

nierten Chromatom stehen zwei Carbonylgruppen *cis* und eine *trans* zu Co und damit zur CrHCo-Bindung. Die Bindungslängen im C<sub>7</sub>-Ring lassen sich in erster Näherung im Sinne von ( $\eta^4$ -Dien)chrom- und ( $\eta^3$ -Enyl)cobalt-Teilstrukturen deuten, die durch relativ lange (1.45 Å) CC-Bindungen miteinander verknüpft sind. Der Cycloheptatrienyl-Ligand hat eine Wannenkonformation (der Diederwinkel zwischen  $\eta^4$ -Dien- und  $\eta^3$ -Enyl-Ebene beträgt 59°). Das Chrom-, das Cobalt- und das Wasserstoffatom H8 stehen in einer 3z-2e-MHM'-Wechselwirkung<sup>[9]</sup>. Dadurch erreichen beide Metallatome formal eine 18-VE-Konfiguration. CrHCo-Dreizentrenbindungen waren zuvor strukturanalytisch noch nicht untersucht worden. Der im Vergleich zu anderen Komplexen mit *syn*-M( $\mu$ - $\eta^4$ : $\eta^3$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)M'-Struktur<sup>[10]</sup> lange (2.899 Å) Metall-Metall-Abstand in **5** ist weniger auf eine stärkere Faltung des C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>-Rings als vielmehr auf eine Verschiebung des Chromatoms in Richtung auf C2 und C3 zurückzuführen (Bindungen Cr-C2/3 kurz, Cr-C1/4 lang).

Anders als bei Komplexen mit *anti*-M( $\mu$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)M'-Struktur war es unseres Wissens bisher bei *syn*-M( $\mu$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)M'-Komplexen nicht gelungen, die Rotation des Cycloheptatrienyl-Liganden auf der NMR-Zeitskala einzufrieren<sup>[10, 11]</sup>. Hingegen erhält man von **5** bei Temperaturen um 200 K die für eine starre ( $\mu$ - $\eta^4$ : $\eta^3$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)-Struktur erwarteten <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren. Die <sup>1</sup>H-Resonanz des zentralen Wasserstoffatoms H6 des Enylteils des Brückenliganden ist gegenüber denen der äußeren Protonen H5 und H7 um  $\Delta\delta \approx 1$  hochfeldverschoben. Normalerweise beobachtet man in  $\eta^3$ -Allylkomplexen die umgekehrte Reihenfolge<sup>[12]</sup>, die auch in *anti*-[(CO)<sub>3</sub>Fe( $\mu$ - $\eta^4$ : $\eta^3$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Mo(CO)<sub>2</sub>Cp] **6**<sup>[13a]</sup> vorliegt. Eine ähnliche Hochfeldverschiebung wie in **5** in den Komplexen [Cp(CO)<sub>2</sub>Mo( $\eta^3$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)] und [(CO)<sub>3</sub>Co( $\eta^3$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)] ( $\Delta\delta \approx 1.5$ ) wurde auf die Wannenkonformation des C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>-Rings zurückgeführt<sup>[14]</sup>. Für *syn*-M( $\mu$ - $\eta^4$ : $\eta^3$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)M'-Komplexe wie **5** ist eine analoge Erklärung denkbar. Allerdings liegen in zahlreichen Verbindungen die gemittelten <sup>1</sup>H-NMR-Verschiebungen fluktuierender  $\mu$ - $\eta^4$ : $\eta^3$ -Cycloheptatrienyl-Liganden mit ähnlicher Faltung ( $\delta$ (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>gem.</sub>  $\approx 4.2$  bis  $3.5$ <sup>[10, 11]</sup>) bei deutlich tieferem Feld als in **5** ( $\delta$ (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)<sub>gem.</sub> = 2.92).

