

- [10] Detaillierte Beschreibung: D. Bravo-Zhivotovskii, M. Yuzefovich, M. Bendikov, K. Klinkhamer, Y. Apeloig, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1169; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1100.
- [11] Zur Herstellung einfacher Silyllithiumverbindungen durch Quecksilber-Lithium-Austausch siehe: a) A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kubuto, H. Sakurai, *Organometallics* **1995**, *14*, 2630; b) A. Sekiguchi, M. Nanjo, C. Kubuto, H. Sakurai, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 113.
- [12] Kristallstrukturbestimmungen: **1** ( $C_{15}H_{45}LiSi_7 \cdot 3C_4H_8O$ ): Kristallabmessungen  $0.28 \times 0.19 \times 0.16$  mm, Nicolet-R3-Diffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $T=180$  K. Kubisch, Raumgruppe  $P\bar{a}\bar{3}$  (Nr. 205),  $a=b=c=20.372(3)$  Å,  $V=8455(5)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=8$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.014$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu=0.248$  mm<sup>-1</sup>, Datensammlung von 5615 Intensitäten ( $2\Theta_{\max}=45.0^\circ$ ), 1574 unabhängig ( $R_{\text{merg}}=0.066$ ), 1146 beobachtet [ $F_o \geq 4\sigma(F)$ ], Strukturlösung mit statistischen Methoden (Siemens-SHELXS) und Verfeinerung gegen  $F^2$  (Siemens-SHELXTL 5.03) (117 Parameter). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und nach dem Reitermodell unter Verwendung gleicher isotroper Verschiebungsparameter (ADPs) für alle Methylsubstituenten und die Methylengruppen der THF-Liganden verfeinert.  $R1=0.0461$ ,  $wR2=0.1379$  (alle Daten),  $w^{-1}=\sigma^2(F_o^2)+(0.1P)^2$ , mit  $P=[(\max F_o^2)+(2F_c^2)]/3$ , GOF( $F^2$ )=0.94, max. Restelektronendichte 0.245 e Å<sup>-3</sup>. Sowohl das Anion als auch das koordinierte Lithiumkation weisen kristallographische  $C_3$ -Symmetrie auf. **2** ( $C_{30}H_{90}Li_2Si_{14}$ ): Kristallabmessungen  $0.65 \times 0.53 \times 0.48$  mm, Nicolet-R3-Diffraktometer, Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung,  $T=125$  K. Hexagonal, Raumgruppe  $R\bar{3}$  (Nr. 148),  $a=b=18.338(4)$ ,  $c=14.173(3)$  Å,  $V=4127(1)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=3$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.036$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu=0.345$  mm<sup>-1</sup>, Datensammlung von 6629 Intensitäten ( $2\Theta_{\max}=60.0^\circ$ ), 2659 unabhängig ( $R_{\text{merg}}=0.0463$ ), 2337 beobachtet [ $F_o \geq 4\sigma(F)$ ], Strukturlösung mit statistischen Methoden (Siemens-SHELXS) und Verfeinerung gegen  $F^2$  (Siemens-SHELXTL 5.03) (76 Parameter). Die Positionen der Wasserstoffatome wurden berechnet und nach dem Reitermodell unter Verwendung gleicher isotroper Verschiebungsparameter (ADPs) verfeinert.  $R1=0.0348$ ,  $wR2=0.0983$  (alle Daten),  $w^{-1}=\sigma^2(F_o^2)+(0.05P)^2+3.9P$ , mit  $P=[(\max F_o^2)+(2F_c^2)]/3$ , GOF( $F^2$ )=1.041, max. Restelektronendichte 1.2 e Å<sup>-3</sup>. Die Anionen weisen kristallographische  $C_3$ -Symmetrie auf und sind paarweise durch zwei Lithiumatome verbrückt, sodass Dimere entstehen. Die beiden Kationen besetzen sechs, gleichmäßig um die  $C_3$ -Achse verteilte Hauptpositionen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-408588 (**1**) und -408587 (**2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] A. W. Bosman, H. M. Janssen, E. W. Meijer, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 1665.
- [14] a) Alle Rechnungen wurden unter Verwendung des Programm pakets Gaussian 94 ausgeführt. Gaussian 94 (Revision B.1-E.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Ciosowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**; b) R. G. Parr, W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, Oxford University Press, New York, **1989**; c) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; d) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; e) W. Koch, M. C. Holthausen, *A Chemist's Guide to Density Functional Theory*, Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [15] Es existieren weitere, jedoch energiereichere Konformere.
- [16] Für **3** wurde sogar eine kürzere Si-Li-Bindung von 2.644 Å (Mittelwert aus 2.614 und 2.673 Å für zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der Elementarzelle) angegeben.<sup>[6b]</sup>
- [17] Die Li-O-Bindung in **1** (1.976 Å) ist geringfügig länger als die in **3** (1.945 Å (Mittelwert)).
- [18] In beiden Dimeren **2** und **4** bilden die zentralen Si-Atome und die beiden Li-Atome einen planaren Vierring. In **2** ist der Li-Li-Abstand mit 2.641 Å um 0.12 Å kürzer als der in **4**. Das formal negativ geladene Atom Si1 ist in **2** stärker pyramidalisiert als in **4** ( $Si_2-Si_1-Si'$  102.6° in **2** und 107.5° in **4**). Der kurze Li···C4''-Abstand von 2.70 Å in **2** ist vermutlich auf agostische Li···CH-Wechselwirkungen zurückzuführen. Diese sind in **4** stärker ausgeprägt ( $r(Li \cdots C)=2.49$  Å).<sup>[8]</sup>
- [19] Bei Alkyllithiumverbindungen beträgt dieser Faktor 1.4: P. von R. Schleyer, J. Chandrasekhar, A. J. Kos, T. Clark, G. W. Spitznagel, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 882.
- [20] Vollständige Geometrieeoptimierungen der Strukturen  $[(H_3SiH_2Si)_3SiLi_2]$  und  $[(H_3Si)_3SiLi_2]$  führen zu Umlagerungen (z.B. zur Wanderrung der Wasserstoffatome zum Siliciumatom); daher konnten nur teilweise optimierte Strukturen mit eingeschränkter Geometrie untersucht werden, weshalb ein rechnerischer Vergleich dieser Modell-dimere mit den entsprechenden komplexierten Lithiumsilaniden **8b** und **9b**, entsprechend dem Vergleich von **1–4** in Schema 2, nicht möglich war.
- [21] a) Ein weiteres Beispiel ist die Verlängerung der Si-Li-Bindung in **3**<sup>[6b,c, 16]</sup> und **4**<sup>[8, 21b]</sup> um ca. 0.03 bis 0.10 Å als Funktion der Kristallpackung. b) K. W. Klinkhamer, Universität Stuttgart, persönliche Mitteilung.
- [22] Der Si1···Si1\*-Abstand in **2** ist mit 4.766 Å größer als der in **4** (4.40 Å), was ebenfalls auf eine sterische Abstoßung zwischen den beiden  $(Me_3SiMe_2Si)_3Si$ -Fragmenten schließen lässt.<sup>[18]</sup>
- [23] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry—Principles of Structure and Reactivity*, 4. Aufl., HarperCollins, New York, **1993**, S. 292.
- [24] a) NBO 4.0, E. D. Glendening, J. K. Badenhoop, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold, Theoretical Chemistry Institute, University of Wisconsin, Madison, WI, **1996**; b) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899; c) E. D. Glendening, F. Weinhold, *J. Comput. Chem.* **1998**, *19*, 593.

