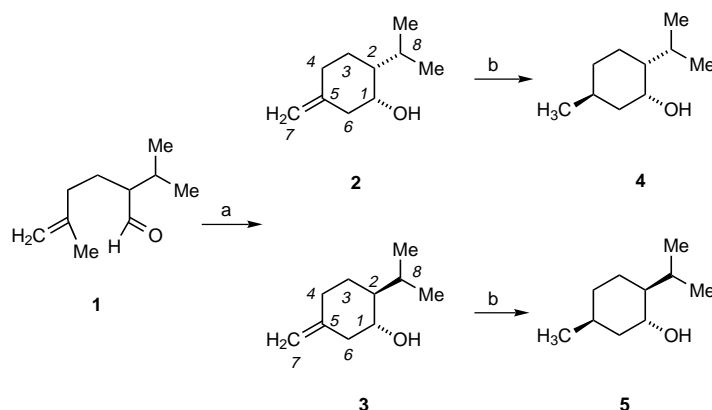


- [4] a) J. Collin, J.-L. Namy, F. Dallemer, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 3118; b) R. G. Finke, T. N. Sorrell, *Org. Synth. Coll. Vol. VI* **1988**, 807.
- [5] Bei den in Tabelle 1 beschriebenen Reaktionsbedingungen wurden die Molverhältnisse der Reagentien variiert, da nur so unter den gegebenen Reaktionsbedingungen recht saubere Reaktionsgemische (DC) erhalten werden konnten.
- [6] a) P. Wipf, W. Xu, *Tetrahedron* **1995**, 51, 4551; b) K. Suzuki, T. Hasegawa, T. Imai, H. Maeta, S. Ohba, *ibid.* **1995**, 51, 4483.
- [7] Die Konfiguration der Produkte wurde unzweifelhaft nach zweistufiger Umwandlung in die entsprechenden Acetonide (Entschützen und Bildung des Acetonids) NOESY-NMR-spektroskopisch bestimmt.
- [8] F. Chemla, J. F. Normant, *Tetrahedron* **1997**, 51, 17265. Bei Zugabe von  $\text{ZnCl}_2$  zu **1** und 1.5 h Rühren des Gemisches bei Raumtemperatur vor der Zugabe von Benzaldehyd wurde nur das  $\alpha$ -Ketol **5** erhalten; das zu **2** analoge Acyladdukt an den Aldehyd konnte nicht nachgewiesen werden.
- [9] D. B. Carr, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 638.



Schema 1. Carbonyl-En-Cyclisierung von 5-Methyl-2-(1-methylethyl)hex-5-enal **1** und Hydrierung der Produkte: a) Lewis-Säure-Katalysatoren, siehe *Experimentelles*; b)  $[\text{Ir}(\text{cod})(\text{PCy}_3)(\text{py})]\text{PF}_6$  (cod = 1,5-Cyclooctadien, Cy = Cyclohexyl, py = Pyridin),  $\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

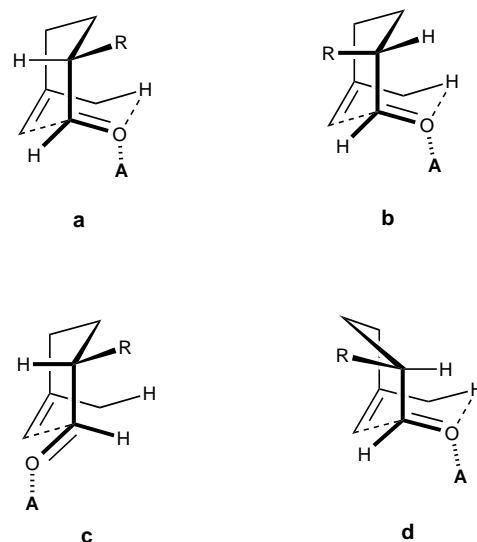
## Modelle für die Carbonyl-En-Cyclisierung: offene und geschlossene Übergangszustände\*\*

