

238.0 Hz; Isomer c: $\delta = 121.1$ (P1), -62.1 (P2), 18.0 (P3), $^1J(\text{P1,P2}) = 242.0$, $^2J(\text{P1,P3}) = 64.1$, $^2J(\text{P2,P3}) = 230.0$ Hz; $^1\text{H-NMR}$ (Isomerenmischung, 200.1 MHz, C_6D_6 , 25°C): $\delta = 0.59$ – 1.29 (72 H, CH_3), 2.8 – 4.2 (br., 14 H, CH_2 , CH), 6.5 – 6.8 (m. 8 H, Ar-H).

Eingegangen am 25. Januar 2000 [Z14594]

- [1] a) O. Wagner, M. Ehle, M. Birkel, J. Hoffmann, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1991**, 124, 1207–1213; b) H. Memmersheimer, M. Regitz in *Advances in Carbene Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: U. H. Brinker), JAI, Greenwich, CT, **1994**, S. 185–213.
- [2] R. Armbrust, M. Sanchez, R. Réau, U. Bergsträsser, M. Regitz, G. Bertrand, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10785–10786.
- [3] Silylene: a) A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 806–807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 776–777; b) M. Weidenbruch, S. Osthoff, K. Peters, H. G. von Schnering, *Chem. Commun.* **1997**, 1433–1434; Germylene: c) A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 753–754; Stannylene: d) A. H. Cowley, S. W. Hall, C. M. Nunn, J. M. Power, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 874–875; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 838–839.
- [4] a) M. Regitz, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 791–794; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 725–728; b) W. A. Herrmann, C. Köcher, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 2256–2282; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 2162–2187; c) A. J. Arduengo III, *Acc. Chem. Res.* **1999**, 32, 913–921; d) D. Bourissou, O. Guerret, F. P. Gabbaï, G. Bertrand, *Chem. Rev.* **2000**, 100, 39–91.
- [5] a) V. Caliman, P. B. Hitchcock, J. F. Nixon, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1661–1662; b) F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, P. Hunnab, J. F. Nixon, L. Nyulászi, E. Niecke, V. Thelen, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1139–1142; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1083–1086; c) A. Elvers, F. W. Heinemann, B. Wrackmeyer, U. Zenneck, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 3143–3153.
- [6] a) R. Streubel, L. Ernst, J. Jeske, P. G. Jones, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2113–2114; b) H. Pucknat, J. Grobe, D. Le Van, B. Broschke, M. Hegemann, B. Krebs, M. Läge, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 208–213; c) J. Grobe, D. Le Van, T. Pohlmeier, B. Krebs, M. Läge, E. Dobbelt, L. Weber, *Organometallics* **1998**, 17, 3383–3386.
- [7] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, R. Boese, D. Bläser, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1931–1935.
- [8] a) Röntgenstrukturanalyse von **5** ($\text{C}_{32}\text{H}_{53}\text{N}_2\text{P}_3$): $M_r = 558.67$, roter Kristall, Kristallabmessungen $0.30 \times 0.30 \times 0.10$ mm, $a = 9.450(1)$, $b = 24.111(1)$, $c = 14.570(1)$ Å, $\beta = 97.97(1)^\circ$, $V = 3287.7(4)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.129$ g cm⁻³, $\mu = 2.03$ cm⁻¹, empirische Absorptionskorrektur mit SORTAV ($0.942 \leq T \leq 0.980$), $Z = 4$, monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$ (Nr. 14), $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 198$ K, ω - und φ -Scans, 13 894 gemessene Reflexe ($\pm h$, $\pm k$, $\pm l$), $[(\sin\theta)/\lambda] = 0.65$ Å⁻¹, 7512 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.060$) und 5241 beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], 349 verfeinerte Parameter, $R = 0.055$, $wR^2 = 0.133$, max./min. Restelektronendichte $0.35/-0.34$ e Å⁻³, die Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und als reitende Atome verfeinert.^[14] b) Röntgenstrukturanalyse von **6** ($\text{C}_{55}\text{H}_{94}\text{N}_7\text{P}_3$): $M_r = 946.28$, gelber Kristall, Kristallabmessungen $0.25 \times 0.20 \times 0.10$ mm, $a = 10.995(2)$, $b = 15.658(3)$, $c = 17.031(3)$ Å, $\alpha = 80.33(3)^\circ$, $\beta = 88.60(3)^\circ$, $\gamma = 82.72(3)^\circ$, $V = 2867.1(9)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.096$ g cm⁻³, $\mu = 12.46$ cm⁻¹, empirische Absorptionskorrektur durch ψ -Scan-Daten ($0.746 \leq T \leq 0.886$), $Z = 2$, triklin, Raumgruppe $P1\bar{bar}$ (Nr. 2), $\lambda = 1.54178$ Å, $T = 223$ K, $\omega/2\theta$ -Scans, 12 328 gemessene Reflexe ($+h$, $\pm k$, $\pm l$), $[(\sin\theta)/\lambda] = 0.62$ Å⁻¹, 11 688 unabhängige ($R_{\text{int}} = 0.016$) und 9440 beobachtete Reflexe [$I \geq 2\sigma(I)$], 660 verfeinerte Parameter, $R = 0.053$, $wR^2 = 0.167$, max./min. Restelektronendichte $0.43/-0.167$ e Å⁻³, Fehlordnung der *tert*-Butylgruppen an C12 und C17 mit Splitlagen und geometrischen Constraints beschrieben, die Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet und als reitende Atome verfeinert.^[14]
- [9] a) D. Bourissou, Y. Canac, M. I. Collado, A. Baceiredo, G. Bertrand, *Chem. Commun.* **1997**, 2399–2400; b) E. Niecke, R. Streubel, M. Nieger, D. Stalke, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1708–1710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1673–1674.
- [10] M. Julino, M. Slany, U. Bergsträsser, F. Merçier, F. Mathey, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 991–997.

