

Entsprechende Reaktionen mit Lithiumposphid als Reagens führen zu unübersichtlichen Substanzgemischen.^[5c] Nicht aktivierte Alkylhalogenide reagieren mit dem reaktiveren Phenanthrolin-Komplex **12** zu Alkylphosphanen. Am reaktivsten sind die Neocuproin-Komplexe **13** und **14**. Neben allen zuvor erwähnten Substraten reagieren sie auch mit dem von Serin abgeleiteten, geschützten bromierten Aminosäurederivat **16** (das nicht mit **11** oder **12** reagiert). Auf diesem Weg sind chirale Phosphane *R,S*-**19**^[8] und Arsane *R,S*-**20** direkt zugänglich, wenn auch nicht enantiomerenrein. Ausgehend von *S*-**16** tritt im Verlauf der Reaktion Epimerisierung ein. In der Reaktionslösung wird neben den Produkten **19** oder **20** etwas Phosphan **2** bzw. Arsan **3** nachgewiesen.

Um die Selektivität der neuen Reagentien zu demonstrieren, haben wir die selektive, sequentielle Synthese eines gemischten (ω -Phosphanyl)arsans **22** aus 2-Chloressigsäure(3-chlorpropyl)ester **17** durchgeführt. Im ersten Reaktionschritt reagiert die aktivierte benzylische C-Cl-Funktion mit dem weniger reaktiven Kupferphosphid **11** ausschließlich zu Phosphan **21**. Im zweiten Schritt reagiert dann glatt das reaktivere Neocuproin-Kupfer(I)-arsanid **14** unter Substitution der weniger reaktiven C-Cl-Funktion zu **22**, das in guten Ausbeuten entsteht. Sicherlich wird man für die Synthese einfacher Phosphane weiterhin herkömmliche Methoden einsetzen. Jedoch ermöglicht die hier erstmalig beschriebene Verwendung von Kupferpnictogeniden CuER₂, deren Reaktivität sich durch Wahl eines geeigneten Coliganden fein abstimmen läßt, die relativ einfache Synthese von Phosphanen und insbesondere Arsanen,^[9] die weitere funktionelle Gruppen (CN, COOR, CONR₂) tragen. Diese Reaktionen sind daher eine nützliche Erweiterung des bestehenden Methodenarsenals. Das Anwendungspotential läßt sich mit Sicherheit durch Optimierung der Reaktionsbedingungen und Variation der stickstoffhaltigen Liganden NN noch steigern, so daß die Darstellung weiterer hochfunktionalisierter und auch chiraler Liganden ER¹R²R³ (E = P, As, Sb) möglich sein sollte.

Experimentelles

5, 6 und 7: Eine Lösung von **2, 3** bzw. **4** (11 mmol, 1.1 Äquivalente) in 10 mL THF wird innerhalb von 30 min langsam zu einer kräftig gerührten Lösung von Kupfer(I)-tert-butoxid **1** (10 mmol) in 40 mL THF getropft. Bei der Zugabe scheiden sich die Kupferdiphenylpnictogenide **5, 6** bzw. **7** als tieffarbige Niederschläge ab, die abfiltriert, mehrmals mit Et₂O gewaschen und schließlich im Hochvakuum (HV) getrocknet werden. Die Ausbeuten liegen zwischen 79–98%.

11–14: Kupferphosphanid **5** oder Kupferarsanid **6** (1.2×10^{-3} mol, 1 Äquivalent) werden in 50 mL THF suspendiert. Unter starkem Rühren tropft man langsam eine Lösung der Liganden **8–10** (1.3×10^{-3} mol, 1.1 Äquivalente) in 20 mL THF zu. Die erhaltene Lösung wird einmal über Kieselgur filtriert und auf wenige Milliliter eingengt. Bei –20 °C fallen die tieffarbenen, luft- und feuchtigkeitsempfindlichen, mikrokristallinen Komplexe **11–14** aus (Ausbeute: 53–70%).

