

Experimentelles

¹H-NMR-Spektren wurden bei 25°C mit einem Varian-500-FT-Spektrometer aufgenommen. FT-IR-Spektren wurden bei 25°C mit einem Mattson-Galaxy-3000-FT-Spektrometer aufgenommen (variable Temperaturzelle, CaF₂-Fenster, 0.20 mm Weglänge). Die untersuchten Proben enthielten TiO₂(Anatas)-Nanokristallite (4×10^{-7} mol dm⁻³, durchschnittlicher Durchmesser 12 ± 2 Å, $\lambda_{\text{onset}} = 350 \pm 10$ nm), die in Gegenwart von I oder III (4×10^{-4} mol dm⁻³) in CDCl₃ vorbereitet wurden. Unter diesen Bedingungen befinden sich mehr als 4/5 von I und III an der Oberfläche eines Nanokristallits [6]. Die durchschnittlichen Aggregatdurchmesser wurden durch dynamische Lichtstreuung mit einem Malvern-System-4700c-Submicron-Teilchenanalysator ermittelt. Der dynamische Bereich dieses Instruments und die Konzentration des vorhandenen Nanokristalliten ermöglichen die Untersuchung von Aggregaten mit durchschnittlichen Durchmessern von 10 bis etwa 1000 nm. Transmissionselektronenmikroskopische Aufnahmen von Proben, die auf graphitbeschichtete Kupfernetze aufgebracht waren, wurden mit einem JEOL-2000-FX-Temscan-Gerät (80 keV) gemacht. Um Änderungen in der Morphologie der Aggregate während der Probenherstellung möglichst zu vermeiden, wurden die üblichen Vorsichtsmaßnahmen getroffen. Die untersuchten Proben enthielten TiO₂(Anatas)-Nanokristallite (4×10^{-7} mol dm⁻³, durchschnittlicher Durchmesser 12 ± 2 Å, $\lambda_{\text{onset}} = 350 \pm 10$ nm), die in Gegenwart von I oder III (1×10^{-7} mol dm⁻³) in CDCl₃ vorbereitet wurden. Unter diesen Bedingungen befinden sich mehr als 9/10 von I und III an der Oberfläche eines Nanokristallits [6].

Eingegangen am 22. Oktober 1996 [Z 9680]

Stichworte:

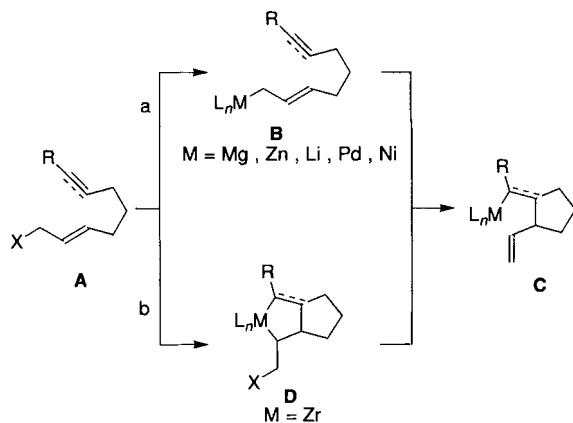
Nanostrukturen · Selbstorganisation · Titan