- [11] a) J. Grobe, D. Le Van, B. Broschke, M. Hegemann, B. Lüth, G. Becker, M. Böhlinger, E.-U. Würthwein, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 529, 177–187; b) P. Binger, S. Stutzmann, J. Bruckmann, C. Krüger, J. Grobe, D. Le Van, T. Pohlmeier, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 2071–2074.
- [12] F. E. Hahn, L. Wittenbecher, D. Le Van, R. Fröhlich, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 551–554; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2000**, 39, 541–544.
- [13] a) G. Becker, H. Schmidt, G. Uhl, W. Uhl, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 249–253; b) J. Grobe, D. Le Van, B. Lüth, M. Hegemann, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 2317–2320.
- [14] Die Datensätze wurden auf Enraf-Nonius-CAD4- oder Nonius-KappaCCD-Diffraktometern gemessen, als Röntgenquelle wurde beim letzteren ein Drehanodengenerator Nonius FR591 verwendet. Folgende Programme wurden benutzt: zur Datensammlung EXPRESS (Nonius B.V., 1994) und COLLECT (Nonius B.V., 1998), zur Datenreduktion MolEN (K. Fair, Enraf-Nonius B.V., 1990) und Denzo-SMN (Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, 276, 307–326), zur Absorptionskorrektur für die CCD-Daten SORTAV (R. H. Blessing, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1995**, 51, 33–37; R. H. Blessing, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 421–426), zur Strukturlösung SHELXS-97 (G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–473) und zur Strukturverfeinerung SHELXL-97 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1997**). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-139113 (5) und -139114 (6) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Hoch diastereoselektive Synthese mono- und bicyclischer sekundärer Diorganozink-reagentien mit definierter Konfiguration**

Andreas Boudier, Eike Hupe und Paul Knochel*

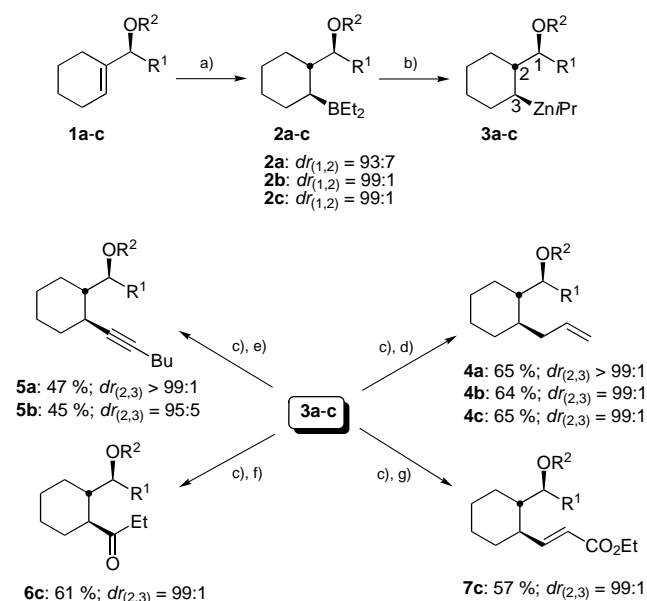
Professor Bernd Giese zum 60. Geburtstag gewidmet

