

- [13] Zur Charakterisierung von $M-H^{\oplus}$ ($M = \text{Übergangsmetall}$) und $[M-OH]^{\oplus}$ -Ionen siehe auch a) T. J. Carlin, L. Sallans, C. J. Cassady, D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6320; b) L. F. Halle, F. S. Klein, J. L. Beauchamp, *ibid.* **106** (1984) 2543; c) C. J. Cassady, B. S. Freiser, *ibid.* **106** (1984) 6176; d) D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *ibid.* **107** (1985) 72; e) C. J. Cassady, B. S. Freiser, *ibid.* **108** (1986) 5690.
- [14] Andere Prozesse, wie Ladungstransfer ($[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_4^{\oplus} + [\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]$) oder Hydridabstraktion ($[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^{\oplus} + [\text{Fe}(\text{OH})_2]$) finden nicht statt.
- [15] Der Verlust von Formaldehyd im System $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}/\text{CD}_4$ wird durch einen erheblichen Isotopeneffekt verlangsamt. Das durch Formaldehyd entstehende Produkt $[\text{DFe}(\text{OHD})]^{\oplus}$ tauscht mit in der ICR-Zelle vorhandenem „Restwasser“ rasch seine Deuteriumatome aus; eine quantitative Beschreibung dieses Primärprozesses ist nicht möglich.
- [16] Das der Abspaltung von $\text{C}_2\text{H}_3\text{D}$ entsprechende Signal ist für eine quantitative Auswertung zu schwach. Dies gilt auch für die Abspaltung von D_2O aus dem Komplex $[\text{Fe}(\text{O})\text{OH}]^{\oplus}/\text{CH}_3\text{CD}_3$. H_2O und HDO entstehen im Verhältnis 1:1.
- [17] Dieser Wert beruht auf der Annahme, daß der für die Aktivierung von Methan (Schema 1) durchlaufene Weg \odot bei der Reaktion mit Ethan nicht zum Zuge kommt.

Rekombination von Carbokation-Sulfinat-Ionenpaaren

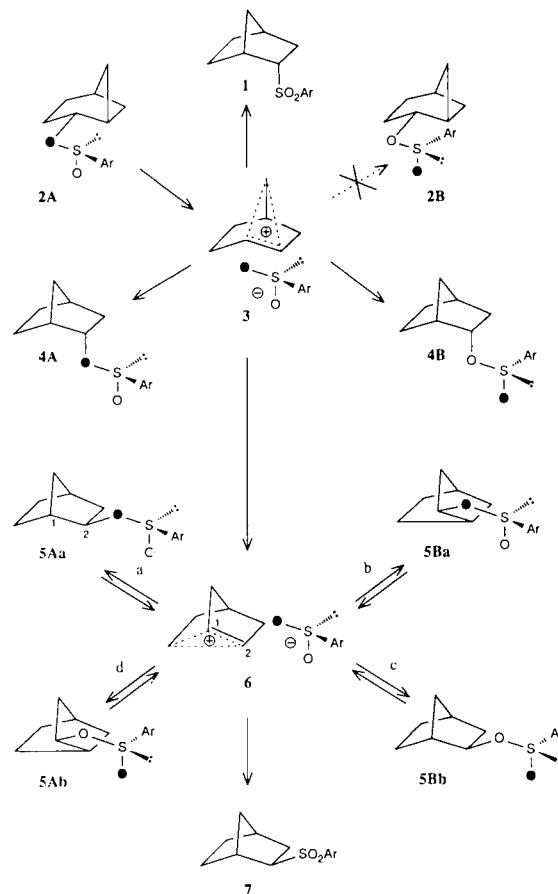
Von Wolfgang Kirmse* und Ekkehard Herpers