- [1] X. Margueretaz, G. Redmond, S. N. Rao, D. Fitzmaurice, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 420–428.
- [2] C. Murray, C. Kagan, M. Bawendi, *Science* **1995**, 270, 1335–1338.
- [3] B. Mirkin, R. Letsinger, R. Mucic, J. Storhoff, *Nature* **1996**, 382, 607–609.
- [4] a) P. Alivisatos, X. Peng, T. Wilson, K. Johnson, C. Loweth, M. Bruchez, P. Schultz, *Nature* **1996**, 382, 609–611; b) X. Peng, T. Wilson, P. Alivisatos, P. Schultz, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 113–115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 145–147.
- [5] D. Philp, J. F. Stoddart, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1242–1286; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1154–1196.
- [6] L. Cusack, S. N. Rao, J. Wenger, D. Fitzmaurice, *Chem. Mater.* **1997**, 9, 624–631.
- [7] L. Cusack, S. N. Rao, D. Fitzmaurice, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 202–207.
- [8] N. Kotov, F. Meldrum, J. Fendler, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 8827–8830.
- [9] M.-J. Brienne, J. Gabard, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1989**, 1868–1870.
- [10] B. Feibush, A. Fiueroa, R. Charles, K. Onan, P. Feibush, B. Karger, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 3310–3318.
- [11] A. Hamilton, D. Van Engen, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5035–5036.
- [12] B. Feibush, M. Saha, K. Onan, B. Karger, R. Giese, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7531–7531.
- [13] A. Bisson, F. Carver, C. Hunter, J. Walther, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10292–10293.
- [14] G. Pimentel, A. Mc Clellan, *The Hydrogen Bond*, Freeman, San Francisco, 1956.
- [15] R. Hamlin, R. Lord, A. Rich, *Science* **1965**, 148, 1734–1737.
- [16] M. Tsuboi, *Appl. Spec. Rev.* **1969**, 3, 45–90.
- [17] Y. Kyogoku, R. Lord, A. Rich, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1967**, 57, 250–257.
- [18] Y. Kyogoku, R. Lord, A. Rich, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 496–504.
- [19] Y. Kyogoku, R. Lord, A. Rich, *Biochim. Biophys. Acta* **1969**, 179, 10–17.
- [20] G. Zundel, W. Lubos, K. Kolkenbeck, *Can. J. Chem.* **1971**, 49, 3795–3798.
- [21] H. Susi, J. Ard, *Spectrochim. Acta A* **1971**, 27, 1549–1562.
- [22] Unter den entsprechenden Bedingungen befinden sich mehr als 4/5 von I und III an der Oberfläche eines Nanokristallits, siehe Lit. [6] und Experimentelles für Details.
- [23] N. Serpone, D. Lawless, R. Khairutdinov, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 16646–16654.
- [24] Optische Absorptionsspektren von TiO₂-I, TiO₂-III und TiO₂-(I+III)-TiO₂ während zehn Tagen Alterung zeigten keine signifikante Änderung des gemessenen Absorptionsbeginns bei 350 ± 10 nm.

Titan(II)-vermittelte intramolekulare Cyclisierungen von 2,7- oder 2,8-doppelt-ungesättigten Carbonaten und Acetaten – eine effiziente Synthese von Cycloalkanen

Yuuki Takayama, Yuan Gao und Fumie Sato*

Intramolekulare Metallo-En-Reaktionen (z. B. **A** → **B** → **C**, Weg a in Schema 1) sind eine hocheffiziente Methode zur Synthese hochsubstituierter Cycloalkane und entsprechender Naturstoffe.^[1] Die Umwandlung von **A** zu **C** kann aber auch durch Bildung eines Metallabicyclus-Zwischenprodukts **D** und anschließende Eliminierung von X erreicht werden (Weg b in Schema 1). Trotz des großen Potentials dieser Reaktion waren die bisherigen Beispiele auf Anwendungen des von Negishi be-

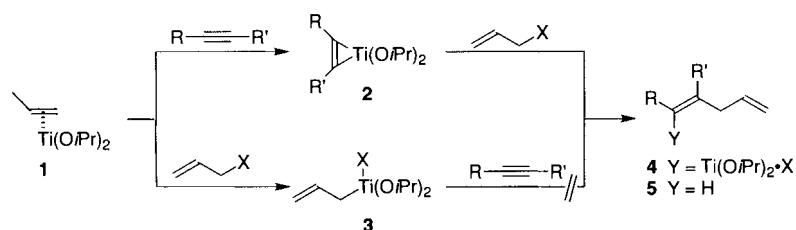


Schema 1. Mögliche Metallkomplex-vermittelte Reaktionswege zur Anellierung von **A** zu **C**.

schriebenen Zirconocen-Äquivalents beschränkt. So liefert die Reaktion von [Cp₂ZrBu₂] mit 2,7- sowie mit 2,8-doppelt-ungesättigten Ethern^[2] Organozirconiumverbindungen des Typs **C**. Die geringere Reaktivität von Organozirconiumverbindungen gegenüber Elektrophilen im Vergleich zu der von Organometallverbindungen, die durch Lithium-, Magnesium- oder Zink-En-Reaktionen hergestellt wurden, schmälert den Wert der Reaktion allerdings etwas.^[3] Wir berichten hier über eine Titan(II)-vermittelte intramolekulare Cyclisierung von **A** zu **C** über **D** und zeigen, daß diese Reaktion, die der Metalloc-En-Reaktion stark ähnelt, dank der hohen Reaktivität der gebildeten Organotitanverbindung^[4] eine sehr effiziente Methode zur Synthese von Cycloalkanen ist.