D. Christopher Braddock, King Kuok (Mimi) Hii und John M. Brown\*

Während einer Untersuchung der stereospezifischen Synthese von mit Menthol verwandten Terpenoiden stellten wir racemisches und enantiomerenreines 5-Methyl-2-(1-methylethyl)-5-hexenal **1** her.<sup>[1]</sup> Von den in Vorexperimenten getesteten einfachen Promotoren aus Lewis-Säuren führten  $\text{BCl}_3$  in katalytischen Mengen und  $\text{SnCl}_4$  in katalytischen oder stöchiometrischen Mengen glatt zu den En-Cyclisierungsprodukten **2** und **3** (Schema 1), was aufgrund früherer Arbeiten mit Aluminiumreagentien erwartet worden war. In beiden Fällen betrug das Verhältnis von **2** zu **3** 9:1, was mit entsprechenden Ergebnissen von Snider und Mitarbeitern bei Verwendung von  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  übereinstimmt.<sup>[2]</sup> Mit dem sperrigen monocyclischen<sup>[3]</sup> Methylaluminiumbis(4-brom-2,6-di-*tert*-butylphenoxid) (MABR) findet ebenfalls eine glatte Umsetzung mit allerdings entgegengesetzter stereochemischer Bevorzugung statt, wie von Yamamoto und Mitarbeitern festgestellt wurde.<sup>[4]</sup> Wie in Yamamotos Arbeit wurde die Konfiguration der Produkte **2** und **3** durch Reduktion bestätigt: In unserem Fall erhielten wir in einer durch die OH-Gruppe gelenkten stereospezifischen Addition von  $\text{H}_2$  mit dem Katalysator von Crabtree<sup>[5]</sup> **4** bzw. **5** (Schema 1).

Ein frühes mechanistisches Verständnis des stereochemischen Ablaufs des En-Cyclisierungs war durch die Arbeit von Snider und Mitarbeitern möglich.<sup>[6]</sup> Sie führten die vor-

wiegende Bildung des *cis*-Cycloaddukts bei der durch Dimethylaluminiumchlorid vermittelten En-Cyclisierung von 2-Alkyl-5-hexenal auf einen konzertierten Verlauf über einen sechsgliedrigen sesselähnlichen Übergangszustand zurück (a, Schema 2), wobei die lange Alkylkette ebenfalls in einer



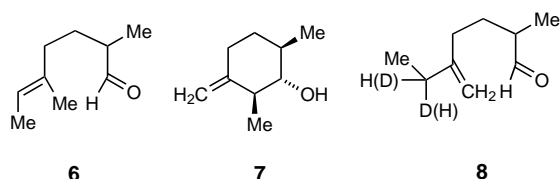
Schema 2. Mechanistische Modelle der En-Cyclisierung: a) nach Snider, führt zum *cis*-Produkt; b) nach Snider, führt zum *trans*-Produkt, c) „offenes“ Modell, führt zum *trans*-Produkt; d) hier vorgeschlagene Boot-Vorstufe des *trans*-Produkts.

sesselähnlichen Konformation angeordnet ist; der Alkylsubstituent nimmt eine äquatoriale Position ein. Genaugenommen beruht das Modell auf einem Bicyclo[3.3.1]nonan-Gerüst und ist in Schema 2 entsprechend dargestellt. Yamamoto erklärte die mit voluminösen MABR-Reagentien erhaltenen *trans*-Cycloaddukte mit einem Reaktionsverlauf über einen offenen sesselähnlichen Übergangszustand (c, Schema 2); seine bei Umsetzungen zu *trans*-Decalinen erhaltenen Ergebnisse schließen den alternativen, geschlossenen Übergangszustand **b** (Schema 2) aus, bei dem der Alkylsubstituent eine axiale Position einnimmt.<sup>[4c]</sup> Die Möglichkeit eines geschlos-