In der Literatur<sup>[10b]</sup> werden die unterschiedlichen Rotationsenergiebarrieren für *anti*- und *syn*-M( $\mu$ -1-4- $\eta^4$ :5-7- $\eta^3$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)M'-Komplexe auf die unterschiedliche p <sub>$\pi$</sub> -p <sub>$\pi$</sub> -Überlappung zwischen den lokalisierten  $\eta^4$ -Dien- und  $\eta^3$ -Enyl-Ringfragmenten zurückgeführt. Als Maß dafür sollten die Bindungslängen zwischen diesen Fragmenten sowie die Torsionswinkel C3-C4-C5-C6 und C2-C1-C7-C6 dienen können. Sie betragen beispielsweise 1.49 Å bzw. 61° in **6**<sup>[13b]</sup> (*anti*-Struktur, hohe Rotationsbarriere), 1.43 Å bzw. 0 und 34° in *syn*-[( $\mu$ -CO)( $\mu$ - $\eta^4$ : $\eta^3$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>){Fe(CO)<sub>2</sub>}]<sub>2</sub><sup>[10a]</sup> und 1.45 Å bzw. 22 und 24° in *syn*-[(CO)<sub>2</sub>Rh( $\mu$ - $\eta^4$ : $\eta^3$ -C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>)Fe(CO)<sub>3</sub>]<sub>2</sub><sup>[10b]</sup> (beide niedrige Rotationsbarriere). Die in **5** gefundenen Werte (C1/4-C7/5 1.45 Å, Torsionswinkel 0 und 8.7°) zeigen jedoch, daß diese für den festen Zustand ermittelten Strukturparameter nicht ohne weiteres mit der Moleküldynamik in Lösung korrelierbar sind.

### Experimentelles

280 mg (1.23 mmol) **2** und 320 mg (1.28 mmol) **3b** werden in 40 mL Petroläther 6 h auf 60–80°C erhitzt. Die grüne Lösung wird im Vakuum zur Trockne gebracht und der dunkle Rückstand in 20 mL Toluol aufgenommen. Bei –25°C kristallisiert braunrotes **5**, das mehrfach aus Toluol umkristallisiert wird. Ausbeute: 80 mg (15%) braunrote Prismen, Zers. >180°C. Aus den Mutterlaugen können durch Einengen und Kühlen (–25°C) unumgesetztes **2** und [Cp\*Co(CO)]<sub>2</sub> isoliert werden. – **5**: IR (THF);  $\tilde{\nu}$ (CO) = 1957.5 (vs), 1878 (vs) cm<sup>–1</sup>. <sup>1</sup>H-NMR (200.1 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol): T = 350 K:  $\delta$  = 2.92 (s, 7 H, C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>), 1.54 (s, 15 H, Cp\*), –10.18 (s, 1 H, Brücken-H); T = 200 K:

$\delta$  = 4.07 (br. s, 2 H, H2,3), 2.68 und 2.58 (je br. s, je 2 H, H1,4 und H5,7), 1.55 (br. s, 1 H, H6), 1.38 (s, 15 H, Cp\*), –10.13 (s, 1 H, Brücken-H). <sup>13</sup>C[<sup>1</sup>H]-NMR (50.3 MHz, [D<sub>8</sub>]Toluol): T = 300 K:  $\delta$  = 237.9 (CO), 93.7 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 68.2 (br. C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>), 8.9 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>); T = 190 K:  $\delta$  = 238.2 und 238.4 (CO), 93.2 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>), 83.6, 66.6, 59.5, 56.5 (C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>), 8.7 (C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>). EI-MS (70 eV): m/z (%) 422 (9, M<sup>+</sup>), 394 (5, [M–CO]<sup>+</sup>), 366 (6, [M–2CO]<sup>+</sup>), 336 (92, [M–3CO–2H]<sup>+</sup>), 250 (27, [Cp\*Co(CO)]<sup>+</sup>), 222 (18, [Cp\*Co(CO)]<sup>+</sup>), 194 (100, [Cp\*Co]<sup>+</sup>), 193 (10), 192 (60), 133 (36), 92 (35, [C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>]<sup>+</sup>), 91 (80, [C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 59 (16, Co<sup>+</sup>), 52 (38, Cr<sup>+</sup>). Korrekte C,H-Analyse.

