

Abb. 4. Extinktionswerte der Absorption von **1** (22.4 µM in CHCl₃/DMSO 1/1(v/v), 298 K) bei 410 nm bei der Titration mit Harnstoff. x = c(Harnstoff)/c(**1**).

1 weist als Rezeptor, der ausschließlich über Wasserstoffbrücken bindet, die höchste Affinität zu Harnstoff auf. Ein direkter Vergleich zwischen **1** und einer Uranylverbindung, die ebenfalls einen stabilen Komplex mit Harnstoff bildet,^[5c] kann nicht gezogen werden, ohne daß Komplexierungsexperimente unter ähnlichen Bedingungen durchgeführt werden. Die festgestellte Kombination von Bindungsstärke und Selektivität macht **1** zu einem attraktiven Objekt für Strukturmodifizierungen, die zu Reagentien und Sensoren^[2a, 11] für die Harnstoffanalyse führen sollen.

Eingegangen am 16. Dezember 1996 [Z9894]

Stichworte: Harnstoff · Molekulare Erkennung · Wasserstoffbrücken

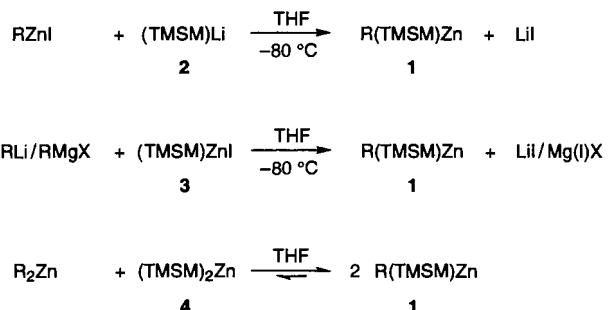
- [1] D. Johnson in *Clinical Chemistry* (Hrsg.: E. H. Taylor), Wiley, New York, **1989**, S. 55–82.
- [2] a) T. W. Bell, D. L. Beckles, P. J. Cragg, J. Liu, J. Maiorillo, A. T. Papoulis, V. J. Santora in *Fluorescent Chemosensors for Ion and Molecule Recognition* (Hrsg.: A. W. Czarnik), ACS Books, Washington, DC, **1993**, S. 85–103; b) T. W. Bell, J. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3673–3674.
- [3] a) V. Hegde, C.-Y. Hung, P. Madhukar, R. Cunningham, T. Höpfner, R. P. Thummel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 872–878; b) V. Hegde, P. Madhukar, J. D. Madura, R. P. Thummel, *ibid.* **1990**, *112*, 4549–4550.
- [4] M. Crego, J. Marugán, C. Raposo, M. J. Sanz, V. Alcázar, M. C. Caballero, J. R. Morán, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4185–4188.
- [5] a) F. C. J. M. van Veggel, D. N. Reinhoudt in *Frontiers in Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: H.-J. Schneider, H. Dürr), VCH, New York, **1991**, S. 83–108; b) A. R. van Doorn, R. Schaafstra, M. Bos, S. Harkema, J. van Eerden, W. Verboom, D. N. Reinhoudt, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6083–6094; c) C. J. van Staveren, J. van Eerden, F. C. J. M. van Veggel, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4994–5008; d) C. J. van Staveren, V. M. L. J. Aarts, P. D. J. Grootenhuis, W. J. H. Doppers, J. van Eerden, S. Harkema, D. N. Reinhoudt, *ibid.* **1988**, *110*, 8134–8144.
- [6] a) T. W. Bell, Z. Hou, S. C. Zimmerman, P. A. Thiessen, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2321–2324; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2163–2165; b) D. Beckles, J. Maiorillo, V. J. Santora, T. W. Bell, E. Chapoteau, B. P. Czech, A. Kumar, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 363–376.
- [7] J. Baddiley, B. Lythgoe, A. R. Todd, *J. Chem. Soc.* **1943**, 386–387.
- [8] 2,19-Diamino-7,14-dibutyl-3,18-dicyano-5,6,8,9,12,13,15,16-octahydrochinolin-9,8-f-chinolino[7',6'-f][1,10]phenanthrolino[2,3-j][1,10]phenanthrolin **1**: ¹H-NMR (300 MHz, [D₆]DMSO/CDCl₃ 1/1): δ = 8.11 (s, 2 H, H10,11), 7.67 (s, 2 H, H4,17), 6.85 (s, 4 H, NH₂), 3.16–3.34 (m, 12 H, H6,8,9,12,13,15), 2.97 (m, 4 H, H5,16), 2.79 (m, 4 H, CH₂Pr), 1.47 (m, 8 H, CH₂CH₂Me), 0.95 (t, J = 7 Hz, 3 H, CH₃); Elementaranalyse ber. für C₄₆H₄₂N₁₀(H₂O)_{2,5}: C 70.77, H 5.84, N 17.75%; gef.: C 70.84, H 6.07, N 17.96% (die Probe war bei 1 Torr und 80 °C 48 h getrocknet worden).
- [9] Die δ(¹H)-Kurven wurden mit folgenden chemischen Verschiebungen berechnet: δ(Wirt) = 8.123, δ(Komplex) = 8.277; C. S. Wilcox in *Frontiers of Supramolecular Organic Chemistry and Photochemistry* (Hrsg.: H.-J. Schneider, H. Dürr), VCH, New York, **1991**, S. 123–144.
- [10] Die Stabilitätskonstante wurde mit folgenden molaren Extinktionskoeffizienten bei 410 nm berechnet: ε(Wirt) = 2.4 × 10⁴, ε(Komplex) = 3.9 × 10⁴ M⁻¹ cm⁻¹.
- [11] A. W. Czarnik, *Chem. Biol.* **1995**, *2*, 423–428.