Die stereoselektive Knüpfung von C-C-Bindungen ist eine große Herausforderung in der organischen Synthese. Zu diesem Zweck werden C(sp³)-hybridisierte Organometallreagentien mit definierter Konfiguration benötigt. Organolithiumreagentien sind nur in einigen fixierten cyclischen Systemen oder in Anwesenheit eines chelatisierenden Heteroatoms in α -Position konfiguratativ stabil.^[1, 2] Trotz bemerkenswerter Fortschritte auf diesem Gebiet^[3, 4] wäre ein genereller Zugang zu chiralen Organometallreagentien wünschenswert. Vor kurzem konnten wir zeigen, dass sekundäre cyclische und offenkettige Diorganozinkreagentien mit zwei benachbarten chiralen Zentren hoch diastereoselektiv hergestellt werden können und auch in Abwesenheit einer chelatisierenden Gruppe konfiguratativ stabil sind.^[5–7]

[*] Prof. Dr. P. Knochel, Dipl.-Chem. A. Boudier, Dipl.-Chem. E. Hupe
Department Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität
Butenandtstraße 5–13 (Haus F), 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-7680
E-mail: Paul.Knochel@cup.uni-muenchen.de

[**] Wir danken der DFG (SFB 260, Leibniz-Program) für die großzügige Unterstützung und dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Kekulé-Stipendium für E.H. Den Firmen BASF, Degussa-Hüls und Chemetall danken wir für Chemikalienspenden.

Wir möchten nun eine Erweiterung dieses Konzepts auf die Synthese von Stereotriaden vorstellen. Dies sollte durch eine Eintopfsequenz aus Substrat-gesteuerter Hydroborierung und nachfolgendem Bor-Zink-Austausch^[8] realisiert werden. Zuerst untersuchten wir die diastereoselektive Hydroborierung von Allylethern^[9] des Typs **1**, da die entsprechenden Alkohole in optisch reiner Form erhalten werden können.^[10] So lieferte die Hydroborierung von **1a** ($R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{CH}_2\text{Ph}$) mit Et_2BH in Me_2S ^[11] das entsprechende Organoboran **2a** mit einer Diastereoselektivität von 93:7 (Schema 1). Die Selektivität konnte durch Verwendung der Ethoxymethyl-Schutzgruppe (**2b**, $R^2 = \text{EOM}$) auf 99:1 verbessert werden. In Anwesenheit dieser Acetal-Schutzgruppe konnte ebenfalls eine Beschleunigung des Bor-Zink-Austauschs zu den Zinkreagentien **3** beobachtet werden.



Schema 1. Diastereoselektive Hydroborierung von **1a–c**, Bor-Zink-Austausch und Reaktion mit Elektrophilen. Für **1–7**: **a**: $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Bn}$; **b**: $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{CH}_2\text{OEt}$; **c**: $R^1 = t\text{Bu}$, $R^2 = \text{CH}_2\text{OEt}$. Reaktionsbedingungen: a) Et_2BH (3 Äquiv.) in Me_2S , 50°C , 16 h; b) $i\text{Pr}_2\text{Zn}$ (3 Äquiv.), 25°C , 5 h; c) $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ (1 Äquiv.), -78°C , 30 min; d) Allylbromid (3 Äquiv.), $-78 \rightarrow 25^\circ\text{C}$, 12 h; e) 1-Brom-1-hexin (5 Äquiv.), -55°C , 2 d; f) EtC(O)Cl (3 Äquiv.), $-78 \rightarrow 25^\circ\text{C}$, 12 h; g) Ethylpropiolat (3 Äquiv.), $-78 \rightarrow 25^\circ\text{C}$, 12 h.