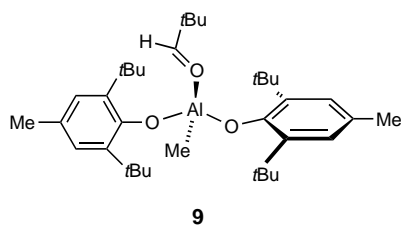
[\*] Dr. J. M. Brown, Dr. D. C. Braddock, Dr. K. K. (Mimi) Hii  
Dyson Perrins Laboratory  
South Parks Rd., Oxford OX1 3QY (Großbritannien)  
Fax: (+44) 1865-275674  
E-mail: bjm@ermine.ox.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom EPSRC gefördert (K.K.H., CASE-Award an D.C.B.). Wir danken Dr. Charles Sell (Quest International, Ashford) für hilfreiche Diskussionen, Dr. Tim Claridge für seine Hilfe bei den NMR-Versuchen und Prof. Hisashi Yamamoto sowie Dr. Takashi Ooi für die Mitteilung ihrer Ergebnisse. Prof. Ei-ichi Negishi danken wir für die Mitteilung experimenteller Details.

senen bootähnlichen Übergangszustands (**d**) für die Cyclisierung mit MABR wurde nicht in Erwägung gezogen. Yamamotos Erklärung paßt zum stereochemischen Verlauf der Cyclisierung von (*E*)-**6** mit MABR zu **7**, obwohl die Cyclisierung des (*Z*)-Stereoisomers von **6** insofern ungewöhnlich ist, als daß sowohl mit MABR als auch mit  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  das *trans*-Cyclisierungsprodukt erhalten wird. Ein offener Übergangszustand, bei dem zwischen dem H-Transfer und der C-C-Bindungsbildung kein Zusammenhang besteht, läßt sich jedoch nicht ohne weiteres mit den von Marshall und Mitarbeitern bei der Cyclisierung der Isotopomere von **8** mit  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  oder mit MABR festgestellten stereospezifischen H- oder D-Transfers in Einklang bringen.<sup>[7]</sup>



Die Modelle für die En-Cyclisierung des Enals **1** wurden auf der Grundlage der von Houk und Mitarbeitern für die En-Reaktion zwischen Propen und Formaldehyd auf dem STO-3-21G-Niveau berechneten Geometrie des Übergangszustands entwickelt.<sup>[8]</sup> Die Position des Lewis-aciden Aluminiumatoms wurde in Analogie zu einer Reihe von Kristallstrukturen von Lewis-Säure-Komplexen voluminöser Alane, die von Barron et al. veröffentlicht wurden, insbesondere die vom Aldehydkomplex **9**,<sup>[9]</sup> festgelegt. Wesentlich bei dieser und ähnlichen



Verbindungen ist, daß die  $\text{Al}-\text{O}=\text{C}$ -Donorbindung ekliptisch zur C-H-Bindung des Aldehyds ist und dadurch in der Knotenebene der Carbonylgruppe liegt. Für den Fall, daß die Sperrigkeit der Aluminiumsubstituenten keine Rolle spielt, wie bei der En-Cyclisierung mit  $\text{Me}_2\text{AlCl}$ , stimmt das in Schema 2 gezeigte Modell **a** von Snider mit der theoretisch abgeleiteten Geometrie sehr gut überein. Bei Anwendung dieses Modells auf die Cyclisierung mit MABR wird deutlich, warum die umgekehrte Selektivität auftritt: Es ist nur eine Seite des Aldehyds für eine Umsetzung zugänglich, und nur in der in Abbildung 1a gezeigten Bootkonformation von **d** sind Reagens und Substrat sterisch kompatibel. Im sesselförmigen Übergangszustand würden sich die Isopropylgruppe des Enals **1** und eine *o*-*tert*-Butylphenoxygruppe am Aluminiumatom sehr stark behindern (siehe Abb. 1b). Der erforderliche bootförmige Übergangszustand **d** paßt auch zu allen anderen

En-Cyclisierungen mit MABR, die von Yamamoto und Mitarbeitern beschrieben wurden, mit Ausnahme der Cyclisierung eines trisubstituierten Alkens.<sup>[4c]</sup> Falls es gelingt, diese in die Erklärung einzubeziehen, ist es nicht mehr notwendig, weitere Mechanismen zu diskutieren.