## Formale enantioselektive Michael-Addition mit Umpolung der Reaktivität\*\*

Eike Hupe und Paul Knochel\*

Professor Dieter Seebach gewidmet

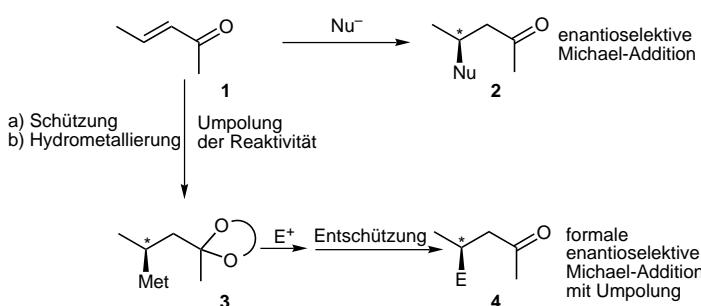
Die 1,4-Addition von Nucleophilen an ungesättigte Carbonylverbindungen ist eine wichtige Reaktion,<sup>[1]</sup> deren enantioselektive Variante gerade innerhalb der letzten Jahre viel Aufmerksamkeit erhalten hat.<sup>[2]</sup> Viele generelle Methoden wie z.B. kupferkatalysierte Additionen von Organolithium-

