

- [15] R. Steudel, H.-J. Mäusle, D. Rosenbauer, H. Möckel, T. Freyholdt, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 394.
- [16] Kristallstrukturanalyse von S₁₄: 0.55 × 0.16 × 0.15 mm³, triklin, Raumgruppe P1 (Nr. 2), $Z=2$, $a=5.469(3)$, $b=9.662(5)$, $c=14.331(7)$ Å, $\alpha=95.97(4)$, $\beta=98.96(4)$, $\gamma=100.43(4)$, $V=728.8(7)$ Å³, $\mu=2.044$ mm⁻¹, Mo_{Kα}-Strahlung: $\lambda=0.71068$ Å. 4440 gemessene Reflexe ($2.16 \leq \theta \leq 30.00$ °), davon 54% mit $I \leq 2\sigma(I)$, 4270 unabhängige Reflexe, $R_{\text{int}}=0.051$. Wegen größerer Breite (1.7°, ω -Scan) und irregulärer Form der Reflexprofile wurde im ω -Scan-Modus gemessen, der Untergrund beiderseits des Reflexes wurde durch Punktmessung bestimmt. Startkoordinaten der Schwefelatome aus Direkten Methoden mit SIR92. Verfeinerung gegen F^2 (SHELXL93), 127 verfeinerte Parameter, $R1=0.084$, $R1=\sum_{\text{H}}|F_{\text{o}}|-|F_{\text{c}}|/|\sum_{\text{H}}|F_{\text{o}}|$, $wR2=0.25$ mit allen unabhängigen Reflexen, $wR2=[\sum_{\text{H}}[w(F_{\text{o}}^2-F_{\text{c}}^2)^2]/\sum_{\text{H}}wF_{\text{o}}^4]^{1/2}$, $w=[\sigma^2(F_{\text{o}})+(0.1542P)]^{-1}$ mit $P=[\max(F_{\text{o}}^2)+2F_{\text{c}}^2]/3$, max./min. Restelektronendichte 1.51/–1.13 e Å⁻³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter der Hinterlegungsnummer CSD-408504 angefordert werden.
- [17] J. Steidel, R. Steudel, A. Kutoglu, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 476, 171.
- [18] R. Steudel, R. Strauss, L. Koch, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 58; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 59.

Katalytische enantioselektive Allenylierung: Regulierung der Gleichgewichtseinstellung zwischen Propargyl- und Allenylstannananen während des katalytischen Prozesses**

Chan-Mo Yu,* Sook-Kyung Yoon, Kwangwoo Baek
und Jae-Young Lee

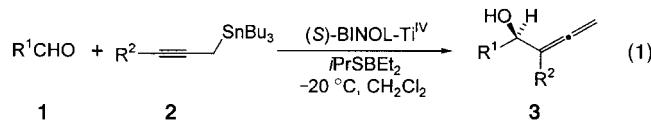
Professor Elias J. Corey zum 70. Geburtstag gewidmet

Effiziente, hochstereoselektive Synthesen enantiomerenreiner Verbindungen über katalytische Prozesse sind von großem Interesse, da die Produkte als Synthesebausteine bei der Herstellung wertvoller chiraler Substanzen verwendet werden können.^[1] So eröffnet der Allyltransfer auf Aldehyde einen ausgezeichneten Weg zur stereoselektiven Synthese von Allylalkoholen.^[2] Nach den frühen Untersuchungen von Hoffmann et al.^[3] zur Verwendung von chiralen Allylboranen für die asymmetrische Induktion haben viele Forschungsgruppen wichtige Beiträge zur Erweiterung dieser Methode geleistet und hohe Stereoselektivitäten erreicht.^[4] Die Leistungsfähigkeit des Allyltransfers auf Aldehyde, der zu enantiomerenangereicherten Alkoholen führt, wurde durch neue katalytische Varianten erweitert – besonders mit chiralen Lewis-Säuren, die die Addition von Allyltransferreagen-

tien an die Carbonylgruppe katalysieren.^[5] Zwar wurden einige elegante Beispiele für eine Erhöhung der katalytischen Wirkung für praktische Anwendungen beschrieben,^[6] doch stehen bei allylischen Systemen noch einige Anwendungsbeispiele für katalytische Allyltransferreaktionen aus.