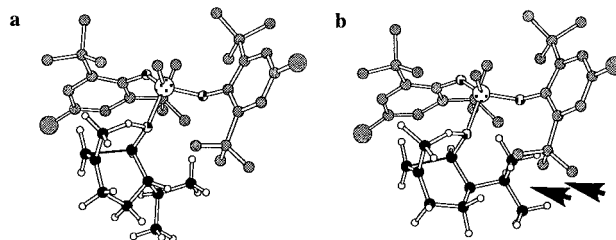
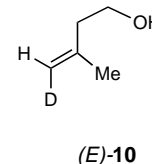


Abb. 1. Modelle für die En-Cyclisierung mit MABR auf der Grundlage der Kristallstruktur des Pivaldehydkomplexes **9** und der durch Ab-initio-Rechnungen erhaltenen Struktur des Übergangszustands der Carbonyl-En-Reaktion. a) Bootkonformation wie in **d** (Schema 2); b) Sesselkonformation wie in **a** (Schema 2); die Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Im Modell unter a) tritt keine sterische Hinderung auf, wohl aber im Modell unter b) und zwar in der durch Pfeile bezeichneten Region. Die diastereomere Form des Modells unter b) ist ebenfalls sterisch sehr belastet. (Der Reaktant ist mit schwarzen, der Al-Komplex mit grauen Kugeln dargestellt.)

Eine Lösung dieses Problems wurde anhand der Ergebnisse der Cyclisierung von stereospezifisch markiertem **1** deutlich. Der Schlüsselschritt beinhaltet die Zr-katalysierte Negishi-Carboaluminierung von Butinol mit  $\text{AlMe}_3$ . Bei der Aufarbeitung mit AcOD erhält man >98% (*E*)-**10**.<sup>[10]</sup> Die weitere Synthese folgt der der racemischen Verbindung. Die Konfiguration von (*E*)- $^2\text{H}$ **1** wurde durch NOE-Messungen bestätigt. Die NMR-Spektren von **2** und **3**, den Produkten der En-Cyclisierung, wurden durch 1D- und 2D-NMR-Spektren vollständig zugeordnet, wobei sich zeigte, daß die axial und äquatorial angeordneten Vinylmethylprotonen in **1** in beiden Diastereomeren des Cyclohexanols unterscheidbar waren.<sup>[11]</sup> Bei der Cyclisierung von (*E*)- $^2\text{H}$ **1** wurde in jedem Falle nur ein Isotopomer des Hauptprodukts gebildet. Bei der Cyclisierung mit MABR weist das Produkt  $^2\text{H}$ **3** an C6 ein axialständiges D-Atom auf. Dies ergibt sich aus dem Vergleich zwischen den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren von nichtdeutertem (Abb. 2A) und deutertem Produkt (B). Dagegen wird anhand der Spektren von nichtdeutertem (C) und deutertem Produkt (D) deutlich, daß das durch Cyclisierung mit  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  erhaltene  $^2\text{H}$ **2** an C6 ein D-Atom in äquatorialer Position aufweist. Nach diesen Ergebnissen mit einem nur durch ein Isotop gestörten System müssen an den mit  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  und MABR jeweils bevorzugten Wegen die Übergangszustandsmodelle **a** bzw. **d** beteiligt sein. Nach dem Modell **c** von Yamamoto wäre die Deuterierung in äquatorialer Position erfolgt.

Welche Bedeutung haben demnach offene Übergangszustände in Carbonyl-En-Cyclisierungen? Mit 4 Mol-% der von