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

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der DFG (Leibniz-Programm) und vom Fonds der Chemischen Industrie (Kekulé-Stipendium für E.H.) gefördert. Wir danken D. Renard für erste Versuche sowie der BASF AG, der Degussa-Hüls AG und der Chemetall GmbH für Chemikalienspenden.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

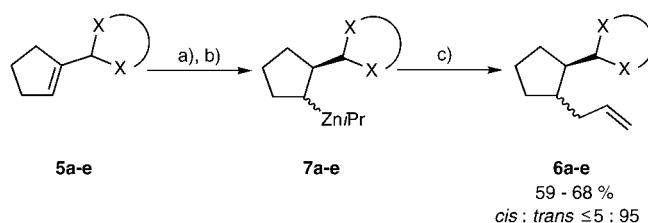
und Organomagnesiumverbindungen<sup>[3]</sup> oder auch die Addition von Diorganozinkverbindungen<sup>[4]</sup> sind ausführlich beschrieben worden. Ein aktuelles Beispiel ist die rhodiumkatalysierte Addition von Boronsäuren.<sup>[5]</sup> Obwohl in vielen Fällen befriedigende Resultate erzielt wurden, können bestimmte Klassen von metallorganischen Verbindungen, z.B. Alkinyl-,<sup>[6]</sup> Allyl- und Allenyl-Organometallreagentien, immer noch nicht enantioselektiv addiert werden. Hier möchten wir nun einen neuen präparativen Zugang zu 1,4-Additionen mit einer Umpolung<sup>[7]</sup> der klassischen Michael-Acceptor-Reaktivität präsentieren. Die übliche Reaktivität eines Enons **1** ( $\alpha^3$ -Reaktivität)<sup>[7]</sup> bedingt eine Reaktion mit einem Nucleophil ( $\text{Nu}^-$ ), und es entstehen Produkte des Typs **2** (Schema 1).



Schema 1. Formale Michael-Addition unter Umpolung der Reaktivität. Met = Metall.

Mit der hier präsentierten Sequenz aus Schützung einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylgruppe und Hydrometallierung wird dagegen ein chirales Organometallreagens des Typs **3** erhalten. Dieses kann nun mit einem Elektrophil ( $E^+$ ) zur Reaktion gebracht werden. Nach dem Entschützen resultieren Produkte des Typs **4**. Falls eine asymmetrische Hydrometallierung und eine stereoselektive Reaktion mit dem Elektrophil ( $E^+$ ) möglich ist, würde diese Sequenz formal einer enantioselektiven Michael-Addition unter Umpolung der normalen Reaktivität entsprechen (Schema 1).

Vor kurzem haben wir gezeigt, dass durch eine Reaktionssequenz bestehend aus asymmetrischer Hydroborierung und Bor-Zink-Austausch ein genereller Zugang zu sekundären, optisch aktiven Diorganozinkreagentien möglich ist<sup>[8a,b]</sup> und dass diese mit den verschiedensten Elektrophilen unter Retention der Konfiguration abgefangen werden können.<sup>[8c]</sup> Erste Experimente an geschützten Enonen haben ergeben, dass die Art der gewählten Schutzgruppe entscheidend für die konfigurative Stabilität der Diorganozinkspezies ist. Diese Tatsache trifft besonders für Fünfringsysteme zu. Als Beispiel sei hier die Reaktionssequenz aus Hydroborierung des 1,3-Dioxolans **5a** mit  $\text{Et}_2\text{BH}$ , anschließendem Bor-Zink-Austausch mit  $i\text{Pr}_2\text{Zn}$ , Transmetallierung auf Kupfer(I) ( $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ ) und Umsetzung mit Allylbromid angeführt. Das erwartete Produkt **6a** wurde in 68% Ausbeute als 47:53-*cis:trans*-Isomerengemisch erhalten, was nur mit einer Epimerisierung der intermediären Organozinkspezies **7a** zu erklären ist (Schema 2 und Tabelle 1). Eine systematische Studie zeigte klar, dass dieses Ergebnis durch die richtige Wahl der Schutzgruppe verbessert werden kann: Das 1,3-Dioxan-Acetal **5d** gibt bereits eine deutlich höhere Selektivität.