Wie wir kürzlich berichteten, kann $[(\eta^2\text{-CH}_3\text{CH}=\text{CH}_2)\text{-Ti(OiPr)}_2]$ **1**, das in situ bei der Reaktion von [Ti(OiPr)₄] mit zwei Äquiv. iPrMgX (X = Cl, Br) gebildet wird, als vielseitiges Ti^{II}-Äquivalent in zahlreichen Anwendungen der organischen Synthese eingesetzt werden.^[5] So reagiert **1** mit Alkinen zu den Alkintitankomplexen **2**^[5a] und mit Allylverbindungen (All-X) wie Halogeniden, Carbonaten und Acetaten über eine oxidative Addition^[5b] zu den Allyltitanverbindungen **3** (Schema 2). Weiterhin stellten wir fest, daß **1** die Cyclisierung von 2,7- und 2,8-Dienen, -Eninen sowie -Diinen mit einer Abgangsgruppe an C1 vermittelt.^[5c] Diese Ergebnisse veranlaßten uns, die Cyclisierung von **A** zu **C** ($\text{ML}_n = \text{Ti(OiPr)}_2$) über **B** und/oder **D** genauer zu untersuchen.

[*] Prof. Dr. F. Sato, Y. Takayama, Dr. Y. Gao
Department of Biomolecular Engineering, Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku, Yokohama, Kanagawa 226 (Japan)
Telefax: Int. + 45/924-5826
E-mail: fsato@bio.titech.ac.jp

Schema 2. Synthese von **2** und **3** aus **1** sowie deren Reaktionen mit Allylhalogeniden oder Alkinen.

Zunächst prüften wir anhand einer intermolekularen Reaktion, ob der postulierte Weg prinzipiell realisierbar ist. Aus dem 4-Octintitankomplex **2** ($R = R' = n\text{Pr}$) und Allylbromid erhielten wir nach Hydrolyse das Kupplungsprodukt **5** ($R = R' = n\text{Pr}$) in 60% Ausbeute.^[6, 7] Die Reaktion der Allyltitanverbindung **3** ($X = \text{Br}$) mit 4-Octin lieferte dagegen kein **5** ($R = R' = n\text{Pr}$). Durch Umsetzung einer Mischung aus All-X und einem Alkin mit **1** wurde allerdings das entsprechende Produkt **5** in ausgezeichneter Ausbeute erhalten (Tabelle 1, Nr. 1, 2). Dieses Ergebnis war ein erster Hinweis auf die Bildung des Alkintitankomplexes **2** in Gegenwart von All-X und die

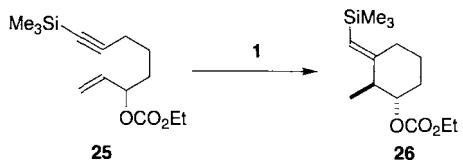
anschließende Reaktion mit All-X zur Organotitanverbindung **4**. Nach diesen Ergebnissen lag es nahe, daß auch die Umwandlung von **A** zu **C** über den Weg b in Schema 1 mit **1** gelingt. Das erfolgreiche Abfangen von **4** mit einem Aldehyd (Tabelle 1, Nr. 3) deutete darüber hinaus darauf hin, daß die Reaktion präparativ gleichwertig zu Lithium-, Magnesium- und Zink-En-Reaktionen werden oder diese ergänzen könnte.

Die intramolekulare Variante dieser Reaktion ließ sich ohne weiteres mit einer Vielzahl von Allyl- und Propargylcarbonaten und -acetaten durchführen, die eine weitere C-C-Mehrfachbindung in geeigneter Position aufweisen. So gaben das 2,7-Dienylacetat **6**, die 2,7-Eninylcarbonate **7–9** und das 2,7-Diinylacetat **11** nach Hydrolyse die entsprechenden Cyclopentane **13, 14, 18, 19** bzw. **24** in ausgezeichneten Ausbeuten (Tabelle 1, Nr. 4, 5, 9, 10 bzw. 15). Ausgehend vom 2,8-Eninylcarbonat **10** wurde analog das Cyclohexan **23** in 82% Ausbeute erhalten (Nr. 14). Im Unterschied dazu gab das 1,7-Enin-3-yl-carbonat **25** nicht das füngliedrige Cyclisierungsprodukt **14**, sondern über eine Cyclisierung zum Titanabicyclus^[5c] das Cyclohexan **26**.^[9] Dies steht in guter Übereinstimmung mit

Tabelle 1. Durch Ti^{II} -Komplexe vermittelte inter- und intramolekulare Kupplungen [a].

