<sup>[8]</sup> (88–92%).



Überraschenderweise reagieren Grignard- und Alkylolithium-Agentien mit **4** hoch diastereoselektiv unter Nicht-Chelat-Kontrolle<sup>[9]</sup> zu den Aminoalkoholen **6**<sup>[10]</sup> (Tabelle 1). Das Ausmaß der Diastereoselektivität läßt sich in einigen Fällen noch steigern, und zwar durch Titanierung von  $\text{RMgX}$  oder  $\text{RLi}$  mit  $\text{ClTi}(\text{O}i\text{Pr})_3$  oder  $\text{ClTi}(\text{NEt}_2)_3$ <sup>[11]</sup> (Nr. 3, 12, 15, 20, 25, 27, 31, 34 in Tabelle 1). Demgegenüber verringern Cuprate die Stereoselektivität (vgl. Nr. 10 in Tabelle 1). Zur Umkehrung der Diastereoselektivität (vgl. 5) dienen spezielle Lewis-saure oder chelatbildende Agentien<sup>[9,11]</sup> vom Typ  $\text{CH}_3\text{TiCl}_3$  oder  $\text{AllylSiMe}_3/\text{SnCl}_4$  (Nr. 9, 13, 21, 22, 28, 32, 35 in Tabelle 1). Kontrollversuche zeigen, daß **5** und **6** zu >99% enantiomerenrein sind, d.h. keine Racemisierung tritt ein<sup>[12]</sup>. Mit  $\text{H}_2/\text{Pd}$ -Schwarz können die Schutzgruppen hydrogenolytisch abgespalten werden; es entstehen **7** bzw. **8** (70–90%)<sup>[13]</sup>.



Warum zeigen  $\text{RMgX}$ ,  $\text{RLi}$  und  $\text{R}_2\text{CuLi}$ <sup>[14]</sup> keine Chelat-Effekte, obwohl doch Aminogruppen bekanntlich ausgezeichnete Donoreigenschaften haben? Möglicherweise wird das „Zusammenschnüren“ des Moleküls durch diese Metalle zu einem Fünfring-Chelat aus sterischen Gründen verhindert, so daß das Cornforth- oder Felkin-Anh-Modell relevant ist<sup>[9]</sup>. Eine Chelatisierung wird erst durch Verwendung von sehr stark Lewis-sauren Agentien erzwungen. Bemerkenswert ist der Befund, daß Aldehyde wie **9**, die sterisch weniger anspruchsvolle Schutzgruppen enthalten, schon mit  $(\text{CH}_3)_2\text{CuLi}$  chelat-kontrolliert reagieren (75–78% Ausbeute).

[\*] Prof. Dr. M. T. Reetz, M. W. Drewes, A. Schmitz  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. M. W. D. dankt dem Deutschen Akademischen Austauschdienst und dem Council for Industrial and Scientific Research für Stipendien.