Wir demonstrierten bereits die Anwendbarkeit von Hilfsreagentien, die für katalytische asymmetrische Allylierungen und Propargylierungen nach mechanistischen Überlegungen entworfen wurden.^[7] Mit den Hilfsreagentien wurde nicht nur eine Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit erreicht, sondern es konnte auch die Menge des chiralen Katalysators reduziert werden.^[7] Diese Strategie sollte auch bei der katalytischen Allenylierung achiraler Aldehyde effektiv nutzbar sein – eine wertvolle Methode, weil mit Allenylalkoholen nützliche Umwandlungen der funktionellen Gruppen möglich sind.^[8]

Methoden für die Synthese von Allenylalkoholen sind häufig dadurch eingeschränkt, daß die Kupplung von Propargyltransferreagentien mit Carbonylgruppen wenig regioselektiv verläuft.^[9] Über eine effiziente Methode für die enantioselektive Synthese von Allenylalkoholen, die über „selbststopfernden“ Chiralitätstransfer verläuft, wurde bereits berichtet.^[10] Dabei wurden nichtracemische Propargylstannane in äquimolaren Mengen mit Aldehyden umgesetzt. Während die Kupplung von Propargylboranen mit hohen Enantio- und Regioselektivitäten unter Verwendung äquimolarer Mengen eines chiralen Auxiliars bereits entwickelt wurde,^[11] konnte eine katalytische Variante der Allenylierung von Aldehyden bisher nicht verwirklicht werden. Wir stellten bei der enantioselektiven Synthese von Allenylalkoholen **3** [Gl. (1); BINOL = 2,2'-Dihydroxy-1,1'-binaphthyl] folgendes fest: 1. Bifunktionelle Hilfsreagentien beschleunigen den



katalytischen Prozeß der asymmetrischen Allenylierung von achiralen Aldehyden und führen zu hohen Enantioselektivitäten. 2. Die Reaktion verläuft hochregioselektiv, was auf das Gleichgewicht zwischen den Zinnreagentien zurückzuführen ist.

Der Ausgangspunkt dieser Untersuchung war die Zugänglichkeit des Zinnreagens (2-Butinyl)-tributylstannan **2a** in regiochemisch reiner Form; es wurde in quantitativer Ausbeute hergestellt und destillativ gereinigt: Versetzen von 1-Brom-2-butin (1.2 Äquiv.) mit Magnesium (2.0 Äquiv.) und Tributylzinnchlorid (1.0 Äquiv.) in Anwesenheit von PbBr_2 (5 Mol-%) in THF lieferte nach destillativer Aufarbeitung **2a** in einer Gesamtausbeute von 81% und mit >98% Regioselektivität.^[12] Unsere ersten Untersuchungen konzentrierten sich auf die Verwendung von **2a** für die katalytische enantioselektive Allenylierung von achiralen Aldehyden, unterstützt durch chirale Lewis-Säuren. Dabei wurden **1** ($\text{R}^1=\text{PhCH}_2\text{CH}_2$) und **2a** in Gegenwart von (S)-BINOL/Ti^{IV} mit bifunktionellen Hilfsreagentien R_nMSR^1 ($\text{M}=\text{B}, \text{Al}, \text{Si}$) umgesetzt [Gl. (1)]. Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen: 1. Kontrollexperimenten zufolge läuft die

[*] Prof. Dr. C.-M. Yu, S.-K. Yoon, K. Baek, J.-Y. Lee
Department of Chemistry and Institute of Basic Science
Sungkyunkwan University, Suwon 440–746 (Südkorea)
Fax: (+82) 331-290-7075
E-mail: cmyu@chem.skku.ac.kr

[**] Diese Arbeit wurde vom koreanischen Ministerium für Erziehung (BSRI 97-3420) und der koreanischen Wissenschafts- und Ingenieurgesellschaft (KOSEF 97-0501-02-01-3) unterstützt.

Reaktion in Abwesenheit der Hilfsreagentien kaum ab (10 Mol-% Katalysator, -20°C , 20 h: Ausbeute <10%). 2. $i\text{PrSBEt}_2$ war für den katalytischen Prozeß besonders effizient. 3. Eine 2:1-Mischung aus (S)-BINOL und $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ in Gegenwart von 4-Å-Molekularsieb war als Katalysatormischung am effizientesten.^[13] 4. Die besten Ausbeuten und Enantioselektivitäten wurden bei -20°C in CH_2Cl_2 erhalten.