Eingegangen am 24. Oktober 1988 [Z 3024]

- [1] E. O. Fischer, G. E. Herberich, *Chem. Ber.* **94** (1961) 1517.
- [2] J. D. Munro, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc.* **1961**, 3475.
- [3] G. R. Knox, M. Nutley, P. L. Pauson, S. Toma, W. E. Watts, P. A. Elder, R. Griffiths, *J. Chem. Res. (M)* **1981**, 1901.
- [4] M. I. Foreman, G. R. Knox, P. L. Pauson, K. H. Todd, W. E. Watts, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1972**, 1141.
- [5] H. Wadepohl, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **99** (1987) 132; *Angew. Chem. Int. Ed.* **26** (1987) 127; W. Galm, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg 1988.
- [6] *exo*-Alkylsubstituierte Derivate von **1** reagieren nicht.
- [7] Vermutlich eines der 16-VE-Teilchen [( $\eta^3$ -Cp\*)Co(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)] oder [( $\eta^3$ -Cp\*)Co(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>].
- [8] **5**: Triklin, Raumgruppe P $\bar{1}$ , a = 8.463(2), b = 9.656(3), c = 12.586(3) Å,  $\alpha$  = 71.67(2),  $\beta$  = 83.53(2),  $\gamma$  = 73.84(2)°, V = 937.4 Å<sup>3</sup>, Z = 2,  $\mu$  = 14.6 cm<sup>–1</sup>, Stoe/Siemens-Vierkreisdiffraktometer (MoK $\alpha$ -Strahlung,  $\omega$ -Scan, empirische Absorptionskorrektur), 3066 unabhängige Reflexe mit I  $\geq$  2 $\sigma$ (I), alle Nicht-H-Atome anisotrop, alle H-Atome in Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert und isotrop verfeinert, R = 0.036, R<sub>w</sub> = 0.023, w = 1/ $\sigma^2$ (F). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53443, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [9] R. Bau, R. G. Teller, S. W. Kirtley, T. F. Koetzle, *Acc. Chem. Res.* **12** (1979) 176; R. G. Teller, R. Bau, *Struct. Bonding (Berlin)* **44** (1981) 1.
- [10] a) M. Moll, H. Behrens, W. Popp, G. Liehr, W. P. Fehlhammer, *Z. Naturforsch. B* **38** (1983) 1446; b) M. J. Bennett, J. L. Pratt, K. A. Simpson, L. K. K. LiShingMan, J. Takats, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4810; c) R. G. Ball, F. Edelmann, G.-Y. Kiel, J. Takats, R. Drews, *Organometallics* **5** (1986) 829.
- [11] a) G. Deganello: *Transition Metal Complexes of Cyclic Polyolefins*, Academic Press, London 1979, Kap. 1; b) A. Salzer, T. Egolf, W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* **65** (1982) 1145, zit. Lit.; c) F. Edelmann, J. Takats, *J. Organomet. Chem.* **344** (1988) 351; d) F. Edelmann, G.-Y. Kiel, J. Takats, A. Vasudevamurthy, M.-Y. Yeung, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 296.
- [12] M. L. H. Green, P. L. I. Nagy, *Adv. Organomet. Chem.* **2** (1964) 325.
- [13] a) F. A. Cotton, C. R. Reich, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 847; b) F. A. Cotton, B. G. DeBoer, M. D. LaPrade, *Proc. 23rd Int. Congr. Pure Appl. Chem. Boston 1971*, Vol. 6; zitiert in [10b].
- [14] a) J. W. Faller, *Inorg. Chem.* **8** (1969) 767; b) M. A. Bennett, R. Bramley, R. Watt, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 3089.

### Kupfer(I)-unterstützte Michael-Additionen von Organozinkverbindungen aus Estern, Nitrilen und $\alpha$ -Aminosäuren\*\*

Von Yoshinao Tamaru\*, Hiroto Tanigawa, Tetsuji Yamamoto und Zen-ichi Yoshida\*

Die Michael-Addition ist eine der wichtigsten Methoden zum gezielten Aufbau von Molekülen. In ihrer klassischen Form ist sie die Reaktion von weichen  $\alpha$ -Carbonylcarbanionen mit elektronenarmen Olefinen<sup>[1]</sup>. Die Entwicklung der Kupfer-unterstützten 1,4-Addition von Alkylgruppen

[\*] Dr. Y. Tamaru, Prof. Dr. Z. Yoshida, H. Tanigawa, T. Yamamoto Department of Synthetic Chemistry, Faculty of Engineering Kyoto University, Yoshida, Kyoto 606 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur der japanischen Regierung gefördert. Sie wurde auf dem 56th Annual Meeting of the Chemical Society of Japan (April 1988) vorgestellt; Abstract II, S. 1758. Wir sind Dr. Y. Ito und Dr. T. Hayashi sowie Herrn Y. Matsumoto (Kyoto Universität) für die Bestimmung der ee-Werte und deren Diskussion zu Dank verpflichtet.