Nach Transmetallierung mit $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ ^[12] konnten unter milden Bedingungen mit zahlreichen Elektrophilen wie Allylbromid, 1-Brom-1-hexin,^[13] Propionylchlorid und Ethylpropiolat neue C-C-Bindungen unter Bildung der Produkte **4–7** geknüpft werden (Tabelle 1, Nr. 1–7).^[14] Diese Eintopfsequenz verläuft mit guten Gesamtausbeuten (45–73 %, bezogen auf den eingesetzten Allylether) und ausgezeichneten Diastereoselektivitäten ($dr_{(2,3)} = 95:5$ bis $99:1$ und $dr_{(1,2)} = 99:1$ mit $R^2 = \text{EOM}$). Diese Sequenz erlaubt somit den hoch diastereoselektiven Aufbau einer Stereotriade verbunden mit der Knüpfung einer neuen C-C-Bindung (Schema 1 und Tabelle 1).

Bei der Anwendung dieser Methode auf die entsprechenden Cyclopentene vom Typ **8** wurde ebenfalls eine starke Abhängigkeit der Diastereoselektivität des Hydroborierungs-

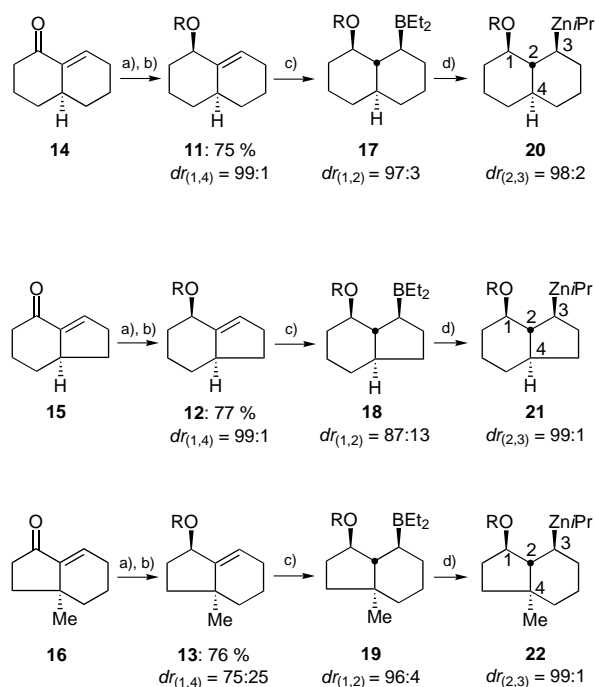
Tabelle 1. Cu^{I} -vermittelte Reaktionen monocyclischer sekundärer Diorganozinkreagentien mit Elektrophilen.

Nr.	Alken ^[a]	EX ^[b]	Produkt ^[a]	$dr_{(1,2)}$ ^[c]	$dr_{(2,3)}$ ^[c]	Ausb. [%] ^[d]
1		A		93:7	> 99:1	65
2		B		93:7	> 99:1	47
3		A		99:1	99:1	64
4		B		99:1	95:5	45
5		A		99:1	99:1	65
6		C		99:1	99:1	61
7		D		99:1	99:1	57
8		A		92:8	99:1	73
9		C		94:6	95:5	54
10		A		88:12	99:1	71
11		A		60:30	99:1	67
12		A		87:13	99:1	73
13		A		73:27	90:10	61
14		A		50:50	78:22	59
15		A		99:1	99:1	62

[a] Bn = Benzyl, EOM = Ethoxymethyl, TIPS = Triisopropyl. [b] A = Allylbromid, B = 1-Brom-hex-1-in, C = Propionylchlorid, D = Ethylpropiolat. [c] Das Diastereomerenverhältnis (dr) wurde durch GC- und NMR-Analysen der Rohprodukte bestimmt. [d] Ausbeute bezogen auf eingesetztes Alken.

schrittes von der gewählten Schutzgruppe festgestellt (Tabelle 1, Nr. 8–15).^[15] Hervorragende Diastereoselektivitäten wurden mit $R^2 = \text{Bn}$ und Me ($dr_{(1,2)}$ bis zu 99:1) erhalten. Dagegen wurde für EOM und TIPS als Schutzgruppe eine drastische Verschlechterung der Selektivität beobachtet ($R^2 = \text{TIPS}$, $R^1 = \text{Ph}$: $dr_{(1,2)} = 60:40$; $R^2 = \text{EOM}$, $R^1 = \text{Ph}$: $dr_{(1,2)} = 88:12$). Bei Anwendung der in Schema 1 beschriebenen Sequenz wurden die Produkte **9a–g** mit befriedigenden Gesamtausbeuten erhalten. Das Trichlormethylderivat **8g** ($R^2 = \text{Me}$, $R^1 = \text{CCl}_3$) führte stereoselektiv zum allylierten Produkt **10** (Tabelle 1, Nr. 15).

Durch diese Ergebnisse ermutigt, untersuchten wir die Hydroborierung der bicyclischen, EOM-geschützten Alkohole **11–13** (Schema 2). Diese Verbindungen wurden durch Reduktion der entsprechenden Enone **14**, **15**^[16] und **16**^[17] mit $\text{NaBH}_4/\text{CeCl}_3$ (1 Äquiv., MeOH , 25°C , 30 min)^[18] und nachfolgende Umsetzung mit EtOCH_2Cl (Hünig-Base, CH_2Cl_2 , 25°C , 16 h) erhalten.^[19]



Schema 2. Stereoselektive Synthese bicyclischer sekundärer Diorganozinkreagentien und ihre Reaktionen mit Elektrophilen. $R = \text{CH}_2\text{OEt}$; Reaktionsbedingungen: a) NaBH_4 (1 Äquiv.), $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (0.4 M in MeOH , 1 Äquiv.) 25°C , 30 min; b) EtOCH_2Cl (1.5 Äquiv.), Hünig-Base (2 Äquiv.), CH_2Cl_2 , 25°C , 16 h; c) Et_2BH (3 Äquiv.), $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Me}_2\text{S}$ (4:1), 25°C , 48 h; d) $i\text{Pr}_2\text{Zn}$ (3 Äquiv.), 25°C , 5 h.

Während bei den Enonen **14** und **15** die Reduktion hoch diastereoselektiv zu den entsprechenden Allylalkoholen verlief, erhielt man für die Reduktion von **16** eine 3:1-Mischung trennbarer Diastereomere. Unter unseren Standardbedingungen (Et_2BH in Me_2S , 50°C , 16 h) erhielten wir für die Hydroborierung von **11** nach oxidativer Aufarbeitung ($\text{NaOH}/\text{H}_2\text{O}_2$) eine 3:1-Mischung diastereomerer Alkohole. Erfreulicherweise konnte durch Verwendung von CH_2Cl_2 als Cosolvens ($\text{Me}_2\text{S}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 1:4, Et_2BH , 25°C , 48 h) die Diastereoselektivität der Hydroborierung zum Organoboranol **17**

deutlich gesteigert werden ($dr_{(1,2)} = 97:3$). Mit den hierfür optimierten Reaktionsbedingungen wurden auch die Allyl-ether **12** und **13** in die entsprechenden Organoborane **18** ($dr_{(1,2)} = 87:13$) und **19** ($dr_{(1,2)} = 94:6$) umgewandelt. Durch Bor-Zink-Austausch mit $i\text{Pr}_2\text{Zn}$ (3 Äquiv., 25°C , 5 h) konnten **17–19** in die entsprechenden sekundären Diorganozinkreagentien **20–22** überführt werden (Schema 2), welche nach Transmetallierung mit $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ unter vollständiger Retention der Konfiguration ($dr_{(2,3)} \geq 96:4$) mit einer Vielzahl von Elektrophilen umgesetzt wurden. Dadurch konnten bicyclische Produkte des Typ **23–25** mit befriedigenden Gesamtausbeuten und guten bis hervorragenden Stereoselektivitäten erhalten werden (Tabelle 2).

Experimentelles

Synthese von 7c: In einen ausgeheizten 25-mL-Kolben mit Magnetstäbchen, Argon-Einlass und Septum wurde der Allylether **1c** (226 mg, 1 mmol) gegeben. Et_2BH (0.4 mL, 7.3 M in Me_2S , 3 Äquiv.) wurde zugegeben und die resultierende Mischung 16 h bei 50°C gerührt. Die Mischung wurde eingeeengt (0.1 Torr, 25°C , 2 h), dann wurde $i\text{Pr}_2\text{Zn}$ (0.6 mL, 5 M in Et_2O , 3 Äquiv.) zugegeben und 5 h bei 25°C gerührt. Durch GC-Analyse eines oxidierten Aliquots (3 M $\text{NaOH}/30\text{-proz. H}_2\text{O}_2$) konnte ein Bor-Zink-Umsatz $> 85\%$ ermittelt werden. Die Mischung wurde eingeeengt (0.1 Torr, 25°C , 0.5 h) und der grau-schwarze Rückstand in THF (4 mL) aufgenommen und auf -78°C gekühlt. Eine frisch hergestellte Lösung von $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ (1.5 mL, 1 M in THF, 1.5 Äquiv.) wurde innerhalb von 20 min zugegeben. Die Mischung wurde 30 min bei -78°C gerührt. Dann wurde Ethylpropiolat (294 mg, 3 mmol, 3 Äquiv.) in THF (2 mL) langsam zugegeben (30 min). Nach 1 h bei -78°C wurde auf RT erwärmt. Standard-Aufarbeitung und Säulenchromatographie (SiO_2 , Hexan/ Et_2O 19:1 \rightarrow 9:1) lieferten **7c** (186 mg, 57%) als farbloses Öl.

Synthese von 23a: In einen ausgeheizten 25-mL-Kolben mit Magnetstäbchen, Argon-Einlass und Septum wurde der Allylether **11** (210 mg, 1 mmol) in CH_2Cl_2 (2 mL) gegeben. Et_2BH (0.4 mL, 7.3 M in Me_2S , 3 Äquiv.) wurde zugegeben und die resultierende Mischung 48 h bei 25°C gerührt. Die Mischung wurde eingeeengt (0.1 Torr, 25°C , 2 h), dann wurde $i\text{Pr}_2\text{Zn}$ (0.6 mL, 5 M in Et_2O , 3 Äquiv.) zugegeben und 5 h bei 25°C gerührt. Durch GC-Analyse eines oxidierten Aliquots (3 M $\text{NaOH}/30\text{-proz. H}_2\text{O}_2$) konnte ein Bor-Zink-Umsatz $> 80\%$ ermittelt werden. Die Mischung wurde eingeeengt (0.1 Torr, 25°C , 0.5 h), der grau-schwarze Rückstand in THF (2.5 mL) aufgenommen und auf -78°C gekühlt. Eine frisch hergestellte Lösung von $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ (0.7 mL, 1 M in THF, 0.7 Äquiv.) wurde innerhalb von 20 min zugegeben. Die Mischung wurde 30 min bei -78°C gerührt. Dann wurde Allylbromid (363 mg, 3 mmol, 3 Äquiv.) in THF (2 mL) langsam zugegeben (30 min). Nach 1 h bei -78°C wurde auf RT erwärmt. Standard-Aufarbeitung und Säulenchromatographie (SiO_2 , Hexan/ Et_2O 49:1) lieferten **23a** (164 mg, 65%) als farbloses Öl.

Eingegangen am 26. Januar 2000 [Z14599]

- [1] J. Corey, B. De, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2735–2736.
- [2] a) W. C. Still, C. Sreekumar, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 1201–1202; b) J. M. Chong, E. K. Mar, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 7709–7716; c) W. H. Pearson, A. C. Lindbeck, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8546–8548; d) H. J. Reich, M. A. Medina, M. D. Bowe, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 11003–11004; e) O. Zschage, D. Hoppe, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5657–5666.
- [3] D. Hoppe, T. Hense, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2376–2410; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2282–2316.
- [4] a) S. T. Kerrick, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9708–9710; b) A. Basu, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1575–1576; c) D. J. Pippel, G. A. Weisenburger, S. R. Wilson, P. Beak, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2600–2602; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2522–2524.
- [5] L. Micouin, M. Oestreich, P. Knochel, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 274–276; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 245–246.

Tabelle 2. Cu^I-vermittelte Reaktionen bicyclischer sekundärer Diorganozinkreagentien mit Elektrophilen.