R(Me₃SiCH₂)Zn – eine neue Klasse nützlicher Zinkverbindungen (R = Alkyl, Aryl)**

Stefan Berger, Falk Langer, Christian Lutz, Paul Knochel,* T. Andrew Mobley und C. Kishan Reddy

Organozinkhalogenide RZnX sind nützliche Intermediate in der organischen Synthese,^[1] die durch direkte Insertion von Zink in organische Halogenverbindungen leicht zugänglich sind.^[2] Sie weisen eine außerordentlich hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen und eine hohe Reaktivität gegenüber einer Reihe von Elektrophilen in Gegenwart eines geeigneten Übergangsmetallkatalysators auf.^[1] Diorganozinkverbindungen R₂Zn sind bedeutend reaktiver und können zur Synthese polyfunktioneller sekundärer Alkohole an Aldehyde addiert werden, wobei hohe Enantioselektivitäten erzielt werden.^[3] Der Nachteil dieser Reaktionen^[4] ist, daß nur ein Rest R von R₂Zn übertragen werden kann. Dies stört insbesondere bei der asymmetrischen Addition an Aldehyde, wenn ein hochfunktionalisierter, „wertvoller“ Rest R übertragen werden soll und ein Überschuß (2–3 Äquiv.) nötig ist, um hohe Umsätze und Enantioselektivitäten zu erzielen. Wir beschreiben hier eine allgemeine Lösung dieses Problems unter Verwendung neuer Diorganozinkreagentien.

Vor kurzem haben Bertz et al. festgestellt, daß die Cuprate RR'CuLi-LiX zwar thermisch stabil, aber dennoch hochreaktiv sind (R' = nichtübertragbare Me₃SiCH₂(TMSM)-Gruppe).^[5] Diese neue Klasse von Kupferreagentien ist synthetisch sehr nützlich, da durch sie 1,4-Additionen und Acylierungen in hohen Ausbeuten ermöglicht werden. Wir haben Dialkylzinkverbindungen des Typs R(TMSM)Zn **1** hergestellt (R = Alkyl, Aryl) und in Michael-Additionen und enantioselektiven Additionen an Aldehyde eingesetzt. Die neuen Reagentien **1** können über drei Methoden hergestellt werden: 1) Reaktion von (TMSM)Li **2** mit einem Organozinkhalogenid, 2) Reaktion von (TMSM)ZnI **3** mit einem Organolithium- oder -magnesium-reagens oder 3) Reaktion von (TMSM)₂Zn **4**^[6] mit einer Dialkylzinkverbindung (Schema 1).