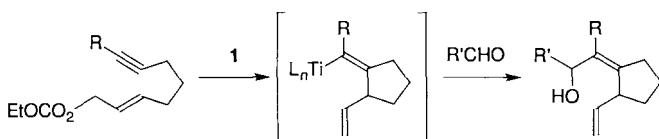
| Nr. | Substrat(e) | R | Elektrophil | Produkt | X | Ausb. [%] [b] |
|-----|---|---|---|---------|---|-----------------------|
| 1 | $\text{Me}_3\text{Si}-\equiv-\text{C}_6\text{H}_{13}$ | + $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{Cl}$ | H_2O | | | 79 |
| 2 | $\text{Me}_3\text{Si}-\equiv-\text{C}_6\text{H}_{13}$ | + $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCO}_2\text{Et}$ | H_2O | | | 83 |
| 3 | $\text{C}_3\text{H}_7-\equiv-\text{C}_3\text{H}_7$ | + $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{OCO}_2\text{Et}$ | EtCHO | | | 77 |
| 4 | | | H_2O | | | 70 [c] |
| 5 | | Me_3Si | H_2O | | H | 85 |
| 6 | | Me_3Si | D_2O | | D | 70 (> 97 % D) |
| 7 | | Me_3Si | I_2 | | I | 80 |
| 8 | | Me_3Si | PhCHO | | $\text{PhCH}(\text{OH})$ | 67 (d.r. = 92:8) [e] |
| 9 | | Ph | H_2O | | H | 75 |
| 10 | | C_5H_{11} | HCl | | H | 77 |
| 11 | | C_5H_{11} | EtCHO | | $\text{EtCH}(\text{OH})$ | 74 (d.r. = 58:42) [e] |
| 12 | | C_5H_{11} | $p\text{-MeOCOC}_6\text{H}_4\text{CHO}$ | | $p\text{-MeOCOC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{OH})$ | 72 (d.r. = 55:45) [e] |
| 13 | | C_5H_{11} | $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$ | | $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{OH})$ | 49 (d.r. = 53:47) [e] |
| 14 | | | H_2O | | | 82 |
| 15 | | | H_2O | | | 86 [f] |

[a] Reaktionsbedingungen: 1.0 Äquiv. Substrat, 1.25 Äquiv. $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4]$, 2.4 Äquiv. $i\text{PrMgBr}$, $-50^\circ\text{C} \rightarrow$ Raumtemperatur, 2 h. [b] Isoliertes Produkt. [c] anti:syn = 90:10 (300-MHz- ^1H -NMR); die Konfiguration des Hauptproduktes wurde nach reduktiver Abspaltung der Benzylgruppen ($\text{H}_2/\text{Pd}-\text{C}$) unter Bildung von 1,1-(3-Ethyl-4-methylcyclopentan)dimethanol und Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren mit Literaturangaben [8] bestimmt. [d] Die Konfiguration an der Doppelbindung wurde nach NOE-NMR-Experimenten zugeordnet. [e] 300-MHz- ^1H -NMR- oder GC-Analyse. [f] ^1H -NMR-spektroskopisch bestimmt.



unserer Annahme, daß die hier vorgestellte Cyclisierung über den Weg b und nicht über den Weg a (Schema 1) verläuft.

Das Alkenyltitan-Intermediat **C** ($ML_n = Ti(OiPr)_2$) kann mit Iod in ausgezeichneter Ausbeute abgefangen werden (Tabelle 1, Nr. 7). Mit einem Aldehyd reagiert **C** unter Bildung eines Adduktes in hoher Ausbeute (Nr. 8, 11–13), wodurch eine an die Cyclisierung anschließende Verlängerung der Seitenkette in einem Eintopfverfahren möglich wird (Schema 3).



Schema 3. Auffangen des aus **1** und einem 2,7-Eninylcarbonat **7** erhaltenen Zwischenprodukts mit einem Aldehyd.

