

- prehensive Organic Synthesis* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Vol. 3, Carbon-Carbon  $\sigma$ -Bond Formation (Hrsg.: G. Pattenden), Pergamon Press, Oxford, 1991, S. 975–1014; d) R. Brückner in *Comprehensive Organic Synthesis* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Vol. 6, Heteroatom Manipulation (Hrsg.: E. Winterfeldt), Pergamon Press, Oxford, 1991, S. 873–908; e) R. Brückner, *Kontakte (Darmstadt)* 1991 (2), 3–14, *ibid.* 1991 (3), 3–15.
- [2] W. C. Still, A. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 1927–1928.
- [3] W. C. Still, C. Sreekumar, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 1201–1202.
- [4] a) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 6467–6475; b) Y.-D. Wu, K. N. Houk, J. A. Marshall, *J. Org. Chem.* 1990, 55, 1421–1423; c) M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem.* 1991, 103, 338–339, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 321–323.
- [5] Repräsentative Beispiele für stereoselektive Reaktionen  $\alpha$ -chiraler nicht-konjugierter  $\alpha$ -Lithioether: mit  $D_2O$  oder  $RCHO$ : a) T. Cohen, M.-T. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 1130–1131; mit einem Enon: b) D. K. Hutchinson, P. L. Fuchs, *ibid.* 1987, 109, 4930–4939; mit einem  $\alpha$ -Chlorboronester: c) D. S. Matteson, P. B. Tripathy, A. Sarkar, K. M. Sadhu, *ibid.* 1989, 111, 4399–4402; mit einem Epoxid: d) S. D. Rychnovsky, *J. Org. Chem.* 1989, 54, 4982–4984; mit einem Amid: e) J. M. Chong, E. K. Mar, *Tetrahedron* 1989, 45, 7709–7716.
- [6] R. J. Linderman, A. Ghannan, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 2392–2399.
- [7] Synthesen von Stannylethern **1**, R = Alkyl: a) J.-P. Quintard, B. Elissondo, M. Pereyre, *J. Org. Chem.* 1983, 48, 1559–1560; siehe auch J.-P. Quintard, B. Elissondo, T. Hattich, M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.* 1985, 285, 149–162; b) A. Duchêne, J.-P. Quintard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 29–30; c) J. S. Sawyer, A. Kucerovy, T. L. Macdonald, G. J. McGarvey, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 842–853; d) J.-i. Yamada, H. Abe, Y. Yamamoto, *ibid.* 1990, 112, 6118–6120; e) R. J. Linderman, D. M. Graves, W. R. Kwochka, A. F. Ghannan, T. V. Anklekar, *ibid.* 1990, 112, 7438–7439.
- [8] a) P. Lesimple, J.-M. Beau, P. Sinaÿ, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 894–895; b) P. Lesimple, J.-M. Beau, P. Sinaÿ, *Carbohydr. Res.* 1987, 171, 289–300.
- [9] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* 1978, 43, 2923–2925.
- [10] Den Konfigurationsbeweis für **6** erbrachten wir NMR-spektroskopisch (Tabelle 1) nach Desilylieren der getrennten Diastereomere zu den  $\beta$ -Hydroxyethern *syn*- und *anti*-**7** (Schema 2). Diese sollten in den in Schema 2 oben gezeigten Konformationen vorliegen, wie sie für andere  $\beta$ -Hydroxyether [11] und  $\gamma$ -Hydroxyalkohole [12] wahrscheinlich gemacht wurden. Das *syn*-konfigurierte Isomer von **7** dürfte die gezeigte fixierte Vorzugskonformation haben, weil so die Substituenten an C-1 und C-3 äquatorial orientiert sein können; *anti*-**7** mag demgegenüber ein Gemisch aus zwei miteinander im Gleichgewicht stehenden Sesselkonformeren (von denen Schema 2 der Übersichtlichkeit halber nur eines wiedergibt) mit je einem axialen und einem äquatorialen Substituenten sein. Eine für die Strukturzuweisung relevante Konsequenz dieser Verhältnisse ist, daß in dem als *syn*-**7** zu bezeichnenden Diastereomer die Summe  $\delta(^{13}C-1) + \delta(^{13}C-3)$  der  $^{13}C$ -NMR-Verschiebungen mit 158.65 um 4.41 größer ist als in *anti*-**7** [ $\delta(^{13}C-1) + \delta(^{13}C-3) = 154.24$ ] [11 a]. Stereochemische Beweiskraft haben außerdem die Kopplungskonstanten der 2-ständigen Protonen mit den 3- und 1-ständigen Nachbarn: Nur in *syn*-**7** treten nämlich bei dem einen 2-H zwei besonders große *ax/ax*-Kopplungen ( $J_{2,1} = 11.9$  Hz,  $J_{2,3} = 9.8$  Hz) und bei dem anderen 2-H zwei besonders kleine *äq/ax*-Kopplungen auf ( $J_{2,1} = J_{2,3} = 2.2$  Hz). In dem als *anti* zugeordneten Diastereomer beobachtet man eine andere Abstufung dieser  $J_{vic}$ -Werte (2-H<sub>a</sub>:  $J_{2,1} = 6.1$  Hz,  $J_{2,3} = 1.6$  Hz; 2-H<sub>b</sub>:  $J_{2,3} = 9.7$  Hz,  $J_{2,1} = 3.9$  Hz).