Schema 2. Optimierung der konfigurativen Stabilität des Zink-Intermediates **7a** durch Variation der Schutzgruppen; Synthese von **6a–e** (Tabelle 1). a)  $\text{Et}_2\text{BH}$  (3 Äquiv., 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, 0,5 h), dann Allylbromid (3 Äquiv., –78 bis 25 °C, 10 h).

Tabelle 1. Synthese von **6a–e** durch Hydroborierung der ungesättigten Acetale und Thioacetale **5a–e**, anschließenden Bor-Zink-Austausch, Transmetallierung auf Kupfer und Allylierung.

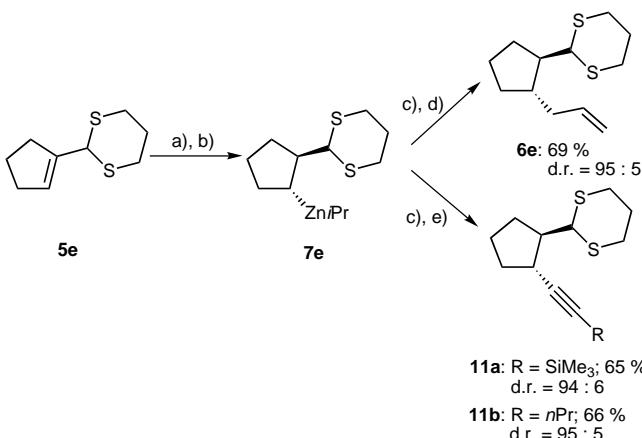
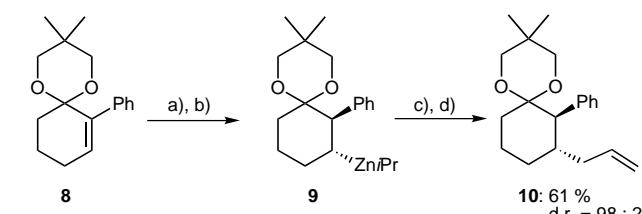
Edukt <b>5</b>	Produkt <b>6</b>	<i>trans:cis</i>	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>
<b>5a</b>	<b>6a</b>	53:47	68
<b>5b</b>	<b>6b</b>	60:40	65
<b>5c</b>	<b>6c</b>	72:28	59
<b>5d</b>	<b>6d</b>	80:20	62
<b>5e</b>	<b>6e</b>	95:5	69

[a] Ausbeute an isoliertem, analytisch reinem Produkt.

tät. Das beste Resultat wurde jedoch mit dem 1,3-Dithian **5e** erhalten, welches zu einer *cis:trans*-Selektivität von 5:95 führte.

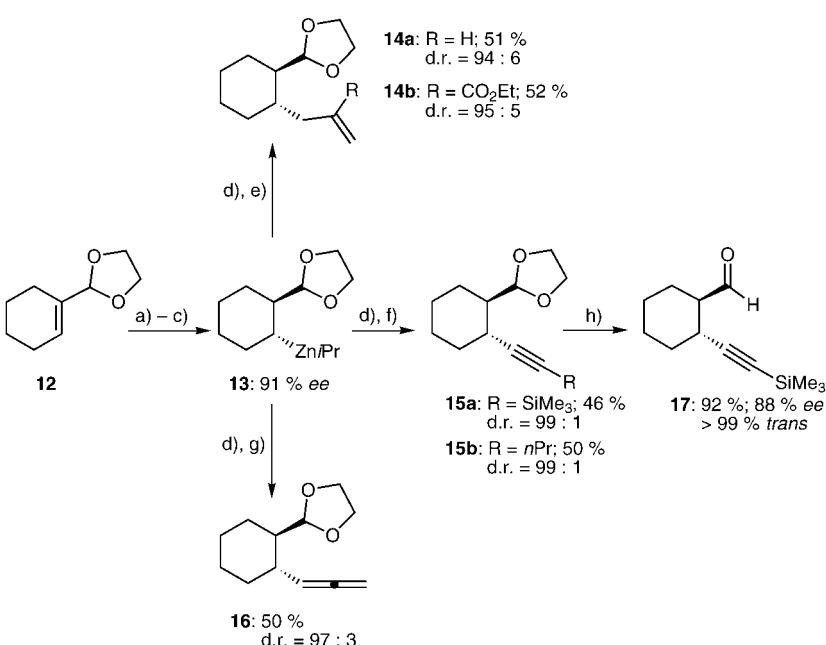
Die Resultate dieser Studie wurden nun auf das geschützte Cyclohexenon **8** und auf das 1,3-Dithian **5e** angewandt, wobei exzellente Diastereoselektivitäten (*trans:cis* ≥ 94:6) erhalten wurden (Schema 3). Als Beispiel sei hier die Allylierung von **9**, welches durch die übliche Sequenz aus **8** erhalten wurde, erwähnt: **10** wurde mit einer Diastereoselektivität von 98:2 (*trans:cis*) in 61% Ausbeute erhalten. Analog lieferte die Alkinylierung des ungesättigten Dithians **5e** das Produkt **11b** in 66% Gesamtausbeute (d.r. = 95:5).