Professor Horst Prinzhbach zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Untersuchung von Ionenpaaren gibt Einblick in die Nahordnung elektrisch geladener Moleküle^[11]. Seit den grundlegenden Arbeiten Winsteins^[12] zur Heterolyse von C-X-Bindungen wurde das Verhalten von Carbokationen in Ionenpaaren eingehend studiert. Als Gegenionen dienten dabei meist Carboxylate^[3] und Sulfonate^[4]. Sulfinate haben wenig Interesse gefunden, obwohl die Chiralität des Schwefels in Alkylsulfinate und der ambidente Charakter des Sulfinat-Ions zusätzliche Informationen verspricht. Die Umlagerung von Alkylsulfinate in Alkylsulfone ist bekannt^[5, 6], aber auf die Rekombination eines Carbokations mit einem Sauerstoff des Sulfinat-Ions gibt es unseres Wissens nur einen Hinweis: Fava et al. beobachteten, daß die Racemisierung von optisch aktivem Benzhydryl-*p*-toluolsulfonat mit der Umlagerung zum Sulfon konkurriert^[7]. Wir haben die Chiralität des ¹⁸O-markierten *p*-Toluolsulfonat-Ions genutzt, um derartige Prozesse genauer zu analysieren.

Wir betrachten zunächst ein System, in dem Dissoziation und Rekombination praktisch irreversibel erfolgen. Die Umsetzung von 2-Norpinanol (Bicyclo[3.1.1]heptan-2-ol) mit *p*-Toluolsulfinylchlorid ergab ein Gemisch (1:1) der diastereomeren 2-Norpinyl-*p*-toluolsulfinate (**2A, B**, 95%), von denen eines durch Chromatographie rein zu erhalten war^[8]. Erwärmen von **2A**^[9] in Formamid (130 °C, 2 h) bewirkte Umlagerung zu *endo*-2-Norbornyl-*p*-toluolsulfon **1**^[10] (10.6%), *endo*-2-Norbornyl-*p*-toluolsulfonat **4**^[11, 12] (zwei Diastereomere, 66.7 und 11.4%), *exo*-2-Norbornyl-*p*-toluolsulfonat **5**^[13] (zwei Diastereomere, 5.1 und 5.0%) und *exo*-2-Norbornyl-*p*-toluylsulfon **7**^[14] (1.2%). Die analoge Umlagerung von 2-Norpinylsulfonaten und -carboxylaten in 2-Norbornyldeivate ist bekannt^[15]. Dabei entsteht zunächst das Norbornyl-Kation **3**, das mit Nucleophilen an C-2 zu den weniger gespannten *endo*-2-Norbornylprodukten **4** reagiert. Hiermit konkurriert die Umlagerung von **3** in das 2-Norbornyl-Kation **6**, aus dem die *exo*-2-Norbornylprodukte **5** hervorgehen (Schema 1).

Neben der Produktverteilung sind folgende Befunde wichtig: 1) Während der Umlagerung von **2A** tritt **2B** nicht auf. Die gegenseitige Umwandlung von **4A** und **4B** erfolgt bei 130 °C nicht, die von **5A** und **5B** sehr langsam. 2) Markierung des Estersauerstoffs von **2A** mit ¹⁸O^[16] führt zu folgender ¹⁸O-Verteilung in den Produkten^[17]: Im überwiegend (66.7%) gebildeten Diastereomer von **4** ist nur der Estersauerstoff markiert (**4A**). Das in kleinerer Menge (11.4%) entstehende Diastereomer hat ¹⁸O nur als doppelt gebundenes Sauerstoffatom (**4B**). In beiden Diastereomeren von **5** ist ¹⁸O gleichmäßig auf beide Sauerstofffunktionen verteilt^[17].



Schema 1. • = ¹⁸O, Ar = *p*-CH₃C₆H₄, a = ¹⁸O → C-2, b = ¹⁸O → C-1, c = ¹⁸O → C-2, d = ¹⁶O → C-1.

Hieraus lassen sich folgende Schlüsse ziehen: 1) Thermisch induzierte Inversion des Schwefels erfolgt unter den Reaktionsbedingungen weder in den *p*-Toluolsulfinsäure-estern noch im *p*-Toluolsulfonat-Ion. 2) Bei der Rekombination der Ionenpaare **3** und **6** wird der Sauerstoff des Sulfinat-Ions gegenüber dem Schwefel als Bindungspartner bevorzugt (**4:1** = 7.4; **5:7** = 8.4). Bei der Umlagerung **2** → **4** (das Anion bleibt auf der *endo*-Seite) kehrt das Carbokation bevorzugt an den Sauerstoff des *p*-Toluolsulfonat-Ions zurück, von dem es zuvor abdissoziierte (**4A:4B** = 5.9). 3) Bei der Umlagerung **2** → **5** (das Anion wandert auf die *exo*-Seite) erfolgt Rekombination an beiden O-Atomen des *p*-Toluolsulfonats sowie an C-1 und C-2 des 2-Norbornyl-Kations; wir finden gleiche Anteile von **5Aa**, **5Ab**, **5Ba** und **5Bb** (große Buchstaben bezeichnen Diastereomere, kleine Buchstaben Isotopomere, siehe Schema 1).

Auf dieser Grundlage wenden wir uns nun der reversiblen Dissoziation/Rekombination des *exo*-2-Norbornyl-*p*-toluol-

[*] Prof. Dr. W. Kirmse, Dipl.-Chem. E. Herpers
Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität
Universitätsstraße 150, W-4630 Bochum 1

Tabelle 1. Produkt- und Isotopenverteilung bei der Dissoziation/Rekombination von *exo*-2-Norbornyl-*p*-toluolsulfonat 5.

Nr.	Edukt, Bedingungen	Diastereomere [a]		Isotopenverteilung [b]		Isomeren-Anteile [%]		
		5A:5B	5Aa:5Ab	5Ba:5Bb	5Aa	5Ba	5Bb	5Ab
1	¹⁸ O-5A, HCONH ₂ , 150 °C, 2 h	77.3:22.7	98.2: 1.8	76.4:23.6	75.9	17.3	5.4	1.4
2	¹⁸ O-5A, HCONH ₂ , 150 °C, 5 h	58.2:41.8	85.8:14.2	72.6:27.4	49.9	30.3	11.5	8.3
3	2-D-5A, HCONH ₂ , 150 °C, 2 h	81.3:18.7	97.4: 2.6	76.5:23.5	79.2	14.3	4.4	2.1
4	¹⁸ O-5A, TFA [c], 25 °C, 30 min	84.3:15.7	98.1: 1.9	80.0:20.0	82.7	12.6	3.1	1.6
5	¹⁸ O-5A, TFA, 25 °C, 2 h	59.0:41.0	89.0:11.0	72.5:27.5	52.5	29.7	11.3	6.5
6	2-D-5A, TFA, 25 °C, 30 min	75.1:24.9	97.7: 2.3	79.7:20.3	73.4	19.8	5.1	1.7
7	¹⁸ O-5B, HCONH ₂ , 150 °C, 2 h	21.1:78.9	77.7:22.3	97.4: 2.6	16.4	76.8	2.1	4.7
8	¹⁸ O-5B, TFA, 25 °C, 30 min	15.2:84.8	80.8:19.2	98.3: 1.7	12.3	83.4	1.4	2.9

[a] Gaschromatographisch bestimmt [12] ($\pm 0.2\%$). [b] Bestimmt durch ¹³C- oder ²H-NMR-Spektroskopie [17, 20] ($\pm 0.5\%$). [c] Trifluoressigsäure.