- [11] a) R. W. Hoffmann, U. Weidmann, *Chem. Ber.* 1985, 118, 3980–3992; b) H. Pripke, R. Brückner, *ibid.* 1990, 123, 153–168.
- [12] L. P. Kuhn, R. A. Wires, *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 2161–2165; S. Kiyooka, H. Kuroda, Y. Shimasaki, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 3009–3012; J.-M. Lancelin, F. Paquet, J.-M. Beau, *ibid.* 1988, 29, 2827–2830.
- [13] Die Unterscheidung von *syn*- und *anti*-**9** erfolgte NMR-spektroskopisch (Tabelle 1) auf gleiche Weise wie zuvor die Differenzierung von *syn*- und *anti*-**7**. Der Interpretation der Daten liegt also erneut eine Wasserstoff-verbrückte sesselartige Sechsringsstruktur zugrunde (Schema 2). Auf deren Sauerstoff-tragende  $^{13}C$ -Kerne ließ sich das genannte (vgl. [10])  $^{13}C$ -NMR-Kriterium wieder anwenden, demzufolge dasjenige Diastereomer *syn*-konfiguriert ist, in dem  $\delta(^{13}C-4) + \delta(^{13}C-6)$  mit 146.64 um 3.69 größer ist als in *anti*-**9** [ $\delta(^{13}C-4) + \delta(^{13}C-6) = 142.95$ ]. Das  $^1H$ -NMR-Spektrum des letztgenannten Diastereomers untermauert die *anti*-Konfiguration, weil die vicinalen Kopplungen der diastereotopen 5-ständigen Protonen (5-H<sub>a</sub>:  $J_{5,4} = 10.1$  Hz,  $J_{5,6} = 3.1$  Hz; 5-H<sub>b</sub>:  $J_{5,6} = 6.9$  Hz,  $J_{5,4} = 2.3$  Hz) ähnlich abgestuft sind wie die  $J_{vic}$ -Werte der analogen 2-ständigen Protonen der Verbindung *anti*-**7** (9.7, 3.9 Hz; 6.1, 3.6 Hz).  $J_{5,4}$ - und  $J_{5,6}$ -Werte für *syn*-**9** konnten zwar nicht gewonnen werden, da dessen 5-H<sub>2</sub>-Signal selbst bei 600 MHz höherer Ordnung ist und sich die Resonanzfrequenzen von 4-H und 6-H bei dieser Feldstärke nicht unterscheiden. Desilylieren von *syn*-**9** lieferte jedoch ein Diol, in dem das axiale 5-H mit großen diaxialen Kopplungen ( $J_{5,4} = J_{5,6} = 10.2$  Hz) und das äquatoriale 5-H mit kleinen *äq/ax*-Kopplungen ( $J_{5,6} \approx J_{5,4} \approx 1-2$  Hz) wieder klar erkennbar waren.
- [14] T. Sugimura, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 3017–3024.
- [15] R. Hoffmann, R. Brückner, unveröffentlicht.
- [16] a) C. A. Broka, T. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 2981–2984; b) B. Kruse, R. Brückner, *Chem. Ber.* 1989, 122, 2023–2025.
- [17] Methode: T. Cohen, M. Bhupathy, *Acc. Chem. Res.* 1989, 22, 152–161.
- [18] **13a** und **13b** wurden als Flash-chromatographisch [9] nicht trennbares Gemisch isoliert. Die relative Konfiguration von C-3 und C-1 ergab sich aus der Analyse der vicinalen H,H-Kopplungskonstanten der 2-ständigen Protonen, wie für **7** [10] und **9** [13] ausgeführt. Die Konfiguration an C-4 und C-3 wurde in Analogie zu einer Zuordnung von Broka et al. [16a] übernommen.
- [19] T. Nakai, unveröffentlicht. Wir danken Professor Nakai (Tokyo Institute of Technology) für diese Mitteilung.
- [20] Anmerkung bei der Manuskriptkorrektur (5. März 1992): Inzwischen wiesen E. J. Verner und T. Cohen (*J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 375–377) bei ringweiterenden [2,3]-Wittig-Umlagerungen von *trans*- $\alpha$ -Lithio- $\alpha'$ -alkenyltetrahydropyranen zu 3-Cyclohepten-1-olen ebenfalls Stereoselektivität und Inversion der Konfiguration am Carbanion-Kohlenstoffatom nach. Konkurrierend traten allerdings [1,2]-Wittig-Umlagerungen auf, so daß nicht ganz auszuschließen ist, daß [2,3]- und [1,2]-Produkt einem gemeinsamen Mechanismus entstammen, d. h. ersteres durch einen Mehrstufenprozess entsteht.