Die hier beschriebene Methode ist auch zur Synthese von enantiomerenangereicherten Zinkreagentien geeignet. Die asymmetrische Hydroborierung von **12** mit (–)-Isopinocampheylboran ((–)-IpcBH<sub>2</sub>)<sup>[9]</sup> liefert nach Äquilibrierung mit  $\text{Et}_2\text{BH}$ <sup>[10]</sup> und Bor-Zink-Austausch mit  $i\text{Pr}_2\text{Zn}$  das *trans*-



Schema 3. Diastereoselektive Reaktion der Zink-Intermediate **9** und **7e**, welche durch Hydroborierung und anschließenden Bor-Zink-Austausch erhalten wurden. a)  $\text{Et}_2\text{BH}$  (3 Äquiv., 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, 0.5 h); d) Allylbromid (3 Äquiv., -78 bis 25°C, 10 h); e) Alkynylbromid (3 Äquiv., -40°C, 20 h).

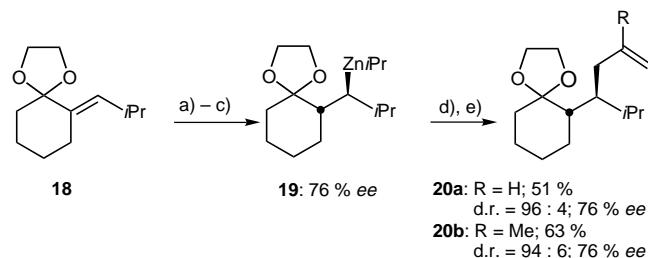
konfigurierte sekundäre Diorganozinkreagens **13** mit 91% ee<sup>[11]</sup> (Schema 4). Diese Organozinkverbindung reagiert mit Allyl-, Alkynyl- und Propargylbromiden unter Bildung der



Schema 4. Enantioselective konjugierte Funktionalisierung des ungesättigten Acetals **12** durch eine Sequenz aus asymmetrischer Hydroborierung und Bor-Zink-Austausch. a) (-)-IpcBH<sub>2</sub> (1.1 Äquiv., -25°C, 48 h); b)  $\text{Et}_2\text{BH}$  (5 Äquiv., 50°C, 16 h); c)  $i\text{Pr}_2\text{Zn}$  (5 Äquiv., 25°C, 5 h); d)  $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$  (1.5 Äquiv., -78°C, 30 min); e) Allylbromid (5 Äquiv., -78 bis 25°C, 10 h (**14a**), oder 5 Äquiv., -40°C, 48 h (**14b**)); f) Alkynylbromid (5 Äquiv., -40°C, 16 h); g) Propargylbromid (5 Äquiv., -40°C, 16 h); h) 5-proz.  $\text{HCl(aq)}$ , 35°C, 16 h.

allylierten Produkte **14a, b**, der alkinylierten Produkte **15a, b** und der allenylierten Verbindung **16** in befriedigenden Gesamtausbeuten (46–52%).<sup>[12]</sup> Um den Nutzen der vorgestellten Sequenz zu zeigen, wurde **15a** durch Zugabe von verdünnter  $\text{HCl(aq)}$  entschützt. Das *trans*-Aldehyd **17** wurde in 92% Ausbeute und mit 88% ee (42% Gesamtausbeute ausgehend vom ungesättigten Acetal **12**) erhalten (Schema 4).