Unter den so optimierten Bedingungen wurde der katalytische Allenyltransfer unter tropfenweiser Zugabe von 1.2 Äquiv. $i\text{PrSBEt}_2$ bei -20°C zu einer Mischung aus **1** ($\text{R} = \text{PhCH}_2\text{CH}_2$, 1 Äquiv.) und **2** ($\text{R} = \text{Me}$, 1.2 Äquiv.) in Gegenwart von (S)-BINOL/ Ti^{IV} (10 Mol-%) in CH_2Cl_2 durchgeführt. Nach 9 h bei -20°C wurde die Reaktionsmischung mit einer gesättigten, wäßrigen NaHCO_3 -Lösung versetzt. Man erhielt den Alkohol **3a** nach Aufarbeitung und Säulen-chromatographie (85% Ausbeute an isoliertem Produkt, 93% ee), was uns ermutigte, weitere Experimente mit anderen Aldehyden und Zinnreagentien durchzuführen (Tabelle 1).

Tabelle 1. Katalytische enantioselektive Allenylierungen von achiralen Aldehyden [Gl. (1)].^[a]

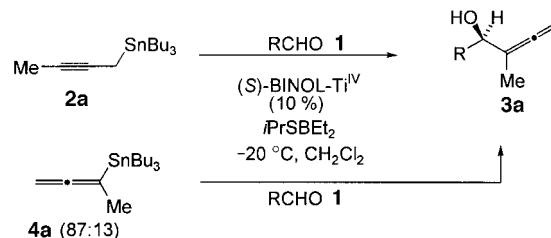
| Nr. | R^1 | R^2 | 3 | Ausb. [%] ^[b] | ee [%] ^[c] |
|-----|-----------------------------|--------------|----------|--------------------------|-----------------------|
| 1 | PhCH_2CH_2 | Me | a | 85 | 93 |
| 2 | PhCH_2CH_2 | Et | b | 77 | 96 |
| 3 | PhCH_2CH_2 | Pr | c | 71 | 93 |
| 4 | $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ | Me | d | 97 | 92 |
| 5 | $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ | Et | e | 82 | 95 |
| 6 | $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$ | Pr | f | 72 | 90 |
| 7 | Me_2CHCH_2 | Me | g | 62 ^[d] | 81 |
| 8 | Me_2CHCH_2 | Et | h | 49 ^[d] | 81 |
| 9 | Me_2CHCH_2 | Pr | i | 41 ^[d] | 85 |
| 10 | Ph | Me | j | 74 | 90 |
| 11 | Ph | Et | k | 78 | 97 |
| 12 | Ph | Pr | l | 73 | 91 |

[a] Alle Reaktionen wurden bei -20°C durchgeführt; (S)-BINOL/ $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ = 2:1 (10 Mol-%); Reaktionszeit $t = 9$ h, sofern nicht anders angegeben. [b] Die Ausbeuten beziehen sich auf das isolierte und gereinigte Produkt. [c] Enantiomerenüberschüsse wurden nach Bildung der Mosher-Ester mit (+)- α -Methoxy- α -trifluoromethylphenylessigsäure durch $^1\text{H-NMR}$ - (Nr. 1–12) und/oder $^{19}\text{F-NMR}$ -spektroskopische Analyse (Nr. 3 und 6) sowie HPLC-Analyse an chiraler stationärer Phase ermittelt (Chiracel OD-H, 10% $i\text{PrOH}$ in Hexan, Nr. 11 und 12). [d] $t = 11$ h.

Die absoluten Konfigurationen der Hauptenantiomere der Produkte konnten eindeutig durch Vergleich mit spezifischen Drehwerten aus der Literatur belegt werden.^[11b] Die Ergebnisse der asymmetrischen Induktion sind im Einklang mit zuvor mit (S)-BINOL/ Ti^{IV} durchgeführten asymmetrischen Allylierungen.^[7] Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß der katalytische Prozeß mit einer Reihe von Aldehyden und Zinnreagentien zu hohen chemischen Ausbeuten und Enantioselektivitäten führt. Eine geringere Menge des Katalysators (5 Mol-%) hat eine geringere Ausbeute und längere Reaktionszeiten zur Folge (**3a**: -20°C , 24 h, 41% Ausbeute). Bei der Reaktion entstehen noch kleine Mengen (<3%) der isomeren Propargylalkohole, wie durch eine $^1\text{H-NMR}$ -Analyse der Rohprodukte nachgewiesen wurde.