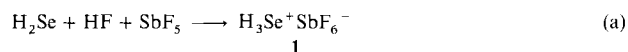
## Selenoniumhexafluoroantimonat, $H_3Se^+SbF_6^-$ \*\*

Von Rolf Minkwitz\*, Andreas Kornath und Wolfgang Sawodny

Professor Alois Haas zum 60. Geburtstag gewidmet

Trotz der zentralen Bedeutung des Oxonium-Ions in der klassischen Säure-Base-Theorie wurden definierte, beständige  $H_3O^+$ -Salze erst 1975 von K. O. Christe<sup>[1]</sup> durch Protonierung von Wasser in den supersauren Systemen  $HF/SbF_5$  und  $HF/AsF_5$  hergestellt. In den gleichen Systemen wird auch der wesentlich schwächer basische Schwefelwasserstoff protoniert, aber die gebildeten Selenoniumsalze sind gegenüber den Oxoniumsalzen beträchtlich thermolabiler.  $H_3S^+SbF_6^-$ <sup>[2]</sup> ist noch bei Raumtemperatur kurzzeitig haltbar, während sich  $H_3S^+AsF_6^-$ <sup>[3]</sup> bei 263 K zersetzt. Der homologe Selenwasserstoff ist in Wasser bereits eine mittelstarke Säure<sup>[4]</sup> und seine Basizität ist so gering, daß sich Selenonium-Ionen nur unter extremen Bedingungen bilden.

Das Selenoniumsalz **1** entsteht nahezu quantitativ in  $HF/SbF_5$  bei 195 K gemäß Gleichung (a), aus dem weniger aciden  $HF/AsF_5$  kann dagegen kein Salz isoliert werden. Ein Telluroniumsalz läßt sich selbst aus  $HF/SbF_5$  nicht isolieren.  $H_2Te$  zerfällt bei 190 K spontan in die Elemente.