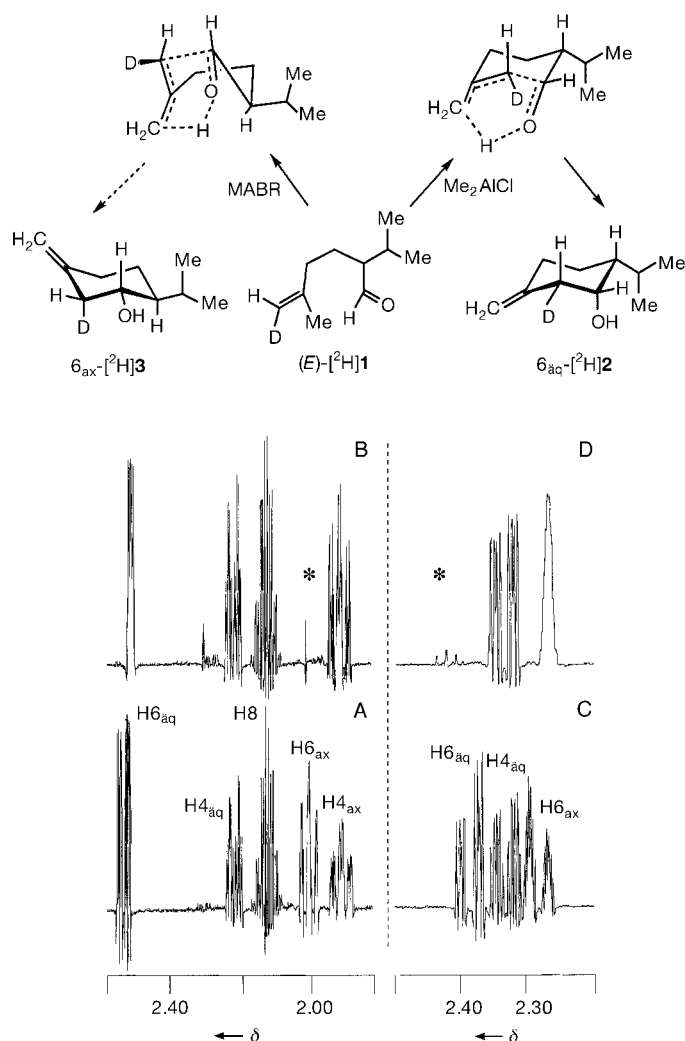
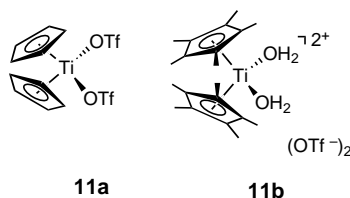
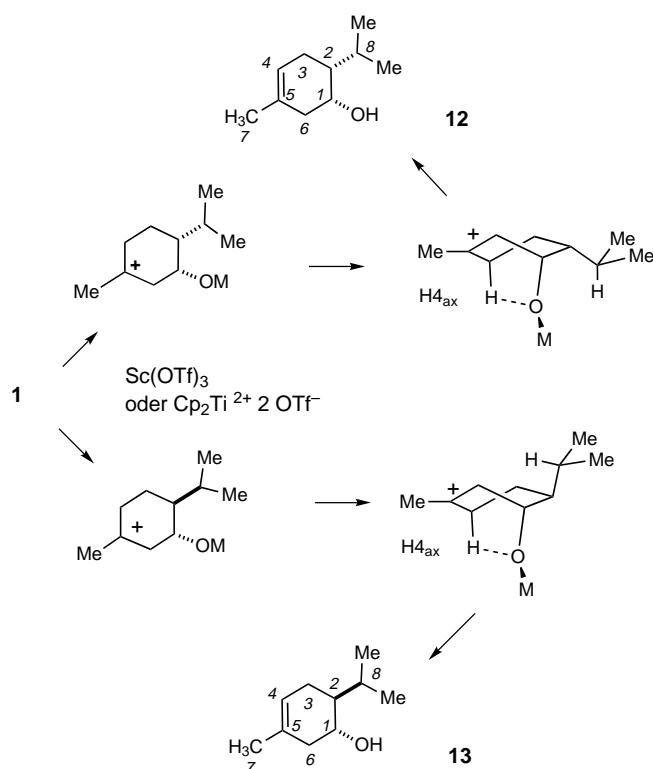


Abb. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren der Cyclisierungsprodukte: A) Spektrum von **3** aus der Reaktion mit MABR im Bereich von 2.6–1.8 ppm; B) wie A), mit  $(E)$ - $^{[2]\text{H}}\mathbf{1}$  als Ausgangsverbindung; C) Spektrum von **2** aus der Reaktion mit  $\text{Me}_2\text{AlCl}$  im Bereich von 2.5–2.2 ppm; D) wie C) mit  $(E)$ - $^{[2]\text{H}}\mathbf{1}$  als Ausgangsverbindung.

Titanocen abgeleiteten Lewis-Säuren **11a** und **11b** ( $\text{Tf} = \text{F}_3\text{CSO}_2$ ) erhielten wir bei der En-Cyclisierung des Aldehyds **1** unterschiedliche Produktverteilungen.<sup>[12]</sup> Die Produkte



dieser Reaktion waren die isomeren Cyclohexenole **12** und **13** im Verhältnis von etwa 3:1 (Schema 3). Ihre Konfiguration wurde ebenfalls durch direkte Hydrierung mit dem Katalysator von Crabtree zu den entsprechenden Isomeren von Neomenthol bestätigt. Da die „erwarteten“ exocyclischen Alkene **2** und **3** unter den gleichen Reaktionsbedingungen nicht isomerisierten, ist davon auszugehen, daß die Ti-



Schema 3. Weg der Cyclisierungen über einen offenen Übergangszustand mit einer Cyclohexylkation-Zwischenstufe.

katalysierte Reaktion nicht über eine En-Cyclisierung und eine anschließende Isomerisierung stattfindet.

Ferner zeigte sich, daß mit  $\text{Sc}(\text{OTf})_3$  (20 Mol-%) als Katalysator ausschließlich **12** und **13** im Verhältnis 7:3 gebildet wurden. Dies läßt sich mit dem Modell eines offenen, zu **c** analogen Übergangszustands erklären. Das Methylcyclohexylkation wurde in supersaurer Lösung aus 1-Methylcyclohexan-1-ol gebildet und existiert in einem Gleichgewichtsgemisch aus den sich rasch ineinander umwandelnden Isomeren in der verdrehten Boot- und in einer flachen Sesselkonformation, wobei die größtmögliche Hyperkonjugation der axialen C-H-Protonen H2 und H6 aufrechterhalten wird. Das verdrehte Bootkonformer ist ca. 2 kJ mol<sup>-1</sup> stabiler als das entsprechende Sesselkonformer.<sup>[13]</sup> Eine Zwischenstufe mit verdrehter Bootkonformation macht es möglich, daß ein regiospezifischer intramolekularer Protonentransfer vom pseudoaxialen Proton H4 zu dem durch die Lewis-Säure koordinierten Sauerstoffatom stattfinden kann, wobei die im Experiment erhaltenen *cis*- und *trans*-endocyclischen Cycloaddukte entstehen.<sup>[14]</sup> Die stereoisomeren Carbokation-Zwischenstufen mit verdrehter Bootkonformation, die zu den *cis*- und *trans*-Cyclohexenolen **12** bzw. **13** führen, sind in Schema 3 gezeigt.

Die säurekatalysierte Cyclisierung wurde auch mit Amberlyst 15 oder 5 Mol-% *p*-TsOH durchgeführt. Diese intramolekulare Prins-Reaktion<sup>[15]</sup> war völlig unselektiv und führte zu den endo- und exocyclischen Alkenolen **2**, **3**, **12** und **13**, zu den Stereoisomeren von ( $\pm$ )-Piperitol (den  $\Delta^5$ -Isomeren von **12** und **13**) sowie zu den verwandten endocyclischen Dienen  $\alpha$ -Phellandren und  $\alpha$ -Terpinen. Der in Schema 3 dargestellte

Hydridtransfer unterscheidet sich daher von dem bei  $H^+$ -Katalyse beobachteten stufenweisen intermolekularen Weg.

### Experimentelles

(E)-[4- $^2H$ ]3-Methylbut-3-en-1-ol: Gemäß Lit. [10] wurde eine gerührte Lösung von  $[Cp_2ZrCl_2]$  (14.6 g, 20 mmol) in  $ClCH_2CH_2Cl$  (200 mL) langsam mit  $Me_3Al$  (2 M in Hexanen, 100 mL) bei Raumtemperatur und anschließend mit einer Lösung von 3-Butin-1-ol (4.6 g, 66 mmol) bei 0 °C versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde 19 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend bei 0 °C vorsichtig mit einer 1 M Lösung von  $CH_3COOD/D_2O$  (25 mL) versetzt. Flüchtige Verbindungen (Sdp. < 80 °C) wurden sorgfältig über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne abdestilliert. Der Rückstand wurde mit Diethylether (2 × 200 mL) extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden mit gesättigter  $NaHCO_3$ -Lösung (100 mL) und Wasser (100 mL) gewaschen, getrocknet ( $MgSO_4$ ) und vorsichtig eingedampft (< 60 °C). Das Produkt wurde durch fraktionierte Destillation gereinigt, wobei der gewünschte deuterierte Alkohol als farblose Flüssigkeit erhalten wurde. Ausbeute: 2.6 g, 45%; > 98% Deuterierung (Integration des Signals für die verbliebenen Protonen im NMR-Spektrum).

Cyclisierungen: Nach den Verfahren von Yamamoto et al.<sup>[4c]</sup> wurde ( $\pm$ )-**1** bei –78 °C mit  $Me_2AlCl$  in Toluol oder bei –78 bis –40 °C mit MABR in Toluol zu **2** und **3** im Verhältnis 30:1 bzw. 1:20 umgesetzt. Unter den erstgenannten Bedingungen wurde **2** in 83% Ausbeute erhalten, unter den zuletzt genannten **3** in 78% Ausbeute.

( $\pm$ )-**1** (208 mg, 2 mmol) wurde zu einer in situ in Nitromethan hergestellten Lösung von Titanocenditrat **11a** (0.013 M, 6 mL, 4 Mol-%)<sup>[12]</sup> gegeben. Nach 10 min wurde die orangefarbene Lösung durch Silicagel filtriert, das mit Diethylether nachgewaschen wurde. Die vereinigten organischen Lösungen wurden eingedampft, und der hierbei erhaltene gelbe Rückstand wurde durch Flash-Chromatographie an Silicagel gereinigt (Ethylacetat/Pentan, 1/10), wobei zuerst (1*R*\*,2*R*\*)-5-Methyl-2-(1-methylethyl)-4-cyclohexen-1-ol **12** (0.112 g, 56%)<sup>[14a]</sup> und dann (1*S*\*,2*R*\*)-5-Methyl-2-(1-methylethyl)-4-cyclohexen-1-ol **13** (0.049 g, 25%)<sup>[14b]</sup> erhalten wurden.

Eingegangen am 6. Oktober 1997,  
veränderte Fassung am 13. März 1998 [Z11003]

**Stichwörter:** Cyclisierungen • Isotopeneffekte • Lewis-Säuren • NMR-Spektroskopie • Reaktionsmechanismen

- [1] D. C. Braddock, J. M. Brown, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, eingereicht. Das Racemat wurde durch Alkylierung des Lithiumsalzes des Cyclohexylaminimins von 3-Methylbutanal mit 4-Iod-2-methylbut-1-en, das R-Enantiomer (mit dem die spezifische En-Cyclisierung gelingt) nach der Methode von Evans über die entsprechende Carbonsäure und den entsprechenden Alkohol hergestellt.
- [2] a) M. I. Johnson, J. A. Kwass, R. B. Beal, B. B. Snider, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 5419; b) ein neueres Beispiel: J. Robertson, G. O'Connor, D. S. Middleton, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 3411.
- [3] A. P. Shreve, R. Mulhaupt, W. Fultz, J. Calabrese, W. Robbins, S. D. Ittel, *Organometallics* **1988**, 7, 409.
- [4] a) K. Maruoka, T. Ooi, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 9011; b) K. Maruoka, S. Saito, T. Ooi, H. Yamamoto, *Synlett* **1991**, 579; c) T. Ooi, K. Maruoka, H. Yamamoto, *Tetrahedron* **1994**, 50, 6505; der stereochemische Verlauf der En-Cyclisierung von **6** wird zur Zeit erneut untersucht, T. Ooi, persönliche Mitteilung.
- [5] R. H. Crabtree, M. W. Davis, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 2655.
- [6] Lit. [2a] und B. B. Snider in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, London, **1991**, S. 557.
- [7] J. A. Marshall, M. W. Anderson, *J. Org. Chem.* **1992**, 57, 5851.
- [8] R. J. Loncharich, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 6947.
- [9] M. B. Power, S. G. Bott, J. L. Atwood, A. R. Barron, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3446; M. B. Power, S. G. Bott, D. L. Clark, J. L. Atwood, A. R. Barron, *Organometallics* **1990**, 9, 3086; M. D. Healy, M. B. Power, A. R. Barron, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, 130, 63; aktuelle

Übersicht über präparative Anwendungen: S. Saito, H. Yamamoto, *Chem. Commun.* **1997**, 1585.