erweiterte den Anwendungsbereich der Michael-Addition stark<sup>[2]</sup>. Es existiert jedoch noch keine allgemeine Methode zur Michael-Addition von Carbanionen, bei denen das anionische Zentrum mehr als zwei Kohlenstoffatome von der Carbonylfunktion entfernt ist. Bisher wurde erst über zwei

derartige Reaktionstypen berichtet, einer mit  $\beta$ -Zinkestern<sup>[3a]</sup>, der andere mit  $\beta$ -,  $\gamma$ - und  $\delta$ -Zinknitrilen und -estern<sup>[3b,c]</sup>; letzterer wurde erst während der Erstellung des Manuskripts zu dieser Arbeit publiziert.

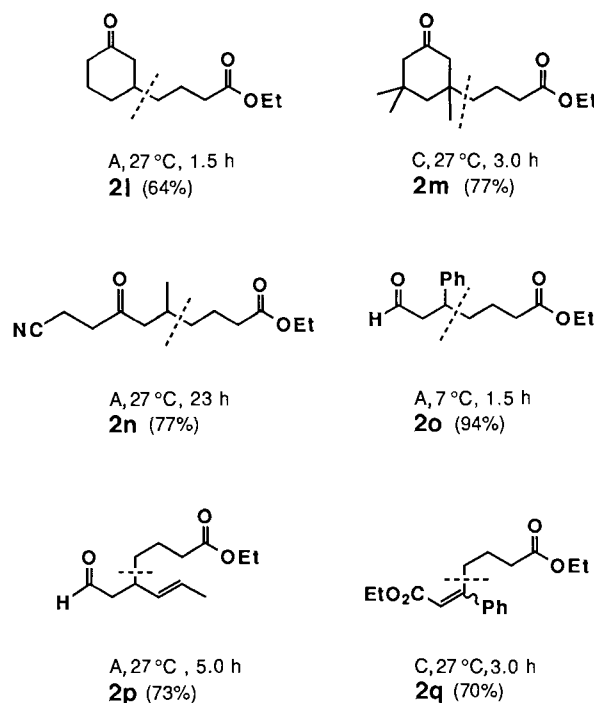
Wir berichten hier, daß Organozinkverbindungen<sup>[3d-f]</sup> mit einer elektrophilen Funktionalität (Ester<sup>[4]</sup>, Nitrile,  $\alpha$ -Aminosäuren) – vor allem in Positionen, die weiter entfernt sind als die  $\beta$ -Position – als Michael-Donoren dienen können und in Gegenwart von Trimethylsilylchlorid<sup>[5]</sup> und Kupfercyanid<sup>[6]</sup> an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Aldehyde, Ketone und Ester addieren. Einige repräsentative Ergebnisse sind in Tabelle 1 und Schema 1 zusammengefaßt. Dabei sind besonders folgende Aspekte erwähnenswert:

1. Die Ergebnisse der Versuche 1 und 2 lassen erkennen, daß die Methylgruppe des eingesetzten Iodesters ihre Position während der Reaktion nicht verändert. Diese Regiochemie steht in deutlichem Gegensatz zu der von Michael-Additionen mit  $\beta$ -Zinkestern, wie sie von

Tabelle 1. Michael-Additionen mit Organozinkverbindungen von Estern, Nitrilen und  $\alpha$ -Aminosäuren.

Ver-such	Michael-Donor [a]	Acceptor	Reaktions-bedin-gungen [b]	Produkt (Ausb.) [%] [c]
1			B, 7 °C, 1.5 h	
2			B, 7 °C, 1.5 h	
3			A, 27 °C, 4.0 h	
4			B, 7 °C, 10 h	
5			B, 0 °C, 40 h	
6			B, 7 °C, 5.0 h	
7			B, 7 °C, 19 h	
8			B, 27 °C, 4.0 h	
9			C, 0 °C, 16 h	
10			B, 0 °C, 15 h	
11			B, 7 °C, 6.0 h	