Schema 1. Herstellung der TMSM-Organozinkreagentien **1**.

[*] Prof. Dr. P. Knochel, Prof. Dr. S. Berger, Dr. F. Langer, Dipl.-Chem. C. Lutz, Dr. T. A. Mobley, Dr. C. K. Reddy
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/282189
E-mail: Knochel@ps1515.chemie.uni-marburg.de

[**] Wir danken der Chemischen Industrie für die Unterstützung. C. L. dankt der Chemetall GmbH Frankfurt und der SIPSY S.A. (Avrillé, Frankreich) für ein Stipendium, C. K. R. der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Wir danken der Witco AG (Bergkamen) für Chemikalien-spenden.

Die letztgenannte Methode ist besonders nützlich, da sie die Herstellung der salzfreien Dialkylzinkverbindung **1** ermöglicht. Dies ist besonders wichtig, um hohe Enantioselektivitäten in der asymmetrischen Addition von Dialkylzinkverbindungen an Aldehyde zu erzielen. Mit modernen NMR-Techniken wurde das Gleichgewicht zwischen $R_2\text{Zn}$ und $R(\text{TMSM})\text{Zn}$ untersucht und die Diorganozinkverbindung **1** nachgewiesen. Durch Mischen äquimolarer Mengen $i\text{Pr}_2\text{Zn}$ und $(\text{TMSM})_2\text{Zn}$ **4** ($\delta(\text{CH}_2) = -0.93$ und $\delta(\text{CH}_2) = -3.0$) in einem Verhältnis von 47:53 in $[\text{D}_8]\text{THF}$ bei -20°C wurde ein neuer Signalsatz erhalten, der auf $i\text{Pr}(\text{TMSM})\text{Zn}$ **1a** ($\delta(\text{CH}_2) = -0.99$ und $\delta(\text{CH}_2) = -3.7$) zurückzuführen ist. Neue Signale für die $i\text{Pr}$ - und die TMS-Gruppe traten ebenfalls auf. Das Verhältnis zwischen nichtumgesetztem $(\text{TMSM})_2\text{Zn}$ **4**, $i\text{Pr}_2\text{Zn}$ und $i\text{Pr}(\text{TMSM})\text{Zn}$ **1a**, das durch Integration der Methylengruppen der TMSM-Gruppe von **4** und **1a** ermittelt wurde, betrug $(\text{TMSM})_2\text{Zn}:i\text{Pr}_2\text{Zn}:i\text{Pr}(\text{TMSM})\text{Zn} 20:15:65$ und lieferte die Gleichgewichtskonstante $K_{\text{eq}} = 14$. Um die Struktur von **1a** zu belegen, wurde ein gradientenselektives heteronucleares Mehrbindungsphänen(HMBC)-spektrum aufgenommen.^[7] Dieses wies ein Kreuzsignal zwischen den Methylenprotonen von **1a** und dem α -Kohlenstoffatom (CH) der $i\text{Pr}$ -Gruppe auf, ein Hinweis darauf, daß beide Substituenten kovalent an das gleiche Zinkatom gebunden sind.^[8] Durch Mischen der Dialkylzinkverbindung Et_2Zn mit **4** wurde ein ähnliches Ergebnis erhalten. Allerdings war der Austausch von $\text{Et}(\text{TMSM})\text{Zn}$ **1b** mit $(\text{TMSM})_2\text{Zn}$ **4** auf der NMR-Zeitskala schneller als bei $i\text{Pr}(\text{TMSM})\text{Zn}$ **1a**.

Das thermische Verhalten von $i\text{Pr}(\text{TMSM})\text{Zn}$ **1a** und $\text{Et}(\text{TMSM})\text{Zn}$ **1b** wurde durch NMR-Spektroskopie bei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Die chemische Verschiebung war von der Temperatur abhängig, und es trat ein Austauschprozeß bei den drei Verbindungen $\text{Et}(\text{TMSM})\text{Zn}$ **1b**, Et_2Zn und $(\text{TMSM})_2\text{Zn}$ **4** in Lösung auf. Die Spektren für den Bereich der Methylenprotonen der TMSM-Gruppen sind in Abbildung 1 dargestellt. Für die Methylen signale von **1b** und **4** ($\Delta\nu = 42.3$ Hz) beträgt die Koaleszenztemperatur T_c 305 K für die untersuchte Probe (1.4 M Lösung von **1b** in $[\text{D}_8]\text{THF}$) mit

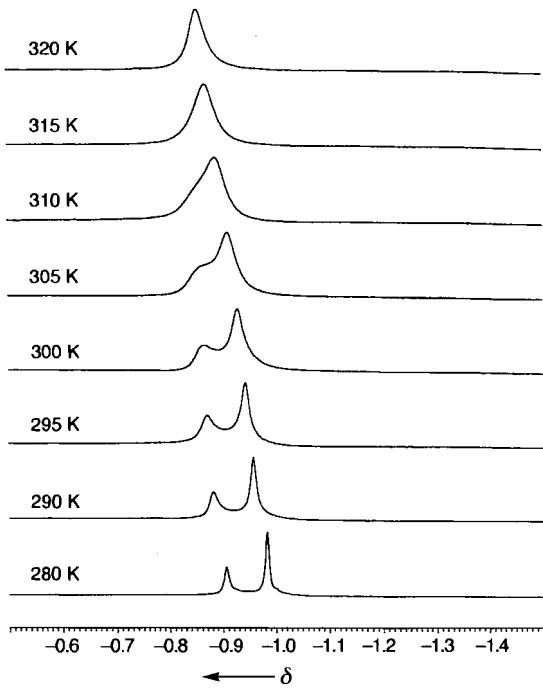
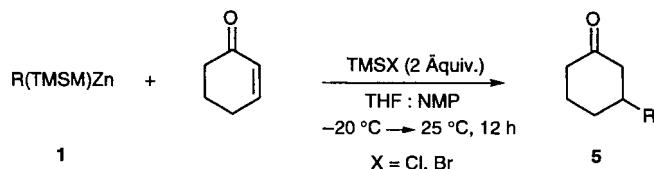


Abb. 1. 500-MHz- ^1H -NMR-Spektren für den Bereich der Methylenprotonen der TMSM-Gruppen von $\text{Et}(\text{TMSM})\text{Zn}$ **1b** und $(\text{TMSM})_2\text{Zn}$ **4**.

der experimentell festgestellten Gleichgewichtskonstanten $K = 94 \text{ s}^{-1}$ und $\Delta G^\ddagger = 63.2 \text{ kJ mol}^{-1}$.

Dagegen beträgt die Koaleszenztemperatur für eine 1.0 M Lösung von $i\text{Pr}(\text{TMSM})\text{Zn}$ **1a** 333 K ($\Delta\nu = 46.5$ Hz).^[9] Eine Abhängigkeit der Austauschgeschwindigkeit von der Konzentration wurde bei Verdünnung der konzentrierten Probe von **1a** um den Faktor vier festgestellt. Die Koaleszenztemperatur lag danach oberhalb des Siedepunkts des für die NMR-Messungen verwendeten Lösungsmittels THF. Zinkverbindungen mit primären Alkylresten ($\text{Et}(\text{TMSM})\text{Zn}$ **1b**) weisen eine höhere Austauschgeschwindigkeit auf als solche mit sekundären Alkylresten ($i\text{Pr}(\text{TMSM})\text{Zn}$ **1a**), allerdings sind die Austauschgeschwindigkeiten für **1a** und **1b** sehr viel höher als die experimentell festgestellten Reaktionsgeschwindigkeiten mit organischen Substraten.

Diorganozinkverbindungen $R_2\text{Zn}$ können an Michael-Acceptoren in $\text{THF}:N\text{-Methylpyrrolidon}$ NMP (2:1) addiert werden.^[14] Bei dieser Reaktion wird nur ein Rest R übertragen, der andere wird nicht verwendet. Wir haben festgestellt, daß das Dialkylzinkreagens **1** leicht mit einem typischen Enon wie Cyclohexenon zum 1,4-Additionsprodukt **5** reagiert, wobei nur 1.2 Äquiv. $R(\text{TMSM})\text{Zn}$ **1** benötigt werden (Schema 2 und *Experimentelles*). Mit TMSBr ^[10] wurden in allen Fällen höhere Ausbeuten erzielt als mit TMSCl (Tabelle 1).



Schema 2. Michael-Additionen von **1** an Enone.

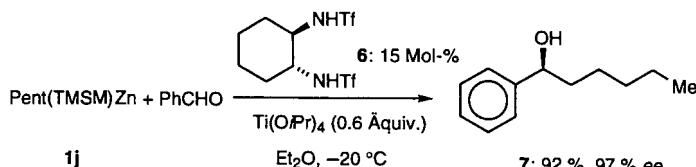
Tabelle 1. Michael-Addition von $R(\text{TMSM})\text{Zn}$ **1** an Cyclohexenon in $\text{THF}:N\text{MP}$ in Gegenwart von TMSBr (oder TMSCl).

Eintrag	R	Zinkreagens 1	Produkt 5	Ausbeute [%][a,b]
1	c-Hex	1c	5a	83 (76)
2	Bu	1d	5b	69 (52)
3	Ph	1e	5c	82 (45)
4	p-MeO-C ₆ H ₄	1f	5d	87
5		1g	5e	84
6	PivO(CH ₂) ₅	1h	5f	52 (70)[c]
7	EtO ₂ C(CH ₂) ₃	1i	5g	49

[a] Ausbeuten an isolierten, analytisch reinen Produkten. [b] Ausbeuten in Klammern beziehen sich auf Reaktionen in Gegenwart von TMSCl . [c] Ausbeute für die Herstellung von **1h** durch Mischen von $(\text{PivO}(\text{CH}_2)_5)_2\text{Zn}$ mit **4** (1:1) und Reaktion in Gegenwart von TMSBr .

Die Addition von Dialkylzinkverbindungen mit funktionalisierten primären Resten (**1b**) wird am besten nach Methode 3), d.h. durch Mischen äquimolarer Mengen von $(\text{TMSM})_2\text{Zn}$ **4** und $(\text{PivO}(\text{CH}_2)_5)_2\text{Zn}$ und anschließende Zugabe von TMSBr durchgeführt (Eintrag 6, Tabelle 1). Bemerkenswerterweise kann auch die enantioselektive Addition des Zinkreagens an Benzaldehyd durchgeführt werden. Durch Mischen von Pent_2Zn mit $(\text{TMSM})_2\text{Zn}$ **4** wird $\text{Pent}(\text{TMSM})\text{Zn}$ **1j** (1.8 Äquiv.) erhalten. Die anschließende Addition in Gegenwart von (1*R*,2*R*)-1,2-Bis(trifluormethansulfonamido)-cyclohexan **6** (15 Mol-%),^[3c] $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ (0.6 Äquiv.) bei -20°C ergab innerhalb von 9 h den gewünschten chiralen Alkohol **7** in 92 % Ausbeute (97% ee). Nach der neuen Vorschrift wird erheblich wenige-

ger Zinkreagens benötigt (1.8 Pentylreste gegenüber 4–6 Pentylresten unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen^[13]) und der enantioselektive Transfer „wertvoller“ Reste R auf den Aldehyd ermöglicht (Schema 3).



Schema 3. Enantioselektive Addition von Pent(TMSM)Zn **1j** an Benzaldehyd.

Wir haben drei Methoden zur Herstellung der neuen Diorganozinkreagentien **1** entwickelt. Diese wurden NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die TMSM-Gruppe spielt dabei immer die Rolle eines nichtübertragbaren Restes. Mit den Zinkreagentien **1** können sowohl 1,4-Additionen in THF:NMP-Lösungsmittelgemischen als auch hohenantioselektive Additionen an Aldehyde effizient durchgeführt werden.

Experimentelles

Typische Experimente für 1,4-Additionen von **1** an Enone:

Herstellung von **5a**: **1c** (1.0 Äquiv.), das aus *c*-HexZnI und (TMSM)Li (–80 bis –30 °C, 0.5 h) in THF:NMP (2:1) erhalten wurde, wurde 5 h bei –20 °C mit Cyclohexenon (ca. 0.8 Äquiv.) in Gegenwart von 2.0 Äquiv. Trimethylsilylchlorid (TMSCl) oder TMSBr umgesetzt. **5a** wurde in 76 bzw. 83% Ausbeute erhalten.