Die Sequenz aus Cyclisierung und Afsangreaktion mit einem Aldehyd hat im Falle von Lithium- und Magnesium-En-Reaktionen weite Anwendung bei der Synthese von polysubstituierten Cycloalkanen und entsprechenden Naturstoffen gefunden.^[1a] Die vorliegende Reaktion kann, zumindest teilweise, als Äquivalent dieser Metallo-En-Reaktionen in der organischen Synthese angesehen werden. Zudem werden viele funktionelle Gruppen, die unter den Bedingungen der Magnesium- und Lithium-En-Reaktionen labil sind, von den Titanverbindungen nicht angegriffen (siehe Tabelle 1, Nr. 12, 13), was der hier beschriebenen Reaktion eine noch größere Anwendungsbreite eröffnen könnte.

Experimentelles

Repräsentative Vorschrift (Synthese von **20**, Tabelle 1, Nr. 11): $iPrMgCl$ (0.65 mL, 1.13 M in Diethylether, 0.739 mmol) wurde bei $-50^{\circ}C$ zu einer Lösung von **9** (0.082 g, 0.308 mmol) und $[Ti(OiPr)_2]$ (0.113 mL, 0.385 mmol) in Diethylether (3 mL) getropft und die Reaktionsmischung anschließend auf Raumtemperatur erwärmt. Nach 1 h Röhren wurde Propanal (0.033 mL, 0.462 mmol) zugegeben und nochmals 1 h gerührt. Wäßrige Aufarbeitung (1 n HCl) und Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan/EtOAc, 30/1) ergaben **20** (0.054 g, 74 % Ausbeute) als 58:42-Diastereomerengemisch; 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): Hauptdiastereomer: $\delta = 0.74$ –0.89 (m, 6 H), 1.17–1.64 (m, 12 H), 1.65–1.79 (m, 1 H), 1.82–2.08 (m, 2 H), 2.11–2.34 (m, 2 H), 3.26–3.36 (m, 1 H), 4.27–4.36 (m, 1 H), 4.89–4.96 (m, 1 H), 5.80 (ddd, $J = 17.0, 10.2, 6.82$ Hz, 1 H); Nebendiastereomer: $\delta = 0.74$ –0.89 (m, 6 H), 1.17–1.64 (m, 12 H), 1.65–1.79 (m, 1 H), 1.82–2.08 (m, 2 H), 2.11–2.34 (m, 2 H), 3.26–3.36 (m, 1 H), 4.27–4.36 (m, 1 H), 4.78–4.85 (m, 1 H), 5.61–5.73 (m, 1 H); ^{13}C -NMR (75 MHz, $CDCl_3$): $\delta = 10.49, 10.88, 14.09, 22.50, 23.41, 23.47, 27.66, 28.23, 28.69, 28.83, 29.52, 29.57, 30.09, 30.26, 32.77, 33.64, 45.15, 45.60, 74.36, 74.41, 112.74, 113.00, 134.90, 135.20, 141.45, 141.61, 142.35, 142.60.$

Eingegangen am 24. Oktober 1996 [Z9685]

Stichworte: Alkenylkomplexe · C-C-Verknüpfungen · Cyclisierungen · En-Reaktionen · Titan

[1] Übersichtsartikel: a) W. Oppolzer in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, 1991, S. 29; b) P. Knochel in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, 1991, S. 865; c) W. Oppolzer, *Angew. Chem. 1989, 101*, 39; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1989, 28*, 38; d) J. F. Normant, A. Alexakis, *Synthesis 1981*, 841; weitere Publikationen: e) C. Meyer, I. Marek, G. Courtemanche, J. F. Normant, *J. Org. Chem. 1995, 60*, 863; f) W. Oppolzer, F. Schröder, *Tetrahedron Lett. 1994, 35*, 7939; g) W. Oppolzer, C. Robyr, *Tetrahedron 1994, 50*, 415; h) W. Oppolzer, A. Fürstner, *Helv. Chim. Acta 1993, 76*, 2329.