**1** ist ein farbloser Festkörper, der bei 195 K unter Luftaustausch ca. eine Woche haltbar ist. Bei 213 K zersetzt sich **1** innerhalb von Minuten unter Bildung der Ausgangsstoffe, wobei  $H_2Se$  weiter in die Elemente zerfällt. Im Massenspektrum (EI, 70 keV) von **1** werden dementsprechend die Ionen  $H_2Se^+$ ,  $HSe^+$ ,  $Se^+$  und  $HF^+$  registriert.

Nach einer ab-initio-Rechnung<sup>[5]</sup> ist für das diskrete  $H_3Se^+$ -Ion ( $d(SeH) = 146.5$  pm,  $\angle(HSeH) = 95.65^\circ$ )  $C_{3v}$ -Symmetrie anzunehmen. Danach werden vier IR- und Ra-

[\*] Prof. Dr. R. Minkwitz, Dipl.-Chem. A. Kornath  
Fachbereich Chemie der Universität  
Postfach 50 05 00, W-4600 Dortmund 50  
Prof. Dr. W. Sawodny  
Fachbereich Chemie der Universität Ulm

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Bundesminister für Forschung und Technologie gefördert.

man-aktive Schwingungen ( $\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + 2E$ ) erwartet. Ihre experimentell bestimmten Lagen und Intensitäten (Abb. 1) können mit den in Tabelle 1 angegebenen Schwingungsfrequenzen des isoelektronischen  $\text{AsH}_3$ <sup>[6]</sup> verglichen werden, womit eine eindeutige Zuordnung möglich ist.

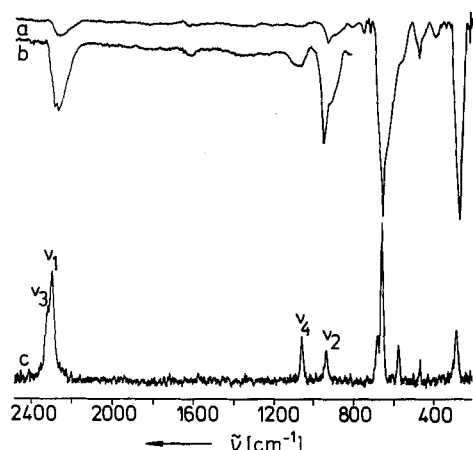


Abb. 1. a) IR-Spektrum von festem  $\text{H}_3\text{Se}^+ \text{SbF}_6^-$  (ohne Verreibungsmittel) zwischen CsBr-Platten in einer Tieftemperaturzelle bei 163 K. b) Bereich der Kationenschwingungen verstärkt dargestellt. c) Raman-Spektrum von festem  $\text{H}_3\text{Se}^+ \text{SbF}_6^-$  bei 78 K mit Kennzeichnung der Kationenschwingungen.

Tabelle 1. Schwingungsfrequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ] von  $\text{X}_3\text{Se}^+ \text{SbF}_6^-$  und  $\text{AsX}_3$  (X = H, D).

$\text{H}_3\text{Se}^+ \text{SbF}_6^-$		$\text{D}_3\text{Se}^+ \text{SbF}_6^-$		$\text{AsH}_3$	$\text{AsD}_3$	Zuordnung
Raman	IR	Raman	IR	IR	IR	[a]
2320 (43)	2312 m	1677 (31)	1647 s	2185	1534	$\nu_3(a_1)\nu_{\text{as}}\text{EX}_3$
2302 (100)	2280 m	1662 (71)	[b]	2122	[b]	$\nu_1(a_1)\nu_{\text{e}}\text{EX}_3$
1057 (34)	1064 vw	756 (12)	753 w	1005	714	$\nu_4(e)\delta_{\text{as}}\text{EX}_3$
936 (23)	931 m	702 (9)	714 sh	906	660	$\nu_2(e)\delta_{\text{e}}\text{EX}_3$
680 (32)		676 (29)				$\nu\text{SbF}_6^-$
657 (78)	657 s	658 (100)	655 s			
578 (21)		576 (28)				
472 (11)	477 m	470 (19)	479 m			
	395 m					$\delta\text{SbF}_6^-$
289 (32)		294 (46)				
	275 s		277 s			