sulfonats 5 zu. Sie verläuft in Formamid bei 150 °C mit ausreichender Geschwindigkeit, in Trifluoressigsäure bereits bei Raumtemperatur. Die Ergebnisse von Markierungsversuchen in beiden Lösungsmitteln unterscheiden sich kaum (Tabelle 1)^[18]. Das Ionenpaar 6 hat vier Rekombinationsmöglichkeiten: a) ¹⁸O → C-2, b) ¹⁸O → C-1, c) ¹⁶O → C-2, d) ¹⁶O → C-1. Ausgehend von 5Aa^[19] ist Möglichkeit a) nicht meßbar (Rückbildung des Edukts), b) wird gegenüber c) um den Faktor 3–4 bevorzugt. Bestätigt wird diese Präferenz durch Markierung des Norbornyl-Rests: Deuterium aus der 2-Position von 5A erscheint überwiegend in der 1-Position von 5B^[20]. ¹⁸O- und D-Verteilung stimmen gut überein (Nr. 1 und 3 sowie 4 und 6 in Tabelle 1). Wie schon bei der Umlagerung 2 → 4 kehrt das 2-Norbornyl-Kation vorwiegend an den Sauerstoff des *p*-Toluolsulfonat-Ions zurück, von dem es zuvor abdissoziierte.

Darüber hinaus entnimmt man Tabelle 1, daß C-1 und C-2 des 2-Norbornyl-Kations bei der Ionenpaar-Rekombination nicht gleichwertig sind. Ausgehend von 5Aa wird der Rekombinationsweg c) gegenüber d) um den Faktor 2–3 bevorzugt. Dieser Befund wird durch Versuche mit 5Ba als Edukt erhärtet (Nr. 7 und 8 in Tabelle 1). Nun ist die Rekombination b) nicht meßbar; das Verhältnis der Wege a), d) und c) ist etwa 8:2:1. Die komplementären Resultate mit 5Aa und 5Ba schließen aus, daß bei der Rekombination von 6 ein Diastereomer bevorzugt gebildet wird^[21]. Vielmehr kehrt noch *nach* Austausch des Sauerstoffs das *p*-Toluolsulfonat-Ion bevorzugt an den Kohlenstoff des 2-Norbornyl-Kations zurück, von dem es abdissozierte (C-2). Entsprechendes muß *vor* Austausch des Sauerstoffs gelten.

Die symmetrische, verbrückte Struktur des 2-Norbornyl-Kations wird durch viele spektroskopische und theoretische Studien belegt^[22]. Auch gegenüber Nucleophilen sind C-1 und C-2 in der Regel äquivalent. Es gibt jedoch Ausnahmen, z. B. die Addition von HX an Norbornen^[23a] oder der Zerfall von 2-Norbornandiazonium-Ionen^[23b], bei denen Norbornyl-Kationen „in unsymmetrischer Form“ abgefangen werden. Die Lösungsmittelabhängigkeit solcher Prozesse^[24] spricht für das Auftreten von Ionenpaaren, in denen sich das Gegenion auf Grund der Entstehungsgeschichte näher an C-2 als an C-1 befindet. Dieser Deutung stand entgegen, daß bei Heterolyse von 2-Norbornylderivaten bisher keine regioselektive Rekombination gefunden wurde^[25]. Unsere Ergebnisse schließen diese Lücke; sie bestätigen, daß die Nahordnung in Ionenpaaren zur Diskriminierung zwischen C-1 und C-2 des 2-Norbornyl-Kations führen kann.

Eingegangen am 5. Februar 1991 [Z 4428]

CAS-Registry-Nummern:

2A, 134334-51-3; 4A (¹⁸O), 134334-54-6; 5Aa, 134334-52-4; 5Ba, 134334-53-5; 2-Norpinanol, 38102-34-0; *p*-Toluolsulfonylechlorid, 10439-23-3; *exo*-2-Norbornanol, 497-37-0.