18–22: Frisch hergestellte Lösungen von **11–14** in THF werden mit einem Äquivalent der Organohalogenverbindungen **15–17**, gelöst in THF, umgesetzt. Nach vollständiger Reaktion ist die Lösung tief rot, und es hat sich ein hellgelber Niederschlag gebildet. Das Lösungsmittel wird im HV entfernt. Der Rückstand wird in Et₂O suspendiert und mit gesättigter KCN/H₂O-Lösung solange versetzt, bis zwei farblose klare Phasen entstanden sind. Danach wird die etherische Phase zunächst mit H₂O und dann mit 2N/HCl/H₂O gewaschen und schließlich über Na₂SO₄ getrocknet. Beim Einengen der organischen Phase fallen die Phosphane (Arsane) **18–22** meist als farblose Öle an. Das phosphanierte Aminosäurederivat **19** kann aus EtOH umkristallisiert werden. Alle Verbindungen ergaben befriedigende Elementaranalysen.

Eingegangen am 15. April,
veränderte Fassung am 24. Juni 1997 [Z 10353]

Stichwörter: Aminosäuren · As-Liganden · Kupfer · P-Liganden

- [1] a) D. G. Gilheany, C. M. Mitchell in *The Chemistry of Organophosphorus Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: F. R. Hartley), Wiley, Chichester, 1990, S. 152; b) *Synthetic Methods of Organometallic and Inorganic Chemistry*, Vol. 3 (Hrsg.: W. A. Herrmann, G. Brauer, H. H. Karsch), Thieme, Stuttgart, 1996.

- [2] Siehe die Beiträge in *Organocopper Reagents, The Practical Approach in Chemistry Series* (Hrsg.: R. J. K. Taylor), Oxford, University Press, Oxford, 1994.
[3] D. Ohlmann, C. M. Marchand, H. Grützner, G. S. Chen, D. Framer, R. Glaser, A. Currao, R. Nesper, H. Pritzkow, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 317; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 300.
[4] T. H. Lemmen, G. V. Goeden, J. C. Huffman, R. L. Geerts, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3680.
[5] Siehe die Pionierarbeiten: a) K. Issleib, H.-O. Fröhlich, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 375; b) K. Issleib, E. Wenschuh, *Z. Naturforsch. B* **1964**, *19*, 199; c) Die Synthese von Carboxyphosphanen aus NaPPh₂ und KPPPh₂ und X-(CH₂)_n-COOR wurde beschrieben: K. Issleib, G. Thomas, *Chem. Ber.* **1960**, *93*, 803, zit. Lit.
[6] a) A. Eichhöfer, D. Fenske, W. Holstein, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 257; *Angew. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 242; b) F. Gol, P. C. Knüppel, O. Stelzer, W. S. Sheldrick, *ibid.* **1988**, *100*, 1008 bzw. **1988**, *27*, 956; c) D. J. Brauer, G. Hessler, P. C. Knüppel, O. Stelzer, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 2370; d) A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 208; e) S. F. Martin, J. F. Fishpugh, J. M. Power, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, A. H. Cowley, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 7226.
[7] **12:** Monoklin, Raumgruppe *P*2₁/*n*, *V* = 7188 Å³, *Z* = 4, *a* = 13.469(5), *b* = 25.082(10), *c* = 21.304(9) Å, β = 92.89(3)°, $2\theta_{\max}$ = 48°, 11 369 Reflexe, 763 Parameter. Lösung mit direkten Methoden (SHELX-86), Verfeinerung mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (volle Matrix) gegen *F*_o² (SHELXL-93), *R*₁ [*F*_o > 4σ(*F*_o)] = 0.086, *R*_w = 0.193. Die Verbindung kristallisiert mit fehlgeordneten Lösungsmittelmolekülen aus, wodurch die Strukturbestimmung sehr beeinträchtigt wird. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100508 beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
[8] Phosphanylaminosäuren und -peptide für kombinatorisches Ligandendesign: a) S. R. Gilbertson, X. Wang, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6475; b) S. R. Gilbertson, X. Wang, G. S. Hoge, C. A. Klug, J. Schaefer, *Organometallics* **1996**, *15*, 4678; c) S. R. Gilbertson, R. V. Pawlick, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 963; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 902, zit. Lit.
[9] Erste Ergebnisse zeigen, daß auch Stibane mit Kupferstibanid-Komplexen hergestellt werden können.

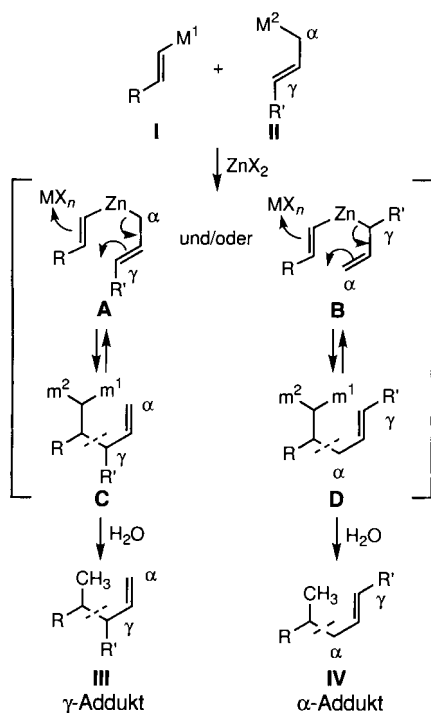
Ungewöhnliche Regioselektivität bei der reduktiven Kupplung von Alkinen und Allenen über Hydrozirconierung und Zinca-Claisen-Umlagerung

Keisuke Suzuki,* Takahiro Imai, Shigeo Yamanoi, Masao Chino und Takashi Matsumoto

Professor Dieter Seebach zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Allylmetallierung von Vinylmetallverbindungen eröffnet eine neue Möglichkeit zur C-C-Verknüpfung.^[1, 2] Der genaue Mechanismus dieser Reaktion harret noch der Aufklärung, doch der von Knochel, Normant und anderen^[1d–h, 3a, 4] vorgeschlagene Zinca-Claisen-Mechanismus gibt zahlreiche Charakteristika der Reaktion zutreffend wieder (Schema 1): Bei der Kupplung der Vinylmetallverbindung I mit der Allylmetallverbindung II (*M*¹, *M*² = Li, MgX, ZnX etc.) in Gegenwart von ZnX₂ treten eine Transmetallierung zur Zinkverbindung A und/oder B und anschließend eine Bindungsumordnung ein.^[4, 5] Substituierte Allylverbindungen (II: R' ≠ H) neigen dazu, in einer kinetisch kontrollierten Reaktion über A die *gem*-Dimetallverbindungen C zu bilden, aus denen durch Hydrolyse die γ -Addukte III

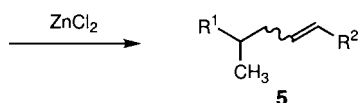
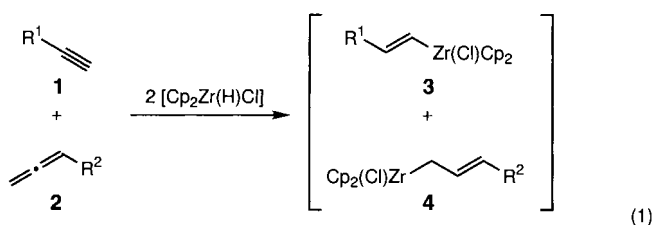
- [*] Prof. Dr. K. Suzuki, Dr. T. Matsumoto
Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology
2-12-1, O-okayama, Meguro-ku, Tokyo 152 (Japan)
T. Imai, S. Yamanoi, M. Chino
Department of Chemistry, Keio University
3-14-1, Hiyoshi, Kohoku-ku, Yokohama 223 (Japan)



Schema 1. Zinca-Claisen-Mechanismus der Allylmattierung von Vinylmetallverbindungen.

werden. Bei längerer Reaktionsdauer äquilibrieren die Organometallverbindungen, und der Anteil der isomeren *gem*-Dimetallverbindung **D** nimmt zu, aus der dann das α -Addukt **IV** wird. Leider kann **IV** nicht selektiv erhalten werden, da die Gleichgewichtseinstellung langsam ist und das α/γ -Verhältnis stets niedrig bleibt.^[3] Ferner ist die Synthese der Ausgangsverbindungen **I** und **II** manchmal nicht einfach.^[6]

Wir berichten hier über einen In-situ-Zugang zu den Startverbindungen **I** und **II** durch Hydrozirkonierung^[7, 8] [Gl. (1)], was



die reduktive Kupplung einer Reihe von Alkinen und Allenen möglich macht. Bemerkenswert ist dabei die hohe Selektivität, mit der das α -Addukt gebildet wird. Wir diskutieren hier auch mögliche Erklärungen für die ungewöhnliche Regioselektivität und beleuchten den präparativen Nutzen dieser Reaktion für die asymmetrische Induktion über große Entfernungen bei der Synthese der Vitamin-E-Seitenkette.

Die Behandlung des Alkins **1a** ($R^1 = \text{TrOCH}_2$) und des Allens **2a** ($R^2 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMOM}$) mit dem Schwartz-Reagens^[9] in CH_2Cl_2 ($-78 \rightarrow 25^\circ\text{C}$) ergab eine rote Lösung, der bei 0°C

ZnCl_2 zugesetzt wurde. 2 h Rühren bei 25°C lieferte das α -Addukt **5a** (siehe Tabelle 1) als einziges Produkt; das γ -Addukt konnte nicht nachgewiesen werden ($\alpha:\gamma > 98:2$).^[10, 11] Bei den

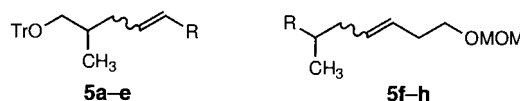


Tabelle 1. Durch Reaktion des Alkins **1a** mit verschiedenen Allenen erhaltene α -Addukte **5a–e** (25°C , 2 h)[a]. In keinem Fall konnte das γ -Produkt nachgewiesen werden^[11].

	R	Ausbeute[%]	E:Z
5a	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OMOM}$	83	1:2.7
5b	$\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OTBDPS}$	85	1.3:1
5c	<i>cyclo</i> - C_6H_{11}	76	ca. 1:1
5d	C_6H_5	60	49:1
5e	$\text{CH}_2\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	76	1:2.6

[a] Tr = Triphenylmethyl, MOM = Methoxymethyl, TBDPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl.

gleichen Bedingungen war diese ungewöhnliche Regioselektivität auch mit einer großen Zahl anderer Allene und Alkine als Ausgangsverbindungen zu beobachten (Tabellen 1 und 2).^[11]

Tabelle 2. Durch Reaktion des Allens **2a** mit verschiedenen Alkinen erhaltene α -Addukte **5f–h** (25°C , 2 h). In keinem Fall konnte das γ -Produkt nachgewiesen werden^[11].

	R	Ausbeute[%]	E:Z
5f	<i>n</i> - C_6H_9	82	1:4.9
5g	$\text{C}_6\text{H}_5(\text{CH}_3)_2\text{Si}$	83	1:2.7
5h	<i>cyclo</i> - C_6H_{11}	82	1:1.8

Die einzige Ausnahme, bei der das Addukt **7** als α/γ -Mischung erhalten wurde, die Reaktion von Methylallen **6** mit dem Alkin **1a**, wies uns schließlich den Weg zum Ursprung der ungewöhnlichen Regioselektivität.

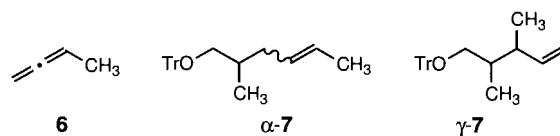


Abbildung 1 zeigt den zeitlichen Verlauf des Anteils an α -Addukt an der gesamten Adduktmenge für einige der untersuchten Kupplungsreaktionen. Dabei wird deutlich, daß auch in diesen Fällen eine – allerdings einzigartig schnelle – Isomerisierung $\gamma \rightarrow \alpha$ abläuft (**C** \rightarrow **D** in Schema 1). Kurve B beschreibt die Reaktion von **1a** mit **6**, in der nach anfänglich γ -selektiver Reaktion^[12] das α/γ -Verhältnis stetig zunimmt und nach 9 h bei 83:17 sowie nach 36 h (nicht gezeigt) bei 94:6 liegt. Eine so schnelle und vollständige $\gamma \rightarrow \alpha$ -Isomerisierung ist bei verwandten Umsetzungen mit Organolithium- oder -magnesiumreagentien bislang nicht beobachtet worden.^[3] Die Isomerisierung lief bei anderen Allenen als **6** sogar noch schneller ab, wie am Beispiel des Allens **2a** deutlich wird (Kurve A): Die $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung ist so schnell, daß nach 2 h bei 25°C nur noch das α -Addukt **5a** nachgewiesen werden konnte.^[12]

Warum unterscheidet sich nun aber die Isomerisierungsgeschwindigkeit so stark von der in den herkömmlichen Reaktio-

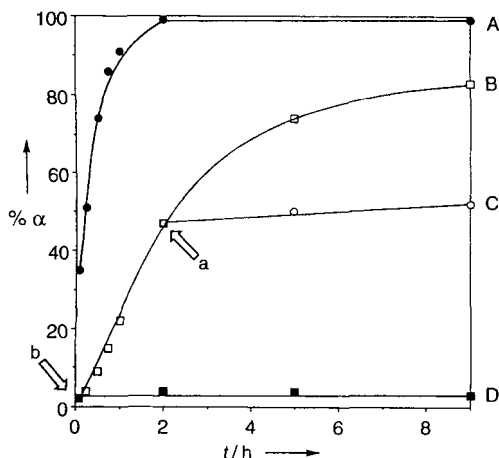
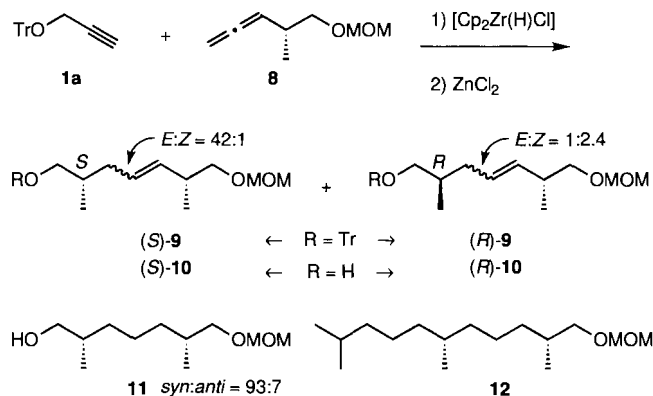


Abb. 1. Zeitabhängigkeit des Anteils an α -Addukt an der gesamten Adduktmenge [$\alpha/(\alpha+\gamma) \times 100\%$]. A: Reaktion von **1a** mit **2a**. B: Reaktion von **1a** mit **6**. C: MgBr_2 -Zusatz zur Reaktion B 2 h nach der ZnCl_2 -Zugabe (Pfeil a). D: MgBr_2 -Zusatz zur Reaktion B 5 min nach der ZnCl_2 -Zugabe (Pfeil b).

nen? Es stellte sich heraus, daß Mg^{II} -Salze eine Schlüsselrolle spielen.^[13] So kommt, wie die Kurven C und D belegen, bei der Reaktion von **1a** mit **6** die $\gamma \rightarrow \alpha$ -Isomerisierung bei MgBr_2 -Zugabe fast gänzlich zum Stillstand.^[12, 14] Die γ -Selektivität der bekannten Reaktionen^[3] kann also mit der Inhibierung der $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung durch Mg^{II} -Salze erklärt werden. Bei den hier geschilderten Umsetzungen dagegen ist das Reaktionsmedium „magnesiumfrei“, und das α -Addukt wird selektiv erhalten. Die genaue Ursache des inhibierenden Effekts von Magnesiumsalzen ist allerdings noch unbekannt.^[14]

Das geschilderte Verfahren bietet eine neue Möglichkeit für die Vitamin-E-Synthese durch Steuerung der Stereochemie an entfernten Zentren.^[15] Die Umsetzung des homochiralen Alkens **8**^[16] mit dem Alkin **1a** ergab das α -Addukt **9** (Schema 2).



Schema 2. Synthese einer Zwischenstufe auf dem Weg zu Vitamin E (**12**) über die Kupplung eines Alkins mit einem Allen.

Eine GC-Analyse des Alkohols **10**, erhalten aus **9** [TsOH (kat.) / MeOH, quantitativ], ergab das Vorliegen der vier Isomere (*S,Z*), (*S,E*), (*R,Z*) und (*R,E*) im Verhältnis 91:2:2:5; die damit insgesamt resultierende Selektivität von 93:7 (*S*:*R*) bezüglich der Konfiguration des neu gebildeten Stereozentrums ist bemerkenswert.^[17] In der Tat lieferte die Hydrierung von **9** eine 93:7-Mischung aus *syn*- und *anti*-**11**,^[18] die in **12**, ein bekanntes Intermediat bei der Vitamin-E-Synthese,^[15a] umgewandelt werden konnte (TsCl , $\text{Me}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{MgBr}/\text{Cu}^{2+}$, H_3O^+). Der Ursprung dieser starken asymmetrischen Induktion in 1,5-Stellung wird gegenwärtig untersucht.^[19]

Experimentelles

Synthese von **5a**: Eine Suspension des Schwartz-Reagens^[9] wurde durch Zugabe von CH_2Cl_2 (1.0 mL) zu $[\text{Cp}_2\text{Zr}(\text{H})\text{Cl}]$ (603 mg, 2.34 mmol) bei -78°C bereit[et].^[8c] Dazu wurde eine Mischung des Alkins **1a** (193 mg, 0.648 mmol) und des Allens **2a** (116 mg, 0.906 mmol) in CH_2Cl_2 (2.5 mL) gegeben. Nach allmählichem Erwärmen auf 25°C wurde die resultierende rote Lösung auf 0°C gekühlt und ZnCl_2 zugegeben (0.69 g in Ether, 1.3 mL). Nach 2 h bei 25°C wurde die Mischung mit Ether verdünnt und in eine gekühlte gesättigte wäßrige NaHCO_3 -Lösung gegossen. Nach dreimaliger Extraktion mit EtOAc wurden die vereinigten organischen Phasen mit gesättigter wäßriger Na_2SO_4 -Lösung gewaschen und durch ein Celite-Vlies gefiltert. Entfernen der flüchtigen Bestandteile und Dünnschichtchromatographie (Hexan/EtOAc 9/1) ergaben **5a** (231 mg, 83%).

Eingegangen am 5. Juni 1997 [Z10516]

Stichwörter: Alkine · Allene · Asymmetrische Synthesen · C-C-Verknüpfungen · Zirkonium

- [1] a) M. Gaudemar, C. R. Acad. Sci. Paris (C) **1971**, 273, 1669; b) Y. Frangin, M. Gaudemar, *ibid.* **1974**, 278, 885; c) *Synthesis* **1977**, 205; d) P. Knochel, J.-F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 1039, 1043, 4427, 4431, 5727.
- [2] Für eine Übersicht über Carbometallierungen siehe P. Knochel in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 865.
- [3] a) I. Marek, J.-M. Lefrançois, J.-F. Normant, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4154; b) *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1994**, 131, 910.
- [4] Der Begriff Metalla-Claisen-Mechanismus wird hier lediglich als Schlagwort verwendet, um die Charakteristika der Reaktion zusammenfassend zu beschreiben. Andere Mechanismen wie der Metallo-En-Mechanismus (siehe W. Oppolzer in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, L. A. Paquette), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 29, und Lit.[3a]) sind ebenfalls plausibel. Weder über die inkorporierten Metalle (m^1 , m^2 in Schema 1) noch über den Aggregationszustand der dimetallierten Spezies ist etwas bekannt. Wir danken Dr. Ilane Marek für hilfreiche Diskussionen.
- [5] Wenn mindestens eine der Ausgangsverbindungen ein Organozinkderivat ist, wird kein zusätzliches Zinksalz benötigt.
- [6] Für eine Übersicht über Allylmetallverbindungen siehe Y. Yamamoto, N. Asao, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2207.
- [7] J. Schwartz, J. A. Labinger, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 333.
- [8] Zu Hydrozirkonierungen von Allenen siehe a) H. Maeta, T. Hasegawa, K. Suzuki, *Synlett* **1993**, 341; b) K. Suzuki, T. Hasegawa, T. Imai, H. Maeta, S. Ohba, *Tetrahedron* **1995**, 51, 4482; c) M. Chino, T. Matsumoto, K. Suzuki, *Synlett* **1994**, 359.
- [9] S. L. Buchwald, S. J. LaMaire, R. B. Nielsen, B. T. Watson, S. M. King, *Org. Synth.* **1992**, 71, 77.
- [10] Stoppen der Reaktion mit D_2O lieferte doppelt deuteriertes **5a** (CHD_2 anstatt CH_3).
- [11] Die Abwesenheit des γ -Addukts wurde ^1H -NMR-spektroskopisch, durch HPLC und/oder durch Kapillar-GC bewiesen. In jedem Fall wurde eine Vergleichsprobe mit dem γ -Addukt durch frühzeitiges Stoppen der Reaktion bereit. Beim Hydrieren lieferte jedes α -Addukt eine einzige gesättigte Verbindung.
- [12] Die Kupplung selbst ist nach ZnCl_2 -Zusatz innerhalb weniger Minuten quantitativ.
- [13] Lithiumsalze (LiI , LiBr) wirken ebenfalls – wenngleich viel weniger – retardierend. Ursprünglich dachten wir, daß im Reaktionsgemisch vorhandenes $[\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2]$ für die ungewöhnliche Regioselektivität ursächlich ist, was sich aber als unzutreffend herausstellte.
- [14] Ein simples Abbrechen der Reaktion durch protische Verunreinigungen, die in MgBr_2 enthalten sein könnten, wurde ausgeschlossen: Ein Stoppen der Reaktion mit D_2O nach der Zugabe von MgBr_2 führte zum zweifach deuterierten Produkt^[10].
- [15] Zu Synthesen der Vitamin-E-Seitenkette über die Steuerung der Stereochemie an entfernten Zentren siehe a) K.-K. Chan, N. Cohen, J. P. De Noble, A. C. Specian, Jr., G. Saucy, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 3505; b) B. M. Trost, T. P. Klun, *ibid.* **1980**, 45, 4256; c) W. C. Still, K. P. Darst, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 7385; d) C. H. Heathcock, E. T. Jarvi, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 2825; e) C. H. Heathcock, B. L. Finkelstein, E. T. Jarvi, P. A. Radcl, C. R. Hadley, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 1922.
- [16] >98% ee. Über die Synthese von **8** wird an anderer Stelle berichtet werden.
- [17] Die Analyse beruht auf dem Vergleich mit authentischen Stereoisomeren.
- [18] Nach einer MTPA-Analyse (MTPA = α -Methoxy- α -trifluormethylphenyl-essigsäure) von **11** durch ^{19}F -NMR-Spektroskopie.
- [19] Die chelatierende Gruppe im Allen ist essentiell: Die Stereoselektivität war ca. 1:1:1:1, wenn der MOM-Substituent in **8** durch eine TBDPS-Gruppe ersetzt wurde. Im Gegensatz dazu ist die Schutzgruppe des Alkins von geringerer Bedeutung: Die *S/R*-Selektivität lag immer bei 9:1. Die hohe (*Z*)-Selektivität bei (*S*)-**9** ist wegen des starken Kontrasts zur niedrigen Selektivität bei (*R*)-**9** oder einfacher gebauten nichtstereogenen Substraten bemerkenswert.