[a] E = As, Se. [b]  $\nu_1$  und  $\nu_3$  sind nicht aufgelöst.

Ein berechnetes Kraftfeld<sup>[7]</sup> ergibt eine Valenzkraftkonstante  $f_r$  von  $3.107 \text{ Ncm}^{-1}$  und eine Deformationskraftkonstante  $f_a$  von  $0.334 \text{ Ncm}^{-1}$ . Damit liegt die Valenzkraftkonstante geringfügig unter dem Wert, der in anharmonischer Näherung für  $\text{H}_2\text{Se}$  ( $f_r = 3.12 \text{ Ncm}^{-1}$ ) gefunden wird<sup>[8]</sup>; beim Übergang zum kationischen  $\text{H}_3\text{Se}^+$  würde man jedoch eher eine Erhöhung der Valenzkraftkonstante erwarten. Diese Abnahme dürfte durch Wasserstoffbrücken im Festkörper verursacht werden und ist in Einklang mit einer Symmetrierniedrigung im Anion, für das mehr Schwingungen als erwartet (Tabelle 1) gemessen werden. Der gleiche Effekt wird bei  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Salzen beobachtet<sup>[11]</sup>.

### Experimentelles

$\text{H}_2\text{Se}$  und  $\text{D}_2\text{Se}$  wurden aus  $\text{Al}_2\text{Se}_3$  und  $\text{H}_2\text{O}$  bzw.  $\text{D}_2\text{O}$  nach Lit.[9] hergestellt und gereinigt.  $\text{SbF}_5$  fraktionierend destilliert und HF und DF mit Fluor getrocknet.

In einem mit Fluor (!) getrockneten 30-ml-KEL-F-Reaktor wird 1 mmol  $\text{SbF}_5$  in 2 g HF oder DF gelöst. Die Lösung wird nach Einfrieren bei 77 K mit 0.5 g HF oder DF überschichtet. Nach Aufkondensieren von 1 mmol  $\text{H}_2\text{Se}$  bzw.  $\text{D}_2\text{Se}$  wird das Reaktionsgemisch langsam auf 195 K erwärmt. Das Se-

lenoniumsalz 1 fällt beim Auftauen als farbloser Feststoff aus. Ein Überschuß von HF oder DF wird bei 195 K im dynamischen Vakuum abgepumpt.

MS (70eV):  $m/z$  20 ( $\text{HF}^+$ , 15%), 76 ( $^{76}\text{Se}^+$ ,  $^{74}\text{SeH}_2^+$ , 29), 77 ( $^{77}\text{Se}^+$ ,  $^{76}\text{SeH}^+$ , 35), 78 ( $^{78}\text{Se}^+$ ,  $^{77}\text{SeH}^+$ ,  $^{76}\text{SeH}_2^+$ , 81), 79 ( $^{78}\text{SeH}^+$ ,  $^{77}\text{SeH}_2^+$ , 57), 80 ( $^{80}\text{Se}^+$ ,  $^{78}\text{SeH}_2^+$ , 100), 81 ( $^{80}\text{SeH}^+$ , 62), 82 ( $^{82}\text{Se}^+$ ,  $^{80}\text{SeH}_2^+$ , 94), 83 ( $^{82}\text{SeH}^+$ , 12), 84 ( $^{82}\text{SeH}_2^+$ , 30).