Schließlich haben wir unsere Methode auf ein exocyclisches System ausgeweitet. Das geschützte *exo*-Alkylidenenon **18** wurde mit (-)-Isopinocampheylboran asymmetrisch hydroboriert, und nach Äquilibrierung mit  $\text{Et}_2\text{BH}$  und Bor-Zink-Austausch mit  $i\text{Pr}_2\text{Zn}$  wurde das optisch aktive sekundäre Diorganozinkreagens **19** mit 76% ee erhalten (Schema 5).<sup>[11]</sup> Dessen Transmetallierung mit  $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$  und die anschließende Allylierung lieferten **20a–b** mit exzellenten Diastereoselektivitäten ( $\geq 94:6$ ).<sup>[13]</sup>



Schema 5. Enantioselektive konjugierte Funktionalisierung des exocyclischen Ketals **18** durch eine Sequenz aus asymmetrischer Hydroborierung und Bor-Zink-Austausch. a) (-)-IpcBH<sub>2</sub> (1.1 Äquiv., -25°C, 48 h); b)  $\text{Et}_2\text{BH}$  (5 Äquiv., 50°C, 16 h); c)  $i\text{Pr}_2\text{Zn}$  (5 Äquiv., 25°C, 5 h); d)  $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$  (1.5 Äquiv., -78°C, 30 min); e) Allylbromid (5 Äquiv., -78 bis 25°C, 10 h (**20a**), oder 5 Äquiv., -40°C, 48 h (**20b**)).

Mit der hier beschriebenen Methode können ungesättigte Acetale und Ketale stereoselektiv hydroboriert und anschließend durch Bor-Zink-Austausch unter hoher Retention der Konfiguration in das entsprechende Diorganozinkreagens überführt werden. Diese chiralen, funktionalisierten Diorganozinkreagentien können unter Retention der Konfiguration mit Allylbromiden, Alkynylhalogeniden oder Propargylbromid zur Reaktion gebracht werden, wobei nach Entschützung die Produkte einer formalen Michael-Addition entstehen. Hiermit erweitert diese Methode die traditionelle Michael-Addition, welche oft mit Problemen bei der enantioselektiven Addition von metallorganischen Allyl-, Alkenyl- und Allenylreagentien einhergeht.

### Experimentelles

**Synthese von **15a**:** In einem ausgeheizten, auf -25°C abgekühlten 25-mL-Kolben wurde unter Argon zu einer frisch hergestellten (-)-IpcBH<sub>2</sub>-Lösung (1.1 mL, 1.1 mmol, 1.1 Äquiv., 1M Lösung in THF) das geschützte Olefin **12** (154 mg, 1.0 mmol, 1.0 Äquiv., 1M Lösung in THF) langsam innerhalb von 1 h zugetropft. Bei -25°C wurde 2 d gerührt. Das Reaktionsgemisch

wurde eingeengt (0.1 Torr, 25 °C, 2 h) und Et<sub>2</sub>BH (0.69 mL, 5.0 mmol, 5 Äquiv., 7.3 M Lösung in Me<sub>2</sub>S) zugegeben. Die resultierende Mischung wurde 16 h bei 50 °C gerührt und danach eingeengt (0.1 Torr, 25 °C, 2 h). Nach Zugabe von iPr<sub>2</sub>Zn (1.0 mL, 5.0 mmol, 5 Äquiv., 5 M Lösung in Et<sub>2</sub>O) wurde 5 h bei 25 °C gerührt. Laut GC-Analyse eines oxidierten Aliquots (3 M NaOH/30-proz. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) betrug der Bor-Zink-Umsatz > 85 %. Die Mischung wurde eingeengt (0.1 Torr, 25 °C, 0.5 h), der grauschwarze Rückstand in THF (3 mL) aufgenommen und auf –78 °C gekühlt. Eine frisch hergestellte Lösung von CuCN · 2 LiCl (1.5 mL, 1.5 mmol, 1.5 Äquiv., 1 M Lösung in THF) wurde innerhalb von 40 min zugegeben. Die Mischung wurde 30 min bei –78 °C gerührt. Dann wurde eine Lösung von 1-Brom-2-trimethylsilylacetylen (885 mg, 5 mmol, 5 Äquiv.) in THF (2 mL) langsam zugegeben (40 min). Nach 30 min bei –78 °C wurde das Reaktionsgemisch auf –40 °C erwärmt und 16 h gerührt. Standard-Aufarbeitung (NH<sub>4</sub>Cl/NH<sub>3</sub>(aq)/Et<sub>2</sub>O) und Säulenchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Hexan/Et<sub>2</sub>O 19/1) lieferten **15a** (116 mg, 0.46 mmol, 46 %) als farbloses Öl.