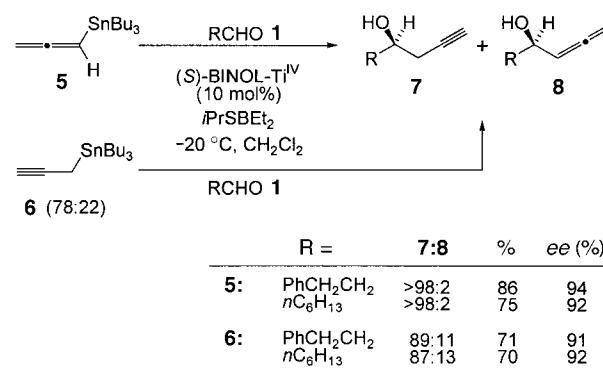
Nach diesen Ergebnissen zur enantioselektiven Allenylierung wendeten wir uns der Übertragung der Methode auf

andere Allenyl- und Propargylzinnreagentien zu, um die Anwendungsbreite der Allenyltransferreaktionen zu erweitern. Dabei stellten wir eine bemerkenswerte Regulierung des Gleichgewichts zwischen den Allenyl- und Propargylstannanen unter den Reaktionsbedingungen fest. Überraschenderweise lieferte die in Schema 1 gezeigte Reaktion von **4a**^[14] (87:13-Mischung) mit **1** ($\text{R} = \text{PhCH}_2\text{CH}_2$, 1 Äquiv.) unter



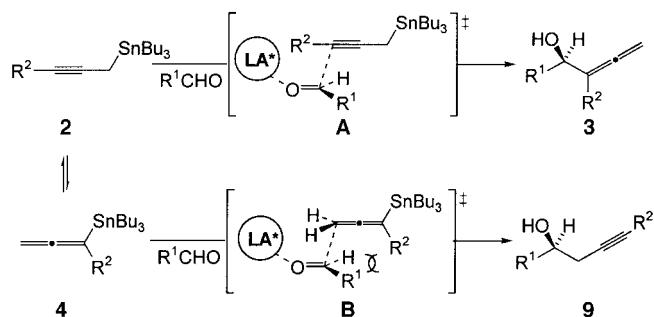
Schema 1. Katalytische enantioselektive Allenylierung von Aldehyden; **3a** fällt in über 97% Reinheit neben dem isomeren Propargylalkohol an. Ausb. und ee mit **2a**: Siehe Tabelle 1. Mit **4a**: $\text{R} = \text{PhCH}_2\text{CH}_2$: 81%, 91% ee; $\text{R} = n\text{-C}_6\text{H}_{13}$: 78%, 92% ee.

denselben Reaktionsbedingungen den Allenylalkohol **3a** (81% Ausbeute an isoliertem Produkt, 91% ee). Diese hohen Regio- und Enantioselektivitäten bei der durch (S)-BINOL/ Ti^{IV} vermittelten Bildung von **3a** mit **4a** sind fast identisch mit den Ergebnissen der Reaktion mit **2a**. Das ist eigentlich unverständlich, weil Allenylzinnreagentien in Abwesenheit äquilibrierender Reagentien wie BuSnCl_3 normalerweise mit Aldehyden zu Propargylalkoholen umgesetzt werden.^[15] Allerdings wird mit dem Allenylzinnreagens **5** und dem Propargylzinnreagens **6** unter identischen Reaktionsbedingungen dasselbe Propargylalkohol **7** als Hauptprodukt erhalten (Schema 2). Somit führen bei der $\text{S}_{\text{E}2}'$ -Addition an Aldehyde Allenylreagentien zu propargylichen Addukten und die isomeren Propargylreagentien zu allenylischen Addukten.



Schema 2. Katalytische enantioselektive Propargylierung mit **5**^[7c] und **6**.

Diese Widersprüche können damit erklärt werden, daß die Produkte unter den Reaktionsbedingungen aus dem Gleichgewicht zwischen Allenyl- und Propargylreagentien stammen. Da ein antiperiplanarer Angriff über die Übergangszustände **A** oder **B** zu den isomeren Produkten **3** oder **9** führen würde (Schema 3), könnte der Hauptreaktionsweg von der Stabilität



Schema 3. Bildung von **3** und **9** aus dem Gleichgewicht zwischen **2** und **4**. LA* = chiraler Lewis-Säure-Katalysator.

des Übergangszustandes unter kinetischer Kontrolle sowie von den Orientierungen und sterischen Faktoren abhängen, unabhängig von der Produktstabilität. Deshalb glauben wir, daß der regiochemische Verlauf der Reaktion eher durch die thermodynamische Stabilität der Zinnreagentien bedingt ist als durch die Anfangskonzentration und eine geringe geometrische Bevorzugung der Orientierung im Übergangszustand, die durch das komplexe katalytische System hervorgerufen wird.