- [2] a) K. S. Knight, R. M. Waymouth, *Organometallics 1994, 13*, 2575; b) T. Takahashi, D. Y. Kondakov, N. Suzuki, *ibid. 1994, 13*, 3411; c) A. J. Bird, R. J. K. Taylor, X. Wei, *Synlett 1995, 1237*.
- [3] Eine C-C-Verknüpfung mit dem resultierenden Organozirconiumkomplex wurde noch nicht beschrieben.
- [4] a) M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Heidelberg, 1986; b) D. Seebach, B. Weidmann, L. Widler. *Modern Synthetic Methods. Transition Metals in Organic Synthesis* (Hrsg.: R. Scheffold), Otto Salle, Frankfurt am Main, 1983.
- [5] a) K. Harada, H. Urabe, F. Sato, *Tetrahedron Lett. 1995, 36*, 3203; b) A. Kasatkin, T. Nakagawa, S. Okamoto, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc. 1995, 117*, 3881; c) H. Urabe, T. Hata, F. Sato, *Tetrahedron Lett. 1995, 36*, 4261; d) S. Okamoto, A. Kasatkin, P. K. Zubaidha, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc. 1996, 118*, 2208; e) T. Yamazaki, A. Kasatkin, Y. Kawanaka, F. Sato, *J. Org. Chem. 1996, 61*, 2266; f) A. Kasatkin, T. Yamazaki, F. Sato, *Angew. Chem. 1996, 108*, 2091; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1996, 35*, 1966; g) K. Suzuki, H. Urabe, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc. 1996, 118*, 8729; h) Y. Gao, K. Harada, F. Sato, *Chem. Commun. 1996, 533*, zit. Lit.
- [6] Das Vorliegen von **4** wurde durch Umsetzung der Reaktionsmischung mit D_2O unter Bildung von (*E*)-5-Deuterio-4-n-propyl-1,4-octadien (70 % Ausbeute, >97 % D) nachgewiesen.
- [7] Über intermolekulare Reaktionen von Alkinzirconium- und -Alkintantalkomplexen mit All-X wurde berichtet. Zr: a) T. Takahashi, N. Suzuki, M. Kageyama, D. Y. Kondakov, R. Hara, *Tetrahedron Lett. 1993, 34*, 4811; b) T. Takahashi, D. Y. Kondakov, N. Suzuki, *Chem. Lett. 1994, 259*; c) N. Suzuki, D. Y. Kondakov, M. Kageyama, M. Kotora, R. Hara, T. Takahashi, *Tetrahedron 1995, 51*, 4519. Ta: d) K. Takai, M. Yamada, H. Odaka, K. Utimoto, T. Fujii, I. Furukawa, *Chem. Lett. 1995, 315*.
- [8] W. A. Nugent, D. F. Taber, *J. Am. Chem. Soc. 1989, 111*, 6435.
- [9] Interessanterweise wurde ausschließlich das gezeigte Diastereomer **26** erhalten.

Dynamisch-kinetische Protonierung von racemischen Allenylmetallverbindungen zur asymmetrischen Synthese von Allencarbonsäureestern

Koichi Mikami* und Akihiro Yoshida

Die Existenz chiraler Allene wurde 1875 von van't Hoff vorausgesagt.^[1] Seitdem wurde der asymmetrischen Synthese – insbesondere von Allencarbonsäuren und -carbonsäureestern – viel Aufmerksamkeit gewidmet, da diese Verbindungen zu einer wichtigen Klasse von Naturstoffen und deren Synthesestufen gehören.^[2] Das erste optisch aktive Allen, (+)- und (-)-1,3-Diphenyl-1,3-di(1-naphthyl)allen, wurde – wenn auch nur in geringem Enantiomerenüberschluß (*ee*) – durch asymmetrische Wasserabspaltung aus 1,3-Diphenyl-1,3-di(1-naphthyl)prop-2-en-1-ol mit (+)- bzw. (-)-Campher-10-sulfonsäure erhalten.^[3] Weitere asymmetrische Synthesen beruhten hauptsächlich auf Chiralitätstransfer von einem Chiralitätszentrum zur Achse des jeweiligen Allens oder auf Enantiomerentrennungen mit einer Ausbeute von bestenfalls 50 %. Die Enantiomerentrennung von Allencarbonsäuren wurde durch Kristallisation ihrer Salze mit natürlichen Alkaloiden wie Brucin durchgeführt.^[4] Reaktionen wie die Chlorierung von Propargylalkoholen mit Thionylchlorid,^[5] Substitutionen an Organo-cupraten^[6] und sigmatrope Umlagerungen^[7, 8] führen generell zu einem hohen Maß an Chiralitätstransfer. Wir berichten hier über die asymmetrische Synthese von Allencarbonsäureestern,

[*] Prof. Dr. K. Mikami, A. Yoshida
Department of Chemical Technology
Tokyo Institute of Technology
Meguro-ku, Tokyo 152 (Japan)
Telefax: Int. + 3/5734-2776
E-mail: kmikami@o.cc.titech.ac.jp