Nr.	Alken	EX ^[a]	Produkt	<i>dr</i> _(1,2) ^[b]	<i>dr</i> _(2,3) ^[b]	Ausb. [%] ^[c]
1		A		97:3	> 98:2	65
2		B		97:3	> 99: < 1	42
3		C		97:3	94:6	59
4		A		87:13	99:1	65
5		B		87:13	> 99: < 1	43
6		C		87:13	96:4	62
7		A		96:4	98:2	59
8		B		96:4	> 99: < 1	41
9		C		96:4	94:6	61

[a] A = Allylbromid, B = Bromtrimethylsilylacetylen, C = Propionylchlorid. [b] Das Diastereomerenverhältnis (*dr*) wurde durch GC- und NMR-Analysen der Rohprodukte bestimmt. [c] Ausbeute bezogen auf eingesetztes Alken.

- [6] C. Darcel, F. Flachsmann, P. Knochel, *Chem. Commun.* **1998**, 205–206.
 [7] a) A. Boudier, F. Flachsmann, P. Knochel, *Synlett* **1998**, 1438–1440; b) A. Boudier, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1999**, 40, 687–690.
 [8] a) F. Langer, L. Schwink, A. Devasagayaraj, P.-Y. Chavant, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8229–8243; b) L. Micouin, P. Knochel, *Synlett* **1997**, 327–328.
 [9] a) D. A. Evans, J. Bartoli, T. Godel, *Tetrahedron Lett.* **1982**, 23, 4577–4580; b) D. H. Birtwistle, J. M. Brown, M. W. Foxton, *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 4367–4370; c) G. Schmid, T. Fukuyama, K. Akasaka, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 259–260; d) W. C. Still, J. C. Barrish, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 2487–2489; e) S. S. Bhagwat, P. R. Hamann, W. C. Still, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 1955–1958.
 [10] I. Klement, P. Knochel, *Synlett* **1996**, 1004–1006.
 [11] Et₂BH wird durch Mischen von BH₃·Me₂S (1 Äquiv.) mit Et₃B (2 Äquiv., RT, 4 d) erhalten; siehe auch Lit. [8].
 [12] P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2390–2392.
 [13] M. C. P. Yeh, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 4799–4802.
 [14] Zur radikalischen C-C-Bindungsbildung über Organoborane siehe: C. Ollivier, P. Renaud, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1468–1473.
 [15] 2D-COSY- und NOESY-NMR-Experimente wurden zur Bestimmung der relativen Konfiguration von **1**, **8** und **11–13** durchgeführt. Die monocyclischen geschützten Allylalkohole **1** und **8** wurden hierzu zuerst in bicyclische Acetale umgewandelt (Hydroborierung, Oxidation, *p*-Toluolsulfonsäure-katalysierte Acetalisierung).
 [16] S. A. Bal, A. Marfat, P. Helquist, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 5045–5050.
 [17] T. Hiyama, M. Shinoda, H. Saimoto, H. Nozaki, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, 54, 2747–2758.
 [18] J.-L. Luche, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2226–2227.
 [19] D. Askin, R. P. Volante, R. A. Reamer, K. M. Ryan, I. Shinkai, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 277–280.

Design eines heterogenen Katalysators für die Herstellung von Adipinsäure durch aerobe Oxidation von Cyclohexan**

Markus Dugal, Gopinathan Sankar, Robert Raja und John Meurig Thomas*

Professor Helmut Knözinger zum 65. Geburtstag gewidmet

Adipinsäure ist ein wichtiger Baustein für eine Reihe kommerziell nutzbarer Produkte wie Polyamide (Nylon 6.6) und Urethane.^[1] Zurzeit wird sie hauptsächlich in einem zweistufigen Prozess produziert, der auf der Salpetersäure-Oxidation von Cyclohexanon und Cyclohexanol beruht. Letztere werden dabei unter Verwendung homogener (Co-

[*] Prof. Dr. Sir J. M. Thomas, Dr. M. Dugal, Dr. G. Sankar, Dr. R. Raja
 The Royal Institution of Great Britain
 Davy Faraday Research Laboratories
 21 Albemarle Street, London W1X4BS (Großbritannien)
 Fax: (+44) 171-629-3569
 E-mail: jmt@ri.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde durch Fördermittel des EPSRC an JMT unterstützt. Wir danken dem CLRC für die Synchrotron-Messzeit und die Erlaubnis zur Nutzung anderer Einrichtungen des Daresbury Laboratory.