- [1] Zusammenfassungen: a) M. Szwarc: *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Wiley, New York 1972; b) J. M. Harris, *Prog. Phys. Org. Chem.* 11 (1974) 89; c) T. E. Hogen-Esch, *Adv. Phys. Org. Chem.* 15 (1977) 153; d) H. Kessler, M. Feigel, *Acc. Chem. Res.* 15 (1982) 2.
- [2] S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg, R. Heck, G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 78 (1956) 328.
- [3] a) H. L. Goering, *Rec. Chem. Prog.* 21 (1960) 109; b) H. L. Goering, J. T. Doi, *J. Am. Chem. Soc.* 82 (1960) 5850; c) H. L. Goering, J. L. Levy, *ibid.* 86 (1964) 120; d) H. L. Goering, J. T. Doi, K. D. McMichael, *ibid.* 86 (1964) 1951; e) H. L. Goering, R. G. Briody, G. Sandrock, *ibid.* 92 (1970) 7401; f) H. L. Goering, H. Hopf, *ibid.* 93 (1971) 1224; g) H. L. Goering, G. S. Koerner, E. C. Lindsay, *ibid.* 93 (1971) 1230.
- [4] a) S. Winstein, P. E. Klinedinst, G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 885; b) S. Winstein, P. E. Klinedinst, E. Clippinger, *ibid.* 83 (1961) 4986; c) A. F. Diaz, I. Ladzins, S. Winstein, *ibid.* 90 (1968) 1904; d) H. L. Goering, R. W. Thies, *ibid.* 90 (1968) 2967, 2968; e) H. L. Goering, B. E. Jones, *ibid.* 102 (1980) 1628; f) C. Paradisi, J. F. Bunnett, *ibid.* 103 (1981) 946; g) Y. Yukawa, H. Morisaki, K. Tsuji, S.-G. Kim, T. Ando, *Tetrahedron Lett.* 1981, 5187; h) C. Paradisi, J. F. Bunnett, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 8223; i) M. Fujio, F. Sanematsu, Y. Tsuno, M. Sawada, Y. Takai, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 93; j) P. Dietze, M. Wojciechowski, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5240.
- [5] S. Braverman in S. Patai, Z. Rappoport, C. J. M. Stirling (Hrsg.): *The Chemistry of Sulfones and Sulfoxides*, Wiley, Chichester 1988, Kap. 13.
- [6] Einige Allyl- und Propargylsulfonate zeigen konzertierte, [2,3]-sigmatrope Umlagerungen, z. B. a) S. Braverman, *Int. J. Sulfur Chem. Part C* (1971) 149; b) S. Braverman, H. Mechoulam, *Tetrahedron* 30 (1974) 3883; c) S. Braverman, D. Segev, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1245; d) P. A. Grieco, D. Boxler, *Synth. Commun.* 5 (1975) 315; e) J. E. Baldwin, O. W. Lever, N. R. Tzodikov, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 2312; f) K. Hiroi, R. Kitayama, S. Sato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1740; *Chem. Pharm. Bull.* 32 (1984) 2628; g) D. J. Knight, G. H. Whitham, J. G. Williams, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1987, 2149.
- [7] E. Ciuffarin, M. Isola, A. Fava, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 3594.
- [8] HPLC: 25 × 2.5 cm Polygosil 60-10 C₁₈, Methanol:Wasser = 7:3. Durch mehrfaches „Schneiden“ der überlappenden Peaks wurde nur die 1. Fraktion rein erhalten (GC-Kontrolle). ¹³C-NMR (CDCl₃, 100.6 MHz) [p = primäres, s = sekundäres, t = tertiäres, q = quartäres C-Atom (DEPT)]; δ = 21.46 (p), 25.16 (s), 26.15 (s), 26.45 (s), 33.11 (t), 33.60 (s), 40.16 (t), 79.76 (t), 125.03 (t), 129.53 (t), 142.33 (q), 142.78 (q).
- [9] Strukturuntersuchungen liegen noch nicht vor; die Zuordnung der Diastereomeren ist willkürlich. Es wurden Racemate eingesetzt, von denen jeweils nur ein Enantiomer abgebildet ist.
- [10] Zum Vergleich hergestellt durch Diels-Alder-Reaktion von Cyclopentadien mit Ethinyl-*p*-tolylsulfon [11] und anschließende Hydrierung (Pd-C, Essigester), Ausbeute 94%, Fp = 62 °C.
- [11] T. J. Chow, T. H. Lin, *Bull. Inst. Chem. Acad. Sin.* 33 (1986) 47; *Chem. Abstr.* 107 (1987) 39256.
- [12] Zum Vergleich hergestellt aus *endo*-2-Norbornanol und *p*-Toluolsulfonylechlorid (Pyridin, 0 °C, 48 h, 98%). Die Trennung der Diastereomere gelang gaschromatographisch (32 m Kapillarsäule, Carbowax + KOH, 165 °C), aber nicht präparativ (HPLC). Das Gemisch zeigte deutlich getrennte ¹³C-NMR-Signale für C-2 der Diastereomere, δ = 78.40 und 78.56.
- [13] Hergestellt aus *exo*-2-Norbornanol und *p*-Toluolsulfonylechlorid (Pyridin, 20 °C, 48 h, 92%). Trennung der Diastereomere durch HPLC [8]. ¹³C-NMR (CDCl₃): A: δ = 21.49 (p), 24.24 (s), 28.08 (s), 34.99 (s), 35.40 (t), 40.87 (s), 42.91 (t), 81.69 (t), 124.99 (t), 129.55 (t), 142.36 (q), 142.95 (q); B: δ = 21.48 (p), 24.13 (s), 28.03 (s), 34.90 (s), 35.34 (t), 40.36 (s), 42.88 (t), 80.49 (t), 125.10 (t), 129.58 (t), 142.32 (q), 142.67 (q).
- [14] S. Cristol, G. D. Brindell, *J. Am. Chem. Soc.* 76 (1954) 5699.
- [15] Übersicht: W. Kirmse, *Acc. Chem. Res.* 19 (1986) 36.
- [16] Der Einbau von ¹⁸O erfolgte durch Austausch zwischen 2-Norpinanon und H₂¹⁸O, gefolgt von Reduktion (NaBH₄), Veresterung und HPLC-Trennung [8]. Das eingesetzte 4A enthielt 32% ¹⁸O.