Herstellung von **5c**: Durch Zinkinsertion wurden 12 mmol (TMSM)ZnI aus TMSMI (2.5 g, 12 mmol) und Zink-Pulver (2.6 g, 40 mmol) hergestellt. (TMSM)ZnI wurde in THF unter Argon bei –50 °C langsam mit Phenyllithium (12 mmol) und nach 30 min mit NMP (2 mL), Cyclohexenon (0.75 g, 8 mmol) und TMSBr (2.4 g, 16 mmol) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde langsam auf Raumtemperatur erwärmt und weitere 12 h gerührt. Nach dem Verdünnen mit THF (20 mL) wurde mit einer HCl-Lösung (10%, 20 mL) versetzt und 15 min gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde wie üblich aufgearbeitet. Nach Flash-Chromatographie mit Petrolether:Ether (9:1) wurde **5c** rein als farbloses Öl erhalten (1.15 g, 82%). Weniger reaktive R(TMSM)Zn-Verbindungen (R = Aryl, primärer Alkylrest) wurden 12 h bei 25 °C gerührt.

Typisches Experiment für die enantioselektive Addition von **1** an Aldehyde. Herstellung von **7**: **6** (0.38 mmol, 15 Mol-%) und Ti(O*i*Pr)₄ (0.45 mL, 1.5 mmol, 0.6 Äquiv.) wurden in Diethylether (3 mL) unter Argon gelöst und die erhaltene Katalysatorlösung auf –20 °C abgekühlt. Unterdessen wurden Pent₂Zn (0.45 g, 2.1 mmol, 0.9 Äquiv.) und (TMSM)₂Zn (0.56 g, 2.3 mmol, 0.9 Äquiv.) bei 25 °C zu Pent(TMSM)Zn **1j** (1.8 Äquiv.) umgesetzt. **1j** (1.8 Äquiv.) gab man langsam zur Katalysatorlösung. Nach 10 min wurde Benzaldehyd (0.26 g, 2.45 mmol, 1 Äquiv.) zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde 9 h bei –20 °C gerührt und wie üblich aufgearbeitet. Das Rohprodukt wurde durch Flash-Chromatographie mit Petrolether:Ether (2:1) gereinigt. Es wurde analysenreines **7** (0.40 g, 92 %, 97 % ee) erhalten (HPLC, Daicel, Chiracel OD, Heptan:iso-Propanol 97:3); $[\alpha]_D^{20} = -36.4$ (*c* = 4.2, CHCl₃).

Eingegangen am 7. Januar 1996 [Z 9972]

Stichworte: Asymmetrische Reaktionen · Michael-Additionen · NMR-Spektroskopie · Zink

- [1] a) P. Knochel, R. D. Singer, *Chem. Rev.* **1993**, 2117–2188; b) P. Knochel, *Synlett* **1995**, 393–403.
- [2] a) P. Knochel, M. P. C. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2390–2392; b) S. C. Berk, P. Knochel, M. C. P. Yeh, *ibid.* **1988**, *53*, 5789–5791; c) L. Zhu, R. M. Wehmeyer, R. D. Rieke, *ibid.* **1991**, *56*, 1445–1453.
- [3] a) M. J. Rozema, S. Achyutha Rao, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1956–1958; b) W. Breden, C. Eisenberg, M. J. Rozema, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 5881–5884; c) H. Takahashi, T. Kawakita, M. Ohno, M. Yoshioka, S. Kobayashi, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5691–5700; d) B. Schmidt, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 100–102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 99–101; e) D. Seebach, A. K. Beck, B. Schmidt, Y. M. Wang, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4363–4384; f) P. Knochel, *Chemtracts: Org. Chem.* **1995**, *8*, 205–221.
- [4] C. K. Reddy, A. Devasagayaraj, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *37*, 4495–4498.
- [5] a) S. H. Bertz, M. Eriksson, G. Miao, J. P. Snyder, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10906–10907; b) M. Srebnik, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2449–2452.