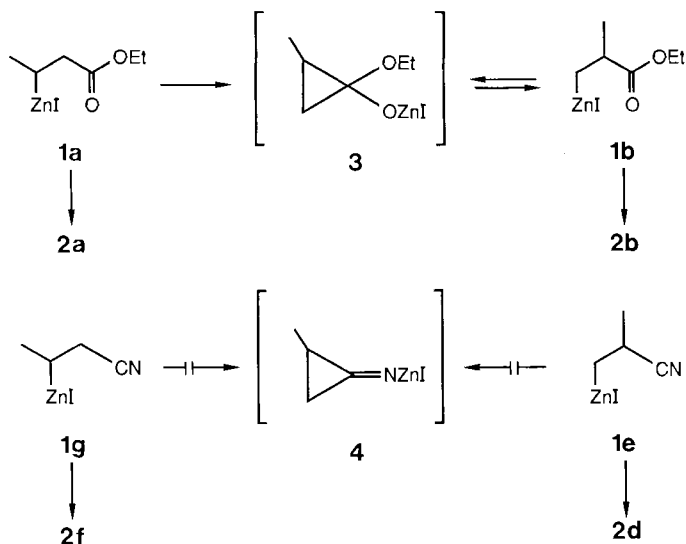
[a] Zur Synthese von **1** siehe [6]. [b] CuCN/HMPA-Verhältnis in Äquivalenten zu **1**: A: 0.05/1.0; B: 0.35/1.5; C: 1.0/1.5. [c] Ausbeute an homogenem Produkt, gereinigt durch Säulenchromatographie an Kieselgel, bezogen auf den Acceptor. [d] Das Diastereomerenverhältnis wurde nicht bestimmt. [e] Es wurde ein Diastereomerenmisch (1:1) erhalten. [f] Das Ausgangsiodid wurde entsprechend D. H. R. Barton, Y. Hervé, P. Potier, J. Thierry, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1298, hergestellt. CBz = Benzyloxycarbonyl. [g]  $[\alpha]_D^{20} = +101$  ( $c = 0.34$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).



Schema 1. Reaktion von Ethyl-4-(iodzinca)butyrat **1e** mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ketonen, Estern und Aldehyden. Zu den Reaktionsbedingungen (A, B, C) und Ausbeuten siehe Fußnoten [b] und [c] von Tabelle 1.

Kuwajima et al. entwickelt wurden<sup>[3a]</sup>, und auch zu unseren früheren Beobachtungen bei den Reaktionen von **1a** und **1b** mit Aldehyden<sup>[4d]</sup>, bei denen nur 3-substituierte 2-Methylpropionester (z. B. ein Produkt wie **2b**) durch Umlagerung über eine gemeinsame Zwischenstufe **3** (Schema 2) entstanden<sup>[7]</sup>. Das gleiche gilt für die Reaktionen der Nitrilreihe (Versuche 4–6), bei denen keine Isomerisierung über **4** (Schema 2) beobachtet wurde.

2. Das vorliegende Organozink-Cu<sup>I</sup>-System addiert sich spezifisch 1,4 an 2,4-Hexadienal, beispielsweise zu den Produkten **2h** und **2p**, ohne daß 1,2- oder 1,6-Additionsprodukte nachgewiesen werden konnten. Die Bildung von **2g** und **2m** in brauchbaren Ausbeuten aus hochsubstituierten und daher unreaktiven Ketonen sowie eine hoch *trans*-selektive Addition (Versuch 5) dürf-



Schema 2. Denkbare Isomerisierungen von Organozinkverbindungen.

ten wertvolle Aspekte dieser Reaktionen sein. Des weiteren zeigen die erfolgreichen Reaktionen mit olefinischen (Versuch 9) und acetylenischen Estern (z. B. zu **2q**) deutlich den weiten Anwendungsbereich dieser Reaktionen.