Eingegangen am 4. April 2001 [Z16903]

- [1] P. Perlmutter in *Conjugate Addition Reactions in Organic Synthesis*, Vol. 9 (Hrsg.: J. E. Baldwin, P. D. Magnus) Pergamon, Oxford, **1992** (*Tetrahedron Organic Chemistry Series*).
- [2] a) K. Tomioka, Y. Nagaoka in *Comprehensive Asymmetric Catalysis III* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Heidelberg, **1999**, S. 1105–1120; b) B. L. Feringa, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 346; c) A. Alexakis, *Chimia* **2000**, *54*, 55; d) G. Helmchen, A. Pfaltz, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 336; e) N. Krause, A. Hoffmann-Röder, *Synthesis* **2001**, 171.
- [3] a) M. van Klaveren, F. Lambert, D. J. F. M. Eijkelpamp, D. M. Grove, G. van Koten, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6135; b) G. van Koten, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1455; c) Y. Nakagawa, K. Matsumoto, K. Tomioka, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2857; d) Y. Nagaoka, K. Tomioka, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 1467; e) M. Kanai, Y. Nakagawa, K. Tomioka, *Tetrahedron* **1999**, *55*, 3831; f) Y. Moritani, D. H. Appella, V. Jurkauskas, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6797.
- [4] a) A. Alexakis, J. Vastra, J. Burton, P. Mangeney, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 3193; b) A. Alexakis, J. Vastra, J. Burton, C. Benhaim, P. Mangeney, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 7869; c) A. Alexakis, C. Benhaim, X. Fourniou, A. van den Heuvel, J.-M. Leveque, S. March, S. Rosset, *Synlett* **1999**, 1811; d) A. Alexakis, C. Benhaim, *Org. Lett.* **2000**, *2*, 2579; e) A. Alexakis, J. Burton, J. Vastra, C. Benhaim, X. Fourniou, A. van den Heuvel, J.-M. Leveque, F. Maze, S. Rosset, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, *24*, 4011; f) X. Hu, H. Chen, X. Zhang, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3720; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3518; g) B. L. Feringa, M. Pineschi, L. A. Arnold, R. Imbos, A. H. M. De Vries, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2733; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 2620; h) R. Naasz, L. A. Arnold, M. Pineschi, E. Keller, B. L. Feringa, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1104; i) R. Imbos, M. H. G. Brilman, M. Pineschi, B. L. Feringa, *Org. Lett.* **1999**, *1*, 623; j) J. P. G. Versleijen, A. M. van Leusen, B. L. Feringa, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 5803; k) L. A. Arnold, R. Imbos, A. Mandolini, A. H. M. de Vries, R. Naasz, B. L. Feringa, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2865; l) I. Chataigner, C. Gennari, U. Piarulli, S. Ceccarelli, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 953; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 916; m) A. K. H. Knoebel, I. H. Escher, A. Pfaltz, *Synlett* **1997**, 1429; n) I. H. Escher, A. Pfaltz, *Tetrahedron* **2000**, *56*, 2879.
- [5] a) Y. Takaya, M. Ogasawara, T. Hayashi, M. Sakai, N. Miyaura, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5579; b) Y. Takaya, M. Ogasawara, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8479; c) Y. Takaya, M. Ogasawara, T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 6957; d) T. Hayashi, T. Senda, Y. Takaya, M. Ogasawara, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 11591; e) Y. Takaya, T. Senda, K. Hiroaki, M. Ogasawara, T. Hayashi, *Tetrahedron: Asymmetry* **1999**, *10*, 4047; f) Y. Takaya, M. Ogasawara, T. Hayashi, *Chirality* **2000**, *12*, 469; g) T. Hayashi, T. Senda, M. Ogasawara, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 10716.
- [6] J. M. Chong, L. Shen, N. J. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1822.
- [7] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1979**, *18*, 239.
- [8] a) A. Boudier, C. Darcel, F. Flachsmann, L. Micouin, M. Oestreich, P. Knochel, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2748; b) A. Boudier, E. Hupe, P. Knochel, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2396; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2294; c) E. Hupe, P. Knochel, *Org. Lett.* **2001**, *3*, 127.

- [9] H. C. Brown, A. K. Mandal, N. M. Yoon, B. Singaram, J. R. Schwier, P. K. Jadhav, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 5069.
- [10] Das Ziel der Äquilibrierung mit Et<sub>2</sub>BH ist, den sterisch anspruchsvollen Isopinocampheyliganden durch eine Ethylgruppe oder ein Wasserstoffatom zu ersetzen.
- [11] Der Enantiomerenüberschuss wurde durch GC-Analyse des nach asymmetrischer Hydroborierung und oxidativer Aufarbeitung erhaltenen Alkohols an chiraler Phase bestimmt.
- [12] Die absolute Konfiguration von **14–17** wurde nach Entschützen und Reduktion des entsprechenden *trans*-Alkohols bestimmt, welcher durch asymmetrische Hydroborierung und oxidative Aufarbeitung erhalten wurde. Der  $[\alpha]^{20}_D$ -Wert wurde mit dem literaturbekannten (L. J. Dolby, F. A. Meneghini, T. Koizumi, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 3060) verglichen.
- [13] Die absolute Konfiguration von **20a** und **20b** wurde bestimmt durch Vergleich mit den Angaben von K. Ishihara, S. Kondo, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 9128.

## Wässrige Latices aus hochmolekularem Polyethylen durch katalytische Polymerisation\*\*

Florian M. Bauers und Stefan Mecking\*

Die Emulsionspolymerisation olefinischer Monomere zählt zu den bedeutendsten und auch vielseitigsten Polymerisationsverfahren.<sup>[1]</sup> Als Produkte werden Polymerlatices erhalten, d.h. stabile wässrige Dispersionen von durch Tenside stabilisierten Polymer-Mikropartikeln mit Größen im Bereich von 50 bis 1000 nm. Zahlreiche Anwendungen von Polymerlatices (z.B. in Beschichtungen aller Art) beruhen auf der Filmbildung beim Verdampfen des Dispersionsmediums. Die Umweltfreundlichkeit und die Unbrennbarkeit von Wasser sind dabei von besonderem Vorteil. Bislang werden Polymerlatices ausschließlich durch radikalische Polymerisation hergestellt.<sup>[2]</sup> Übergangsmetallkatalysierte Polymerisationen haben dagegen vergleichsweise wenig Aufmerksamkeit erhalten, da die für die kommerzielle Produktion von Polyolefinen verwendeten Katalysatoren auf der Basis früher Übergangsmetalle<sup>[3]</sup> extrem empfindlich gegenüber Feuchtigkeit sind. Es wäre jedoch attraktiv, auch derartige Polymerisationen in Wasser durchzuführen, da zahlreiche Polymer-Mikrostrukturen nur durch katalytische Polymerisation zugänglich sind. Wir<sup>[4]</sup> und andere<sup>[5]</sup> berichteten kürzlich über die Polymerisation von Ethylen in Wasser durch neutrale Nickel(II)-Komplexe.<sup>[6, 7]</sup> Dabei wurden jedoch Dispersionen

[\*] Dr. S. Mecking, Dipl.-Chem. F. M. Bauers

Institut für Makromolekulare Chemie und Freiburger Materialforschungszentrum der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
Stefan-Meier-Strasse 31, 79104 Freiburg (Deutschland)  
Fax: (+49) 761-203-6319  
E-mail: mecking@uni-freiburg.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der BASF AG unterstützt. F.M.B. dankt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ein Stipendium (Graduiertenkolleg Strukturbildung in makromolekularen Systemen). Wir danken R. Thomann für die TEM-Aufnahmen und U. Westphal für die Durchführung der GPC-Untersuchungen.