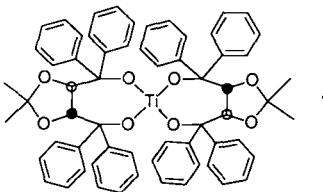
- [17] Ester-¹⁸O bewirkt eine Hochfeldverschiebung des ¹³C-NMR-Signals von C-2 um ca. 0.04 ppm. Die quantitative Auswertung erfolgt durch Integration der ¹⁶O-¹³C- und ¹⁸O-¹³C-Signale (4: $\pm 2\%$; 5: $\pm 10\%$ wegen der geringen Menge). Zur Methode vgl. [4].
- [18] Mit zunehmender Reaktionsdauer strebt das Verhältnis der Diastereomere und die ¹⁸O-Markierung einer Gleichverteilung zu (vgl. Nr. 1 und 2 sowie 4 und 5 der Tabelle 1); außerdem nimmt 5 durch Umlagerung zum Sulfon 7 und durch Solvolysen (Bildung von 2-Norbornylformiat oder -trifluoracetat) ab. Theoretisch sind Präferenzen der Ionenpaar-Rekombination bei kleinen Umsätzen am deutlichsten, praktisch sind dann aber die Meßfehler groß. Mit Umsätzen von 15–30% suchten wir einen Kompromiß zwischen diesen konträren Anforderungen.
- [19] ¹⁸O-*exo*-2-Norbornanol wurde durch Hydroxymercurierung von Norbornen in H₂¹⁸O/THF hergestellt und zu 5Aa, 5Ba umgesetzt [13] (53.6% ¹⁸O).
- [20] Herstellung von [2-²H]-*exo*-2-Norbornanol: N. H. Werstiuk, D. Dhanoa, G. Timmins, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 2403. ²H-NMR (CHCl₃, 61.4 MHz): [²H]-5A: $\delta = 4.28, 2.26$; [²H]-5B: $\delta = 4.28, 2.48$.
- [21] Auch die Solvolysen eines 1:1-Gemisches von 5A und 5B gibt keinen Hinweis auf diastereoselektive Rekombination. Man beobachtet während der Abnahme von 5 keine signifikante Änderung im Verhältnis 5A:5B.
- [22] Neuere Zusammenfassungen: a) D. Lenoir, Y. Apeloig, D. Arad, P. von R. Schleyer, *J. Org. Chem.* 53 (1988) 312; b) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, R. E. Williams, L. D. Field, K. Wade: *Hypercarbon Chemistry*, Wiley, New York 1987, S. 157; c) P. Vogel: *Carbocation Chemistry*, Elsevier, Amsterdam 1985, S. 281.
- [23] Übersicht: a) H. C. Brown: *The Nonclassical Ion Problem* (mit Kommentaren von P. von R. Schleyer), Plenum, New York 1977, S. 225; b) [23a], S. 219.
- [24] a) Diazonium-Zerfall: W. Kirmse, R. Siegfried, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 950; b) HX-Addition: W. Kirmse, S. Brandt, *Chem. Ber.* 117 (1983) 2524.
- [25] a) E. J. Corey, J. Casanova, Jr., P. A. Vatakencherry, R. Winter, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 169; b) S. G. Smith, J. P. Petrovich, *J. Org. Chem.* 30 (1965) 2882; c) L. A. Spurlock, T. E. Parks, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 1279.

Titanat-katalysierte enantioselektive Addition von *in situ* aus Grignard-Reagentien in Ether erzeugten Alkylzinkverbindungen an Aldehyde **

Von Dieter Seebach*, Linda Behrendt und Dorothee Felix

Professor Vlado Prelog zum 85. Geburtstag gewidmet

Obwohl Zinkverbindungen schon vor dem Grignard-Reagens hergestellt wurden^[1], spielen sie heute in der organischen Synthese eine untergeordnete Rolle. Die katalytisch-enantioselektive Addition von R₂Zn-Verbindungen^[2] an Aldehyde wurde deshalb fast ausschließlich mit käuflichen Lösungen von Diethylzink in Hexan oder Toluol durchgeführt^[3]. Als wir vor kurzem feststellten^[4], daß die durch das Spirotitanat 1 (Schema 1) katalysierte Reaktion von Diethylzink mit Benzaldehyd in Ether mit gleicher Enantioselektivität (99:1) abläuft wie in Toluol, stellte sich die Frage, ob man nicht die unter den üblichen Bedingungen erzeugten



Schema 1. Aus (R,R)-Weinsäure synthetisiertes Spirotitanat 1.

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. L. Behrendt, Dr. D. Felix
Laboratorium für Organische Chemie der
Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde von der Firmenich SA (Genf) und der Sandoz AG (Basel) gefördert. Die hier beschriebenen Ergebnisse sind Teil der geplanten Dissertation von L. B.

Grignard-Reagentien^[5a] [Gl. (a)] direkt zur Herstellung von MgX₂-freien Dialkylzinklösungen verwenden könnte^[5b].

Wir benutzten das Schlenk-Gleichgewicht [Gl. (b)], das nach Ausfällen von MgX₂ mit 1,4-Dioxan reine Magnesiumalkyle liefert^[6], und versetzten Grignard-Lösungen zunächst mit wasserfreiem ZnCl₂ [Gl. (c)], dann mit Dioxan und entfernten den dabei ausgefallenen MgX₂·C₄H₈O₂-Komplex [Gl. (d)]^[2]. Die resultierende Lösung^[7] wurde für die Tetraisopropyltitannat-vermittelte, durch Zugabe von 1 enantioselektiv katalysierte Addition an Aldehyde verwendet. Das Eintopfverfahren ist in Gleichung (e) zusammengefaßt, Angaben über die Umsetzungen, die zu den Alkoholen 2–14