3. Diese Reaktionen sind nicht auf  $\beta$ - und  $\gamma$ -Ester und -Nitrile beschränkt. Vielmehr reagieren auch die höheren Homologen ähnlich effektiv<sup>[8]</sup>. Es zeigte sich, daß die  $\beta$ -Zinkester und -nitrile bei weitem am wenigsten reaktiv sind<sup>[4d,9]</sup>. So reagieren zum Beispiel weder **1e** noch **1g** mit 3-Methyl-2-cyclohexenon, nicht einmal unter den drastischen Bedingungen C, 7°C, 20 h (vgl. Versuch 7).
4. Von größter Bedeutung sind die Ergebnisse der Versuche 10 und 11, die darauf hindeuten, daß die hier vorgestellte Variante der Michael-Addition einen neuen und effizienten Weg zur Synthese von chiralen Aminosäurederivaten eröffnet. Das Produkt **2k** wurde mit mehr als 99% ee erhalten<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 13. September 1988 [Z 2965]

CAS-Registry-Nummern:

**2a** (Isomer 1): 118762-78-0 / **2a** (Isomer 2): 118762-88-2 / **2b** (Isomer 1): 118762-79-1 / **2b** (Isomer 2): 118762-89-3 / **2c**: 118762-80-4 / **2d** (Isomer 1): 118762-81-5 / **2d** (Isomer 2): 118762-90-6 / **2e**: 118762-82-6 / **2f** (Isomer 1): 118762-83-7 / **2f** (Isomer 2): 118762-91-7 / **2g**: 118762-84-8 / **2h**: 118762-85-9 / **2i**: 17592-25-5 / **2j** (Isomer 1): 118762-86-0 / **2j** (Isomer 2): 118762-92-8 / **2k**: 118762-87-1 / CuCN: 544-92-3 / 3-Iodbutansäureethylester: 7425-50-5 / 3-Iod-2-methylpropionsäureethylester: 118762-74-6 / 5-Iod-4-methylpentansäuremethoxyethylester: 118762-75-7 / 3-Iod-2-methylpropionitril: 80279-14-7 / 3-Iod-2,2-dimethylpropionitril: 118762-76-8 / 3-Iodbutyronitril: 6727-72-6 / 4-Iodbutyronitril: 6727-73-7 / 3-Benzoyloxycarbonyl-4(S)-(2-iod-ethyl)oxazolidin-5-on: 118762-77-9 / 2-Cyclohexen-1-on: 930-68-7 / 3-Buten-2-on: 78-94-4 / 4-Isopropyl-2-cyclohexen-1-on: 500-02-7 / 3-Methyl-2-cyclohexen-1-on: 1193-18-6 / 2,4-Hexadienal: 80466-34-8 / Acrylsäuremethylester: 96-33-3 / Acrolein: 107-02-8 / Trimethylsilylchlorid: 75-77-4.

- [1] E. D. Bergmann, D. Ginsburg, R. Pappo, *Org. React. (NY)* 10 (1959) 179.
- [2] G. H. Posner, *Org. React. (NY)* 19 (1972) 1.
- [3] a) E. Nakamura, I. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3368; b) M. C. P. Yeh, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 2395; c) P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 2392. Zu Michael-Reaktionen von Alkylzinkverbindungen siehe d) R. A. Watson, R. A. Kjonas, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1437; e) C. Petrier, C. Dupuy, J. L. Luche, *ibid.* 27 (1986) 3149; f) P. Knochel, J. F. Normant, *ibid.* 27 (1986) 4431.
- [4] a) Y. Tamaru, H. Ochiai, T. Nakamura, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 955; b) H. Ochiai, Y. Tamaru, K. Tsubaki, Z. Yoshida, *J. Org.*

*Chem.* 52 (1987) 4418; c) Y. Tamaru, H. Ochiai, T. Nakamura, Z. Yoshida, *Org. Synth.*, im Druck; d) Y. Tamaru, T. Nakamura, M. Sakaguchi, H. Ochiai, Z. Yoshida, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 610.