- [6] (TMSM)₂Zn **4** wurde durch Reaktion von (TMSM)MgCl mit ZnBr₂ in Diethylether hergestellt und nach Filtration unter Argon fraktioniert destilliert (Sdp. 41 °C/0.1 mm Hg).
- [7] W. Willker, D. Leibfritz, R. Kerssebaum, W. Bermel, *Magn. Reson. Chem.* **1993**, *31*, 287–292.
- [8] Der entsprechende Kreuzpeak zwischen den α -Protonen der *iPr*-Gruppe und dem α -Kohlenstoffatom der TMSM-Gruppe trat nicht auf wegen gleichzeitiger Kopplung der α -Protonen mit den *iPr*-Methylgruppen. Ein selektiv entkoppeltes HMBC-Spektrum, bei dem die schwache Kopplung über das Zinkatom feststellbar sein sollte, konnte nicht erhalten werden.
- [9] Wegen der Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Temperatur verändert sich auch Δv als Funktion der Temperatur. Die Werte für Δv bei der Koaleszenztemperatur wurden daher für die Ethyl- und die Isopropylgruppe (**1b** bzw. **1a**) aus den chemischen Verschiebungen bei tiefer Temperatur extrapoliert. Wegen des unterschiedlichen chemischen Verhaltens beider Verbindungen unterscheiden sich die Werte im ersten und zweiten Fall in geringem Ausmaß.
- [10] M. Bergdahl, E.-L. Lindstedt, M. Nilsson, T. Olsson, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 535–543.

Übergangsmetallkatalysierte Oxidationen in perfluorierten Lösungsmitteln**

Ingo Klement, Henning Lütjens und Paul Knochel*

Perfluorierte Kohlenwasserstoffe sind chemisch inerte Verbindungen, die z. B. als künstlicher Blutersatz verwendet werden.^[1] Wegen ihrer geringen Tendenz, van-der-Waals-Wechselwirkungen einzugehen, können sie eine Reihe von Gasen^[2] gut lösen und sind mit den meisten organischen Lösungsmitteln bei Raumtemperatur nur wenig mischbar. Bei höheren Temperaturen wurde allerdings eine gute Mischbarkeit mit einigen Lösungsmitteln festgestellt.^[3] Diese Eigenschaften, die zuerst von Horváth und Rabai^[3] für synthetische Anwendungen genutzt wurden, machen die perfluorierten Kohlenwasserstoffe zu idealen Lösungsmitteln für organische Reaktionen, an denen ein Gas als Reaktand teilnimmt.^[3, 4]

Die Tatsache, daß die Mischbarkeit der perfluorierten Lösungsmittel mit anderen organischen Lösungsmitteln temperaturabhängig ist, kann zur Steigerung der Reaktionsgeschwindigkeit genutzt werden: So wird durch Temperaturerhöhung während der Reaktion ein Einphasensystem erhalten. Nach dem Abkühlen am Ende der Reaktion wird ein Zweiphasensystem gebildet, so daß man die Reaktionsprodukte leicht abtrennen und das perfluorierte Lösungsmittel wiedergewinnen kann (Schema 1). Kürzlich haben wir perfluorierte Lösungsmittel für die Oxidation von metallorganischen Verbindungen wie Organozinkderivaten zu polyfunktionellen Hydroperoxiden verwendet.^[5] Unter diesen Bedingungen konnten auch Organoborane mit Sauerstoff stereoselektiv zu Alkoholen oxidiert werden.^[6] Wir berichten hier über eine neue Zweiphasenoxidation von Aldehyden, Sulfiden und Olefinen zu Carbonsäuren, Sulfoxiden/Sulfonen bzw. Epoxiden unter Verwendung eines Übergangsmetallkatalysators (Ni, Ru) mit perfluorierten Liganden. Vorteile dieser effizienten direkten Oxidation mit Sauerstoff

[*] Prof. Dr. P. Knochel, Dr. I. Klement, Dr. H. Lütjens
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/282189
E-mail: Knochel@ps151.chemie.uni-marburg.de

[**] Wir danken der DFG (Schwerpunktprogramm „Peroxidchemie“ und Leibniz-Preis) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Unterstützung sowie der Elf-Atochem (Frankreich), der Witco AG, der BASF AG, der Bayer AG, der Chemetall GmbH und der SIPSY S. A. (Frankreich) für Chemikalienspenden.