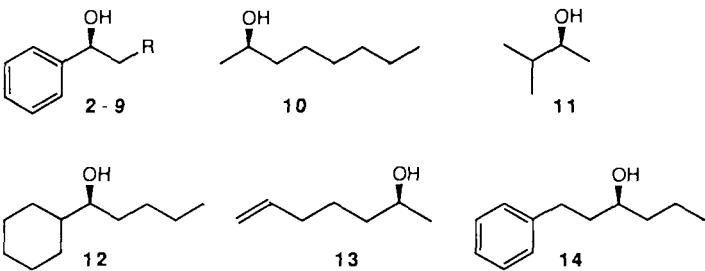
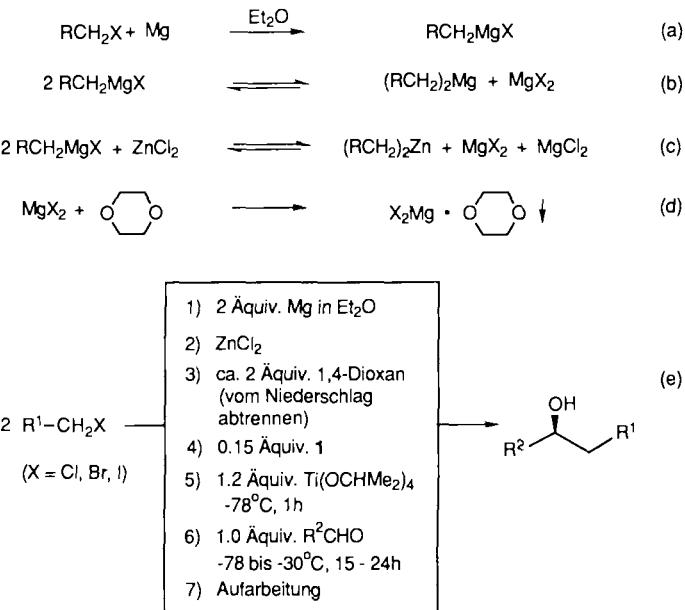


Tabelle 1. Umsetzungen einiger primärer Grignard-Verbindungen mit Aldehyden unter den in Gleichung (e) und in der allgemeinen Arbeitsvorschrift angegebenen Bedingungen [8a]. Bestimmung des S/R-Verhältnisses durch Gaschromatographie [8–11].

Grignard-Verb.	Aldehyd	Produkt	Ausb. [%]	S/R
CH ₃ MgI	C ₆ H ₅ CHO	2	55	97:3
C ₂ H ₅ MgBr	C ₆ H ₅ CHO	3	40	99:1
C ₃ H ₇ MgBr	C ₆ H ₅ CHO	4	52	99:1
C ₄ H ₉ MgBr	C ₆ H ₅ CHO	5	82	98:2
C ₄ H ₉ MgCl	C ₆ H ₅ CHO	5	70	99:1
C ₈ H ₁₇ MgBr	C ₆ H ₅ CHO	6	31[a]	98:2
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ MgBr	C ₆ H ₅ CHO	7	30[b]	97.5:2.5
(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ MgBr	C ₆ H ₅ CHO	8	82	98.5:1.5[e]
CH ₂ =CH(CH ₂) ₂ MgBr	C ₆ H ₅ CHO	9	83	95:5[e]
C ₆ H ₁₃ MgI	CH ₃ CHO	10	>98	15.85[f]
CH ₃ MgBr	(CH ₃) ₂ CHCHO	11	40[c]	>95:5
C ₄ H ₉ MgBr	cyclo-C ₆ H ₁₁ CHO	12	35[d]	95:5
CH ₃ MgI	CH ₂ =CH(CH ₂) ₃ CHO	13	69	97.5:2.5
C ₃ H ₇ MgBr	C ₆ H ₅ (CH ₂) ₂ CHO	14	60	>95:5[e, f]

[a] Es wurde zu wenig Zinkreagens eingesetzt. [b] Umsetzung sehr langsam, Reaktionszeit 60 h. [c] Isolierung durch niedrigen K_p von 11 erschwert. [d] Reaktion wurde zu früh abgebrochen. [e] Die Zuordnung des Hauptenantiomers erfolgte unter der Annahme, daß die Alkylgruppe wie in den anderen Beispielen an die *Si*-Seite des Aldehyds übertragen wird. [f] GC-Trennung gelang nicht; S/R Verhältnis aus [x]_b.