Eingegangen am 4. Dezember 1991 [Z 5053]

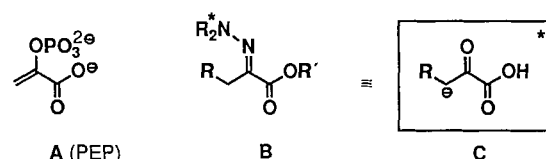
- [1] K. O. Christe, C. J. Schack, R. D. Wilson, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2224; K. O. Christe, P. Charpin, E. Sovlie, R. Bougon, J. Fawcett, D. R. Russell, *ibid.* **1984**, *23*, 3756.
- [2] K. O. Christe, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2230.
- [3] R. Minkwitz, V. Gerhard, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 364.
- [4] A. Dean, *Lange's Handbook of Chemistry* (Hrsg.: N. A. Lange), McGraw-Hill, New York, USA, **1985**, Kap. 5, S. 15.
- [5] D. A. Dixon, D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 6101.
- [6] E. Lee, C. K. Wu, *Trans. Faraday Soc.* **1939**, *35*, 1366.
- [7] General-Valence Force-Field (GVFF)-Kraftkonstanten [ $\text{Ncm}^{-1}$ ]  $A_1: F_{11} = 3.089, F_{12} = -0.221, F_{22} = 0.295 \text{ E}; F_{33} = 3.116, F_{34} = 0.263, F_{44} = 0.354; f_r = 3.107, f_a = 0.334$ . Aus dem Kraftfeld berechnete Schwingungsfrequenzen und gemessene ( ) Frequenzen [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $\text{H}_3\text{Se}^+$ : 2331 (2320), 2312 (2302), 1060 (1057), 951 (936);  $\text{D}_3\text{Se}^+$ : 1662 (1677), 1648 (1662), 751 (756), 679 (702).
- [8] D. M. Cameron, W. C. Sears, H. H. Nielsen, *J. Phys. Chem.* **1939**, *7*, 994.
- [9] G. R. Waitkins, R. Shutt, *Inorg. Synth.* **1946**, *2*, 183.

## Enantioselektive Synthese 3-substituierter 2-Ketoester\*\*

Von Dieter Enders\*, Hubert Dyker und Gerhard Raabe

Professor Günther Maier zum 60. Geburtstag gewidmet

Brenztraubensäure spielt in Form des Phosphoenolpyruvats (PEP) A eine zentrale Rolle bei der Biosynthese von Sialinsäuren und Ulosensäuren<sup>[1]</sup>. Dabei wird Phosphoenolpyruvat in einer durch Aldolasen katalysierten Aldolreaktion mit Aldehyden C-C-verknüpft. Wichtige Naturstoffe wie *N*-Acetylneuraminsäure, 3-Desoxy-D-manno-octulosensäure (KDO) und 3-Desoxy-D-arabino-2-heptulosensäure-7-phosphat (DAHP) als Vorläufer der Shikimisäure werden auf diese Weise gebildet. Als chemisches Äquivalent für Phosphoenolpyruvat bieten sich metallierte Derivate der Brenztraubensäure, z.B. chirale Hydrazone B (R = H) oder



allgemein von 2-Ketocarbonsäuren<sup>[2]</sup>, als  $d^2$ -Synthone<sup>[3]</sup> C an. In den letzten Jahren wurden mehrere derartige Systeme untersucht<sup>[4]</sup>. Unseres Wissens steht bisher jedoch kein effizientes, generell in diastereo- und enantioselektiven Reaktionen einsetzbares Reagens zur Übertragung der Synthone C auf Elektrophile zur Verfügung.

Wir berichten nun über die Synthese eines chiralen, homologen PEP-Äquivalents B (R =  $\text{CH}_3$ ) unter Anwendung un-

\* Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. H. Dyker, Dr. G. Raabe  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Professor-Pirlet-Straße 1, W-5100 Aachen

\*\* Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von den Firmen Degussa AG, BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG (Chemikalienspenden) gefördert. H. D. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium.