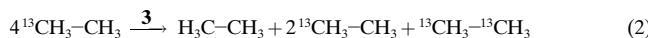


und der zur Isotopomeren-Umverteilung von markiertem Ethan führt [Gl. (2)]. Dieser Prozeß verläuft ungefähr fünfmal schneller als die produktive Metathese. Diese Ergebnisse



erlauben es uns, den für die Alkanmetathese vorgeschlagenen Katalysecyclus zu vervollständigen (Schema 1(B)), und sie zeigen erneut die hohe Aktivität unseres Tantalkatalysators<sup>[7]</sup> bei der Spaltung und Bildung von Alkan-C-C-Bindungen.

### Experimentelles

Die Reaktionen wurden ohne Lösungsmittel unter Inertgas oder im Vakuum durchgeführt. Die Produktzusammensetzung und die Isotopomerenverteilung wurden wiederholt bestimmt. Dazu wurde das Reaktionsgefäß jeweils auf Raumtemperatur abgekühlt, und man ließ einen definierten Anteil des Gasgemischs in ein kleines Volumen expandieren. Dort wurde es mit Wasserstoff auf Atmosphärendruck gebracht und anschließend gaschromatographisch (Gerätetyp HP5890, Säulenfüllung  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{KCl}$  auf einer Quarzgutsäule ( $50\text{ m} \times 0.32\text{ mm}$ )) sowie mittels GC/MS-Kopplung (Gerätetyp HPG 1800A) analysiert. Die Elementaranalysen wurden vom zentralen Analysendienst des CNRS in Solaize durchgeführt. Ethan (Air liquide) und einfach markiertes Ethan (Cambridge Isotope Laboratories) wurden unmittelbar vor der Reaktion über ein frisch regeneriertes Molekularsieb ( $3\text{ \AA}$ ) und mittels Sauerstoff-Fallen getrocknet. Das Silicat (Degussa,  $200\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$ ) wurde im Vakuum bei  $500^\circ\text{C}$  15 h entwässert.

Eine IR-Meßzelle, in der das Silicat-geträgte Tantalhydrid zuvor synthetisiert worden war<sup>[1]</sup> (60 mg, 6.77 Gew.-% Ta), wurde mit 100 % einfach markiertem Ethan beschickt ( $p = 16\text{ kPa}$ , Verhältnis Substrat:Katalysator ca. 120:1). Die Reaktion wurde bei  $150^\circ\text{C}$  durchgeführt. Nach 100 h war das Ethan zu ungefähr 11 % umgewandelt (berechnet aus dem Ethanverbrauch); die Selektivität für die einzelnen Produkte war: Methan 70, Propan 27, Isobutan 1.6, Butan 1.2, Pentane 0.2 %.

Ermittlung der Isotopomerenverteilung von Ethan: Das Massenspektrum einer Mischung unterschiedlich markierter Ethanmoleküle wurde hinsichtlich der Verteilung der Peaks zwischen  $m/z$  24 und 33 ausgewertet. Im Spektrum von unmarkiertem Ethan treten Peaks zwischen  $m/z$  24 und 31 auf. Mit der Annahme, daß die Peakverteilung für die markierten Moleküle die gleiche ist, nur pro  $^{13}\text{C}$ -Atom um eine Masseneinheit zu höheren Werten verschoben, wurde ein theoretisches Spektrum berechnet, wobei als Parameter die relativen Mengen an unmarkiertem, einfach und zweifach markiertem Ethan auftraten; die Summen der Quadrate der Differenzen zwischen einander entsprechenden Peaks des theoretischen und des experimentellen Spektrums wurden mit dem Computerprogramm Excel solver minimiert.

Eingegangen am 18. Dezember 1998 [Z 12799]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1952–1955

**Stichwörter:** Alkane • C-C-Aktivierung • Metathesen • Oberflächenchemie • Tantal

- [1] V. Vidal, A. Théolier, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, J. Corker, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4595.
- [2] V. Vidal, A. Théolier, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *Science* **1997**, *276*, 99; CNRS, FR 9609033 [*Chem. Abstr.* **1998**, *128*, 129483a].
- [3] Zur C-C-Aktivierung durch oxidative Addition bei spannungsfreien C-C-Bindungen: a) M. Gozin, A. Weisman, Y. Ben-David, D. Milstein, *Nature* **1993**, *364*, 699; b) B. Rybtchinsky, A. Vigalok, Y. Ben-David, D. Milstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12406; c) M. E. Van Der Boom, Y. Ben-David, D. Milstein, *Chem. Commun.* **1998**, 917, zit. Lit.; bei gespannten C-C-Bindungen: d) B. L. Edelbach, R. J. Lachicotte, W. D. Jones, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 2843; e) R. P. Hughes, H. A. Trujillo, A. L. Reingold, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 1583; f) R. C. Hermond, R. P. Hughes, D. J. Robinson, A. L. Reingold, *Organometallics* **1988**, *7*, 2239; g) R. A. Periana, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7346; h) K. C. Bishop, *Chem. Rev.* **1976**, *76*, 461; bei C-C-Bindungen mit aktivierenden Substituenten: i) M. Murakami, H. Amii, Y. Ito, *Nature* **1994**, *370*, 540; j) J. F. Hartwig, R. A. Andersen, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 2717; k) J. W. Suggs, C. H. Jun, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3054, J. W. Suggs, C. H. Jun, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4679; bei präaromatischen Systemen: l) R. H. Crabtree, R. P. Dion, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1260; m) R. H. Crabtree, R. P. Dion, D. J. Gibbons, D. V. McGrath, E. M. Holt, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7222; bei anderen Systemen: n) H. Suzuki, Y. Takaya, T. Takemori, T. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10779; o) J. C. Nicholls, J. L. Spencer, *Organometallics* **1994**, *13*, 1781.

[4] Siehe z.B.: K. J. Ivin, J. C. Mol in *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization*, Academic Press, London, **1997**, S. 92–114.

[5] Die Methylgruppe in **3** muß aus einer Reaktion von einfach markiertem Ethan mit **2** stammen. Da kein Isotopeneffekt nachweisbar war, ist es gleich wahrscheinlich, daß diese Gruppe in **3** markiert oder nicht markiert ist.

[6] In einem Chargenreaktor können auch Folgereaktionen von unmarkiertem und zweifach markiertem Ethan mit **3** auftreten; die statistische 1:2:1-Verteilung der unmarkierten, einfach und zweifach markierten Moleküle wird durch einen solchen Prozeß nicht beeinflußt. Infolgedessen ist der berechnete Wert des Verhältnisses der Geschwindigkeiten von entarteter und produktiver Metathese sicherlich zu niedrig.

[7] a) S. L. Scott, J.-M. Basset, G. P. Niccolai, C. C. Santini, J.-P. Candy, C. Lecuyer, F. Quignard, A. Choplin, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 115; b) „Catalytical Activation and Functionalisation of Light Alkanes: Advances and Challenges“: G. P. Niccolai, J.-M. Basset, *NATO ASI Ser. Ser. C* **1998**, *44*; c) F. Lefèvre, J. Thivolle-Cazat, V. Dufaud, G. P. Niccolai, J.-M. Basset, *Appl. Catal.*, im Druck.

### Eine metallvermittelte, vollständig diastereofaciale Addition von Trialkylstannyelmetallreagentien an $\alpha,\beta$ -ungesättigte $\gamma$ -Alkoxyester\*\*

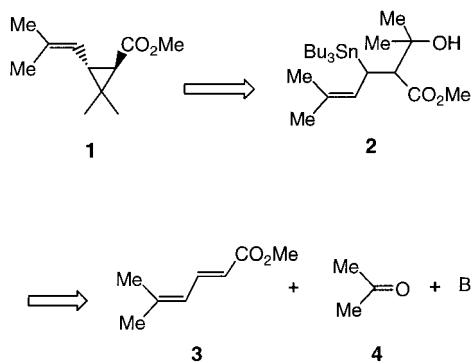
Alain Krief,\* Laurent Provins und Willy Dumont

Professor L. Ghosez zum 65. Geburtstag gewidmet

Vor einigen Jahren beschrieben wir eine effiziente „Drei-Komponenten“-Synthese für *trans*-Methylchrysanthemat **1**, die ausgehend von Aceton **4** den Aufbau des Cyclopropanrings durch Insertion der Isopropylideneinheit zuläßt (Schema 1).<sup>[1]</sup> Wir wollten diese Strategie auf die Synthese des optisch aktiven (1*R*)-*trans*-Enantiomers ausdehnen. Dieses ist Bestandteil von Pyrethrin I, einem Naturstoff aus *Chrysanthemum cinerariaefolium*, der ein wertvolles Insektizid ist.<sup>[2]</sup> Als Ausgangsverbindung wählten wir den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester **9a**, der von D-Glycerinaldehyd abgeleitet ist. Die Synthesestrategie (Schema 2a) war völlig verschieden von

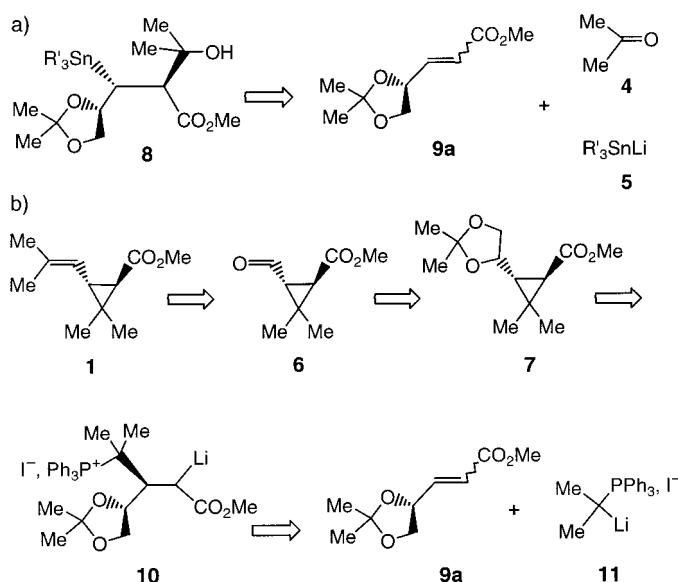
[\*] Prof. A. Krief, Dr. L. Provins, Dr. W. Dumont  
Facultés Notre Dame de la Paix  
Rue de Bruxelles 61  
B-5000 Namur (Belgien)  
Fax: (+32) 81-724536  
E-mail: alain.krief@fundp.ac.be

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds pour la Formation à la Recherche dans l'Industrie et dans l'Agriculture (F.R.I.A.) gefördert (Stipendium für L.P.).



Schema 1. Retrosyntheseschema für die Herstellung von  $(1R)$ -trans-Methylchrysanthemat **1** aus dem Diensäureester **3**, Aceton **4** und Tributylstannyllithium **5a**.

der, die Mulzer und Kappert für die Synthese desselben Produkts gewählt hatten, wobei sie vom selben ungesättigten Ester **9a** ausgegangen waren (Schema 2b).<sup>[3]</sup>



Schema 2. Synthesestrategien für  $(1R)$ -trans-Methylchrysanthemat **1**.

Die Addition der Stannyleinheit an das konjugierte Doppelbindungssystem der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester **9** ist der entscheidende Schritt des Prozesses, weil die absolute Konfiguration der Chrysanthemumsäure auf dieser Stufe durch die Angriffsseite des  $\alpha,\beta$ -ungesättigten  $\gamma$ -Alkoxyesters festgelegt wird. Aus dem Mechanismus der 1,3-Eliminierung wußten wir, daß die Tributylzinnineinheit auf der *Re*-Seite eingeführt werden mußte.<sup>[1]</sup>

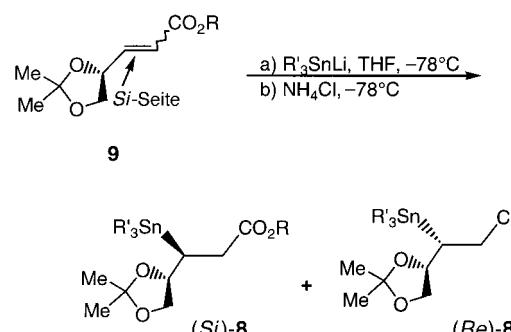
Unseres Wissens wurde bisher nur Tributylzinnhydrid mit (*E*)-**9** unter radikalischen Bedingungen ( $nBu_3SnH$ , AIBN (kat.), Hexan, Rückfluß) umgesetzt.<sup>[4]</sup> Diese Reaktion ist für unsere Zwecke nicht geeignet: a) Weil sie für die Herstellung von **8** einen weiteren Metallierungs/Hydroxylalkylierungsschritt erfordert; b) wegen des dürftigen *de*-Wertes, der für das entstehende Stereoisomergemisch berichtet wurde (58% Ausbeute, *Re:Si* = 58:42, 16% *de*);<sup>[4]</sup> c) weil wir herausfanden, daß der Einsatz des *Z*-Stereoisomers in derselben Reaktion nicht zu einer viel besseren Diastereoselektivität

führte (70% Ausbeute, *Re:Si* = 63:37, 23% *de*). Daher wollten wir die Stannyleinheit über ihre Metallorganylderivate einführen und das entstehende Enolat mit Aceton abfangen.

Die Addition von verschiedenen Metallorganylen an das konjugierte Doppelbindungssystem von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten  $\gamma$ -Alkoxyestern mit einem asymmetrischen Zentrum in  $\gamma$ -Stellung ist im vergangenen Jahrzehnt ausführlich untersucht worden, z.B. für Alkyl- und Aryllithiumverbindungen,<sup>[5]</sup> Organocuprate,<sup>[6]</sup> Phosphor-<sup>[3, 7]</sup> und Schwefelylide,<sup>[7]</sup>  $\alpha$ -Metallonitroalkane,<sup>[8a]</sup>  $\alpha$ -Lithiosulfone<sup>[8b]</sup> und Lithiumdialkylamide.<sup>[9]</sup> In den meisten Fällen kann die Angriffsseite jedoch nicht genau vorhergesagt werden; sie hängt nicht nur vom Reagens,<sup>[5, 10, 11]</sup> sondern auch von der *E*- oder *Z*-Konfiguration an der Doppelbindung ab.<sup>[7, 11]</sup>

Wir berichten hier über die vorläufigen Ergebnisse unserer Untersuchungen zur Addition von Stannylmetallverbündungen, insbesondere dem Tri-*n*-butylstannyllithium **5a**, an die Ester (*Z*)- und (*E*)-**9**. Die entstandenen Enolate fingen wir mit Wasser ab, um unsere Ergebnisse mit den für Tri-*n*-butylzinnhydrid berichteten vergleichen zu können.<sup>[4]</sup>

Wir fanden, daß Tri-*n*-butylstannyllithium<sup>[12]</sup> gut mit den Methylestern (*Z*)- und (*E*)-**9a** zu den Produkten reagiert, die aus dem Angriff auf der *Si*-Seite resultieren (jeweils nach Hydrolyse) (Schema 3; Tabelle 1, Nr. 1 und 2). Die Reaktion



Schema 3. Addition von Stannyllithiumreagentien an **9**.

Tabelle 1. Addition von Stannyllithiumreagentien an **9**.

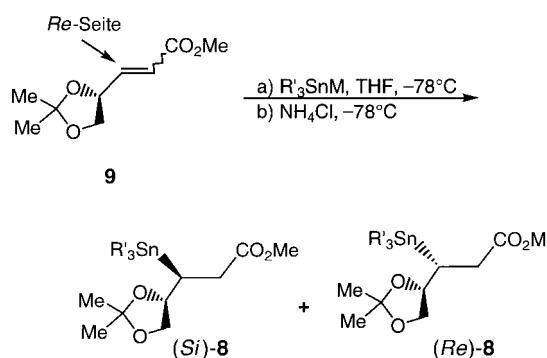
Nr.	<b>9</b>	R	R'	Ausb. an <b>8</b> [%]	<b>(Si)-8/(Re)-8</b>
1	( <i>Z</i> )- <b>9a</b>	Me	<i>n</i> Bu	58	100:0
2	( <i>E</i> )- <b>9a</b>	Me	<i>n</i> Bu	50	74:26
3	( <i>E</i> )- <b>9b</b>	<i>t</i> Bu	<i>n</i> Bu	64	58:42
4	( <i>Z</i> )- <b>9b</b>	<i>t</i> Bu	<i>n</i> Bu	64	100:0
5	( <i>Z</i> )- <b>9a</b>	Me	Me	74	100:0

ist für (*Z*)-**9a** (Nr. 1) vollkommen seitenselektiv, läuft aber für (*E*)-**9a** (Nr. 2) mit geringerer Diastereoselektivität ab. Eine noch geringere Diastereoselektivität wurde für den *tert*-Butylester (*E*)-**9b** (Nr. 3) festgestellt. Für das *Z*-Stereoisomer ist die Reaktion vollständig diastereoselektiv, unabhängig von der Art der Substituenten am Ester oder am Zinnreagens (Nr. 4 und 5).

Diese Ergebnisse sind erstaunlich, weil Stannyllithiumverbündungen und Alkyllithiumreagentien auf entgegengesetzten Seiten angreifen.<sup>[5]</sup> Darüber hinaus kann das gewünschte

Stereoisomer (*Re*)-**8** trotz der guten Ergebnisse nicht als einziges Stereoisomer bei dieser Reaktion erhalten werden. Eine Lösung wäre der Einsatz des enantiomeren Esters (*Z*)-**9a** gewesen, aber dieser ist nicht leicht zugänglich. Da die Selektivität zwischen Alkylolithiumverbindungen und den verwandten Cupraten unterschiedlich ist, entschlossen wir uns, die Reaktivität von Stannylcupraten zu untersuchen.

Die Stannylcupraten wurden glatt durch Transmetallierung von Zinnhydriden mit Alkylcupraten höherer Ordnung hergestellt.<sup>[13]</sup> Sie reagierten hauptsächlich auf der *Re*-Seite des  $\gamma$ -Alkoxyesters **9a**, d. h. auf der entgegengesetzten Seite wie die entsprechenden Lithiumverbindungen (Schema 4; Tabelle 2, Nr. 1 und 2). Es war wiederum kein Unterschied zwischen dem Trimethyl- und dem Tri-*n*-butylstannylderivat festzustellen (Tabelle 2, Nr. 3; vgl. Nr. 1), und für das *Z*-Stereoisomer wurde eine viel höhere Diastereoselektivität erhalten (Tabelle 2, Nr. 1; vgl. Nr. 2).



Schema 4. Addition von Stannylcuprat- und Stannylzinkatreagentien an **9**.

Tabelle 2. Addition von Stannylcuprat- und Stannylzinkatreagentien an **9**.

Nr.	<b>9a</b>	$R'_3SnM$	Ausb. an <b>8</b> [%]	( <i>Si</i> )- <b>8</b> / <i>(Re</i> )- <b>8</b>
1	<i>Z</i>	$nBu_3Sn(Bu)Cu(CN)Li_2$	37	10:90
2	<i>E</i>	$nBu_3Sn(Bu)Cu(CN)Li_2$	84	43:57
3	<i>Z</i>	$Me_3Sn(Bu)Cu(CN)Li_2$	71	11:89
4	<i>Z</i>	$nBu_3Sn(Et)_2ZnLi$	84	0:100
5	<i>E</i>	$nBu_3Sn(Et)_2ZnLi$	73	10:90
6	<i>Z</i>	$Me_3Sn(Et)_2ZnLi$	77	0:100

Obwohl die Diastereoselektivität für (*Re*)-**8** sehr gut war, war sie nicht so hoch wie bei der Synthese seines Stereoisomers (*Si*)-**8** aus dem gleichen Edukt und Stannyllithiumverbindungen. Da das Gegenion einen drastischen Einfluß auf den stereochemischen Verlauf dieser Reaktion hat, beschlossen wir, Lithium durch Zink zu ersetzen. Unseres Wissens sind Stannylzinkate unbekannt. Ihre Silylanaloga<sup>[14]</sup> jedoch werden aus Silyllithiumverbindungen und Diethylzink hergestellt und bieten Vorteile gegenüber den entsprechenden Silyllithium- und Silylcupratreagentien.

Wir stellten die Stannylzinkate nach einem Verfahren für die Synthese ihrer Silylanaloga<sup>[14]</sup> her und stellten fest, daß sie an den Ester (*Z*)-**9a** wie Stannylcupraten addieren, allerdings unter vollständiger Stereokontrolle zugunsten der *Re*-Addukte (*Re*)-**8** (Schema 4; Tabelle 2, Nr. 4). Ferner reagierten diese Verbindungen auch an der *Re*-Seite von (*E*)-**9a** und bewirkten eine ungewöhnlich hohe Stereokontrolle, wenn

auch nicht so hoch wie für (*Z*)-**9a** (Tabelle 2, Nr. 5; vgl. Tabelle 2, Nr. 2 und Tabelle 1, Nr. 2).

Wir haben gezeigt, daß die  $\beta$ -Stannylester (*Si*)-**8** und (*Re*)-**8** vollkommen stereoselektiv aus (Trialkylzinn)metallreagentien und dem  $\alpha,\beta$ -ungesättigten  $\gamma$ -Alkoxyester **9a** hergestellt werden können, wenn man das geeignete *Z*-Stereoisomer und Gegenion (Li bzw. LiZnEt<sub>2</sub>) wählt. Die Stannylmetallreagentien führen zu einer weitaus besseren Stereokontrolle als die radikalinduzierten Reaktionen mit Zinnhydrid.

Diese Ergebnisse könnte man durch ein geeignetes Modell wie das entartete Felkin-Anh-Modell ohne Chelatisierung oder das Cram-Modell mit Chelatisierung erklären. Wir sind jedoch der Meinung, daß dies nicht sinnvoll ist, weil es zur Zeit kein geeignetes, allgemein gültiges Modell gibt, mit dem man den stereochemischen Verlauf der Reaktion von  $\alpha,\beta$ -ungesättigten  $\gamma$ -Alkoxyestern mit einem asymmetrischen  $\gamma$ -Kohlenstoffatom vorhersagen kann.

Eine von den Reaktionsbedingungen, besonders vom Gegenion, abhängige Konfigurationsdichotomie wurde bereits bei Additionen an konjugierte Systeme beobachtet,<sup>[15]</sup> jedoch war diese nicht so ausgeprägt wie im hier vorgestellten Fall. Zur Zeit wird daran gearbeitet, die Gründe für ein solches Verhalten zu verstehen und die hier beschriebenen Reaktionen zu verallgemeinern.

### Experimentelles

Lithiumtri-*n*-butylstannyldiethylzinkat wurde durch tropfenweises Zugeben einer Lösung von Tributylstannyllithium in THF/Hexan zu einer Lösung von Diethylzink (1M in Hexanen) bei 0°C hergestellt. Die gelbe Lösung wurde vor Gebrauch weitere 0.4 h bei dieser Temperatur gerührt. Tributylstannyllithium wurde durch Addition von *n*-Butyllithium (1.6 M in Hexan) an Hexa-*n*-butyldistannan in wasserfreiem THF bei 0°C hergestellt.<sup>[12]</sup>

Eingegangen am 27. November 1998 [Z 12719]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1946–1948

**Stichwörter:** Asymmetrische Synthesen • Metallorganische Verbindungen • Nucleophile Additionen • Zinn

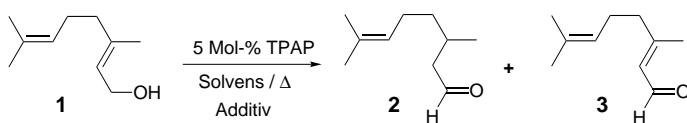
- [1] A. Krief, W. Dumont, L. Provins, *Synlett* **1995**, 121–122.
- [2] a) A. Krief, *Pestic. Sci.* **1994**, *41*, 237–257; b) A. Krief in *Stereocontrolled Organic Synthesis. A Chemistry for the 21st Century* (Hrsg.: B. M. Trost), IUPAC/Blackwell, **1994**, S. 337–397.
- [3] J. Mulzer, M. Kappert, *Angew. Chem.* **1983**, *95*, 60; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 23–33; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, *22*, 63–64.
- [4] W. Smadja, M. Zahouily, M. Malacria, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5511–5514.
- [5] a) T. Murai, T. Mori, S. Kato, *Synlett* **1998**, 619; b) J. Leonard, S. Mohialdin, D. Reed, G. Ryan, P. A. Swain, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 12843–12858; c) J. Leonard, *Contemp. Org. Synth.* **1994**, *1*, 387–415.
- [6] a) K. Nilsson, C. Ullenius, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 13173–13180; b) Y. Yamamoto, Y. Chouan, S. Nishii, T. Ibuka, H. Kitahara, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7652–7660; c) T. Ibuka, Y. Yamamoto, *Synlett* **1992**, 769–777.
- [7] a) A. Krief, W. Dumont, P. Lecomte, *Pol. J. Chem.* **1994**, *68*, 2505–2511; b) A. Krief, D. Surleraux, W. Dumont, P. Pasau, P. Lecomte, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1311–1318; c) A. Krief, W. Dumont, P. Pasau, P. Lecomte, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 3039–3052.
- [8] a) J. S. Costa, A. G. Dias, A. L. Anholeto, M. D. Monteiro, V. L. Patrocínio, P. R. R. Costa, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 4002–4006; b) T. Yechezkel, E. Ghera, N. G. Ramesh, A. Hassner, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, *7*, 2423–2436.

- [9] N. Asao, T. Shimada, T. Sudo, N. Tsukada, K. Yazawa, Y. S. Gyoung, T. Uyehara, Y. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 6274–6282.  
 [10] Alkyllithiumverbindungen reagieren an der *Re*-Seite von **9**, wohingegen Phenyllithium- und  $\alpha$ -Thioalkyllithiumverbindungen hauptsächlich an der *Si*-Seite angreifen.<sup>[5]</sup>  
 [11] Isopropylidendiphenylsulfuran reagiert an der *Re*-Seite von (*Z*)- und (*E*)-**9**, wohingegen Isopropylidetriphenylphosphoran an der *Re*-Seite von (*Z*)-**9** und an der *Si*-Seite von (*E*)-**9** angreift.<sup>[3, 7]</sup>  
 [12] a) W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 1481–1486; b) W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 4836–4838.  
 [13] B. H. Lipshutz, E. L. Ellsworth, S. H. Dimock, D. C. Reuter, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 2065–2068.  
 [14] a) B. L. MacLean, K. A. Hennigar, K. W. Kells, R. D. Singer, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 7313–7316; b) A. Vaughan, R. D. Singer, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 5683–5686; c) I. Fleming, D. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6929–6930; d) R. A. N. C. Crump, I. Fleming, C. J. Urch, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1994**, 701–706; e) W. Tückmantel, K. Oshima, H. Nozaki, *Chem. Ber.* **1986**, *119*, 1581–1593.  
 [15] a) G. Helmchen, G. Wegner, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6051–6054; b) M. Kanai, K. Tomioka, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 4273–4274.

Wasserstoffperoxid als stöchiometrischem Oxidationsmittel am interessantesten.<sup>[3]</sup> Beispielsweise haben wir die umweltfreundliche Oxidation von Alkoholen mit einem Kupfer( $\text{i}$ )-phenanthrolin-Komplex<sup>[4]</sup> sowie mit Tetrapropylammonium-perruthenat (TPAP)<sup>[5, 6]</sup> beschrieben.

Im Verlauf der Optimierung der TPAP-katalysierten aeroben Oxidation von Geraniol **1** zu Geranal **3** haben wir manchmal die Bildung geringer Mengen einer Verunreinigung (5–7 %) beobachtet, die als Citronellal **2** identifiziert wurde. Da in der Ausgangsverbindung kein Citronellol als Verunreinigung und potentielles Edukt nachweisbar war, mußten wir annehmen, daß **1** unter den aeroben Oxidationsbedingungen auf irgendeine Weise in **2** überführt worden war, und wir entschieden uns, die Entstehung von **2** näher zu untersuchen. Einige unserer Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. TPAP-katalysierte Isomerisierung von Geraniol.



Nr.	Solvans	4-Å-MS	Additiv	Umsatz [%] <sup>[a]</sup>	<b>2</b> : <b>3</b> <sup>[b]</sup>
1	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	ja	$\text{O}_2$	100	0:100 <sup>[c]</sup>
2	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	ja	–	62	47:53 <sup>[d]</sup>
3	$\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_5$	nein	–	100	42:58 <sup>[e]</sup>
4	$\text{FC}_6\text{H}_5$	nein	–	100	72:28 <sup>[e]</sup>
5	$\text{FC}_6\text{H}_5$	nein	iPrOH	72	56:44 <sup>[e]</sup>
6	$\text{FC}_6\text{H}_5$	nein	2-BuOH	70	73:27 <sup>[e]</sup>
7	$\text{FC}_6\text{H}_5$	nein	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{OH}$	100	100:0 <sup>[e]</sup>
8	$\text{FC}_6\text{H}_5$	nein	2-Undecanol	100	100:0 <sup>[e]</sup>

[a] Die Reaktionen wurden  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. [b]  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopisch ermittelt. [c] Die Reaktionsmischung wurde vor der Zugabe von TPAP mit  $\text{O}_2$  gesättigt. [d] Vor der Zugabe von TPAP wurde vorsichtig entgast. [e] Die Reaktion erfolgte unter Argon; vorsichtiges Entgasen ist nicht notwendig.

## Neuartige und effiziente Isomerisierung von Allylalkoholen, vermittelt durch einen Tetrapropylammoniumperruthenat-Katalysator\*\*

István E. Markó,\* Arnaud Gautier, Masao Tsukazaki, Antoni Llobet, Elena Plantalech-Mir, Christopher J. Urch und Stephen M. Brown

Professor Barry M. Trost gewidmet

Die Oxidation von Alkoholen zu Aldehyden und Ketonen ist eine häufig durchgeführte Reaktion in der Organischen Chemie.<sup>[1]</sup> Obwohl für diese Umwandlung in der Regel äquivalente Mengen an (oftmals schädlichen) Oxidationsmitteln verwendet werden, zeichnen sich allmählich Beispiele für effiziente und chemoselektive katalytische Oxidationen von Alkoholen ab.<sup>[2]</sup> Vom wirtschaftlichen und ökologischen Standpunkt aus sind katalytische Prozesse mit Sauerstoff oder

[\*] Prof. Dr. I. E. Markó, Dr. A. Gautier, Dr. M. Tsukazaki  
Université catholique de Louvain, Département de Chimie  
Laboratoire de Chimie Organique, Bâtiment Lavoisier  
Place Louis Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)  
Fax: (+32) 10-47-27-88  
E-mail: marko@chor.ucl.ac.be

Prof. Dr. A. Llobet, E. Plantalech-Mir  
Departament de Química, Universitat de Girona  
Campus de Montilivi, E-17071 Girona (Spanien)

Dr. C. J. Urch  
Zeneca Agrochemicals, Jealott's Hill Research Station  
Bracknell, Berkshire RG42 6ET (Großbritannien)

Dr. S. M. Brown  
Zeneca Process Technology Department, Huddersfield Works  
P.O. Box A38, Leeds Road, Huddersfield HD2 1FF (Großbritannien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von Zeneca Limited über den Zeneca Strategic Research Fund finanziell unterstützt. I.E.M. dankt Zeneca für ein Zeneca Fellowship (1994–1997). E.P. dankt CIRIT, Generalitat de Catalunya (Spanien), für ein Stipendium.

Während eine Sättigung der Reaktionsmischung mit  $\text{O}_2$  (oder Luft) vor der Zugabe des Ruthenium-Katalysators die Bildung von **2** vollständig unterdrückt (Nr. 1), führt vorsichtiges Entgasen zu deutlichen Ausbeuten an **2** (Nr. 2). Außerdem stellte sich heraus, daß in Abwesenheit von 4-Å-Molekularsieb ein verbesserter Umsatz von **1** zu **2** erzielt wurde, ohne daß sich das Verhältnis von **2** zu **3** änderte (Nr. 3). Besser als Toluol war Fluorbenzol geeignet: In diesem Solvens wurde **2** erstmals als Hauptprodukt erhalten (Nr. 4). Zur Unterdrückung der konkurrierenden Oxidation von **1** zu **3** haben wir den Einfluß von „sich opfernden“ Alkohol-Additiven untersucht. Während Alkohole mit niedrigem Molekulargewicht zu unvollständigen Umwandlungen und zu Mischungen aus **2** und **3** führten (Nr. 5 und 6), resultierte die stöchiometrische Zugabe von 1-Decanol oder 2-Undecanol glücklicherweise in der quantitativen und ausschließlichen Bildung von **2** (Nr. 7 und 8).

Diese neuartige Isomerisierung wurde dann mit einer Reihe verschieden substituierter Allylalkohole durchgeführt. Aus praktischen Gründen wurde vorzugsweise 2-Undecanol als Alkohol-Additiv eingesetzt. Einige wichtige Ergebnisse sind in Tabelle 2 gezeigt.