- [10] S. M. Ma, E.-i. Negishi, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 784; E.-i. Negishi, *Acc. Chem. Res.* **1987**, 20, 65; C. L. Rand, D. E. van Horn, M. W. Moore, E.-i. Negishi, *J. Org. Chem.* **1981**, 46, 4093.
- [11] Die Signale der  $^1H$ - und  $^{13}C$ -NMR-Spektren von **2** und **3** wurden durch 1D- und 2D-NMR-Methoden hinsichtlich Position und Konfiguration vollständig zugeordnet.
- [12] T. K. Hollis, W. Odenkirk, N. P. Robinson, J. Whelan, B. Bosnich, *Tetrahedron* **1993**, 49, 5415, zit. Lit.
- [13] R. P. Kirchen; T. S. Sorensen, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 1487.
- [14] a) *cis*-Isomer: J. Read, G. Swann, *J. Chem. Soc.* **1937**, 237; b) *trans*-Isomer: J. A. Marshall, J. H. Babler *Tetrahedron Lett.* **1970**, 11, 3861.
- [15] N. H. Andersen, S. W. Hadley, J. D. Kelly, E. R. Bacon, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 4144; E. Csuzdi, I. Ling, G. Abraham, I. Pallagi, S. Solym, *Liebigs Ann. Chem.* **1994**, 347; J. A. Charonnat, N. Nishimura, B. W. Travers, J. R. Waas, *Synlett* **1996**, 1162.

## Darstellung hochfunktionalisierter Grignard-Reagentien durch eine Iod-Magnesium-Austauschreaktion und ihre Anwendung in der Festphasensynthese\*\*

Laure Boymond, Mario Rottländer, Gérard Cahiez\* und Paul Knochel\*

In memoriam Henri Normant

Organomagnesiumreagentien sind für organische Synthesen extrem wichtig. Seit ihrer Entdeckung gibt es ein großes Interesse an diesen vielseitigen Reagentien, und von vielen industriellen Anwendungen wurde berichtet.<sup>[1]</sup> Grignard-Verbindungen sind einfach aus organischen Halogeniden zu synthetisieren und zeichnen sich durch eine gute Reaktivität mit zufriedenstellender Chemoselektivität aus, welche durch Transmetallierungen weiter verbessert werden kann.<sup>[2]</sup> Jedoch wurden aufgrund der geringen Toleranz funktioneller Gruppen nur sehr wenige funktionalisierter Organomagnesiumverbindungen dargestellt.<sup>[1]</sup>

Hier berichten wir über eine generelle Methode zur Darstellung hochfunktionalisierter Arylmagnesiumhalogenide des Typs **2**, die verschiedene funktionelle Gruppen wie eine Ester-, Amid- oder Nitrilgruppe oder einen Halogenidsubstituenten<sup>[3]</sup> enthalten und durch eine Iod-Magnesium-Austauschreaktion aus funktionalisierten Aryliodiden des Typs **1** erhalten werden. Nach der Reaktion von **2** mit

[\*] Prof. Dr. P. Knochel, Dipl.-Chem. M. Rottländer  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg  
Fax: (+ 49) 6421-282189  
E-mail: knochel@ps1515.chemie.uni-marburg.de

Prof. Dr. G. Cahiez, Dipl.-Ing. L. Boymond  
Ecole Supérieure de Chimie Organique et Minérale  
Department de Chimie  
12, Boulevard de l'Hautail, F-95092 Cergy-Pontoise (Frankreich)  
Fax: (+ 33) 1-4272-2273

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260, Leibniz-Programm), dem BMBF (03 D00562), der BASF AG, dem Procope-Programm und dem CNRS gefördert.