- [5] a) E. J. Corey, N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 6015, 6019; b) Y. Horiguchi, S. Matsuzawa, E. Nakamura, I. Kuwajima, *ibid.* 27 (1986) 4025, 4029.
- [6] Die Zinkiodide **1a**–**i** wurden in situ durch die Reaktion der entsprechenden Iodide mit 1.05–1.10 Äquivalenten Zn-Cu-Paar in Dioxan/HMPA (60°C, 3–5 h) hergestellt [4] und nacheinander bei den in Tabelle 1 und Schema 1 angegebenen Temperaturen mit CuCN und Trimethylsilylchlorid (2 Äquivalente) sowie anschließend mit einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindung (0.7 Äquivalente) behandelt. Die Reaktionen wurden gaschromatographisch mit Biphenyl als internem Standard verfolgt. Zum Verhältnis von CuCN und HMPA sowie zu den anderen Reaktionsbedingungen für die Michael-Additionen siehe Tabelle 1.
- [7] **1a** und **1b** scheinen nur bei höheren Temperaturen in Gegenwart eines Silylierungsmittels zu **3** zu cyclisieren. Tatsächlich wurde 1-Ethoxy-1-(*tert*-butyldimethylsiloxy)cyclopropan in 65–70% Ausbeute durch ca. 12 h Erhitzen von *tert*-Butyldimethylsilylchlorid und Ethyl-3-(iodid-*ca*)propionat in Tetrahydrofuran/*N,N*-Dimethylacetamid auf 60°C erhalten (unveröffentlichte Ergebnisse). Es ist zu beachten, daß in den hier beschriebenen Reaktionen Trimethylsilylchlorid bei Raumtemperatur oder darunter auf **1a** und **1b** einwirkt, während bei den Umsetzungen mit Aldehyden höhere Temperaturen (ca. 60°C) erforderlich waren [4d].
- [8] Unter den Bedingungen B, 7°C, 3 h reagieren  $\delta$ - und  $\epsilon$ -Zinknitrile mit 2-Cyclohexenon zu den entsprechenden 1,4-Additionsprodukten in 70 bzw. 92% Ausbeute.
- [9] Die geringe Reaktivität der  $\beta$ -Zinkester und -nitrile dürfte hauptsächlich dem elektronenziehenden Effekt von Carboxy- und Cyangruppen zuzuschreiben sein.
- [10] Die ee-Werte wurden durch HPLC mit chiraler stationärer Phase (Sumipax OA-1100, *n*-Hexan/1,2-Dichloroethan/Ethanol = 100/20/1) und mit racemischem **2k** als Referenz bestimmt.

## Selektive Hydrierung von Estern zu Alkoholen mit einem aus $\text{Rh}_2\text{O}_3$ , $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$ und $\text{SiO}_2$ erhaltenen Katalysator aufgrund isolierter aktiver Zentren\*\*

Von Abdellah El Mansour, Jean P. Candy\*, Jean P. Bournonville, Osmar A. Ferretti und Jean-Marie Basset\*

Eine neue Generation von Bimetallkatalysatoren mit außergewöhnlichen Aktivitäten und/oder Selektivitäten kann aus metallorganischen Verbindungen von Hauptgruppenelementen, insbesondere Elementen der vierten Hauptgruppe, und trägerfixierten Verbindungen von Übergangsmetallen der achten Nebengruppe erhalten werden<sup>[1]</sup>. Wir berichten hier, daß bei der Reaktion von  $\text{Sn}(n\text{-C}_4\text{H}_9)_4$  mit  $\text{Rh}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  ein Rh/Sn/ $\text{SiO}_2$ -Katalysator entsteht, der bei der Hydrierung von Ethylacetat zu Ethanol aktiver und zugleich wesentlich selektiver ist als der Rh/ $\text{SiO}_2$ -Katalysator. Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen die Fähigkeit von Zinnatomen, Rhodiumatome von ihren Nachbarn zu isolieren. Das Konzept einer tatsächlichen oder anscheinenden Isolierung der Rhodiumatome durch Zinkatome

- [\*] Dr. J. P. Candy, Dr. J.-M. Basset, Dr. A. El Mansour  
Institut de Recherches sur la Catalyse  
2 Avenue Albert Einstein, F-69626 Villeurbanne Cedex (Frankreich)  
Dr. J. P. Bournonville  
Institut Français du Pétrole  
2-4 Avenue de Bois-Préau, F-92506 Rueil-Malmaison Cedex (Frankreich)  
Dr. O. A. Ferretti  
CINDECA (UNLP-CONICET)  
47 n° 257, 1900 La Plata (Argentinien)

[\*\*] Die Autoren danken Dr. J. C. Bertolini, P. Gallezot, J. L. Duvaux und I. Mutin für die hilfreichen Diskussionen der röntgenphotoelektronenspektroskopischen und STEM-Experimente. J.-M. B. dankt Professor W. A. Herrmann für die Gastfreundschaft und für hilfreiche Diskussionen während seines Aufenthalts als Humboldt-Stipendiat an der Technischen Universität München.