Experimentelles

Typische Durchführung der katalytischen Allenylierung (Nr. 12, Tabelle 1): Ein trockener Kolben mit (S)-BINOL (57.3 mg, 0.2 mmol) und aktiviertem, pulverisiertem 4-Å-Molekularsieb (0.7 g) wurde dreimal evakuiert und vorsichtig mit Stickstoff geflutet, dann wurden 2 mL CH₂Cl₂ (wasserfrei) und frisch destilliertes Ti(OiPr)₄ zugesetzt (frisch hergestellt; 0.5 M in CH₂Cl₂, 0.2 mL, 0.1 mmol). Nach 3 h bei 25°C wurde die rotbraune Mischung mit einem Trockeneis/CCl₄-Bad auf -20°C gekühlt, und Benzaldehyd (**1**, R¹ = Ph, 0.11 g, 1.0 mmol) in CH₂Cl₂ (0.5 mL) wurde zugesetzt. Zu dieser Mischung wurde tropfenweise tributyl-2-hexinylstannan (**2**, R² = Pr, 0.45 g, 1.2 mmol) gegeben. Anschließend wurde über eine gasdichte Spritze mit einer Spritzenpumpe innerhalb von 1 h iPrSBET₃ (0.18 g, 1.25 mmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) entlang der Innenwand des Kolbens hinzugefügt, wobei die Temperatur unter -20°C gehalten wurde. Nach 8 h Rühren bei -20°C wurde die Reaktionsmischung mit wässriger NaHCO₃-Lösung (5 mL) versetzt und mit CH₂Cl₂ (5 mL) verdünnt. Das Molekularsieb wurde durch Filtrieren entfernt und die wässrige Phase mit CH₂Cl₂ (ca. 20 mL) extrahiert. Nach dem Trocknen der vereinigten organischen Phasen über wasserfreiem Na₂SO₄ wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck entfernt. Nach Säulenchromatographie (15% EtOAc in Hexan) wurde **3** (0.137 g, 73 %) als farblose Flüssigkeit erhalten. DC: R_f = 0.33 (Hexan/EtOAc 85/15); [α]_D²⁰ = -120 (c = 1.75, CHCl₃); FT-IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 3389, 1956 cm⁻¹; EI-MS: m/z (%) 188 [M⁺] (30.6), 173 (24.2), 106 (37.8) 79 (100). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃): δ = 0.86 (t, J = 7.5 Hz, 3 H), 1.36–1.46 (m, 2 H), 1.70–1.86 (m, 2 H), 2.24 (d, J = 4.5 Hz, 1 H), 4.96–5.04 (m, 2 H), 5.09 (ddd, J = 4.5, 2.5, 2.5 Hz, 1 H), 7.20–7.50 (m, 5 H); ¹³C-NMR (50 MHz, CDCl₃): δ = 13.74, 20.70, 30.01, 74.11, 79.57, 108.05, 126.67, 127.70, 128.26, 142.15, 204.21.

Eingegangen am 31. März 1998 [Z11670]

Stichwörter: Aldehyde • Asymmetrische Katalyse • Lewis-Säuren • Synthesemethoden • Titan

[1] Allgemeine Diskussionen: a) R. Noyori, *Asymmetric Catalysis in Organic Synthesis*, Wiley, New York, **1993**, S. 1–364; b) K. Maruoka, H. Yamamoto in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, New York, **1993**, S. 413–440; c) K. Mikami in *Advances in Catalytic Process* (Hrsg.: M. P. Doyle), JAI, Greenwich, **1995**, S. 1–44.

- [2] Umfassende Diskussionen: a) Y. Yamamoto, N. Asao, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 2207–2293; b) D. Hoppe, W. R. Roush, E. J. Thomas in *Stereoselective Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, **1996**, S. 1357–1602.
[3] a) T. Herold, U. Schrott, R. W. Hoffmann, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 359–374; b) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 569–580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 21, 555–566.
[4] Übersichten: a) W. R. Roush in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1–53; b) M. Santell, J.-M. Pons, *Lewis Acids and Selectivity in Organic Chemistry*, CRC, New York, **1996**, S. 91–184.
[5] a) K. Ishihara, M. Mouri, Q. Gao, T. Maruyama, K. Furuta, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11490–11495; b) J. A. Marshall, Y. Tang, *Synlett* **1992**, 653–654; c) A. L. Costra, M. G. Piazza, E. Tagliavini, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 7001–7002; d) G. E. Keck, K. H. Tarbet, L. S. Geraci, *ibid.* **1993**, 115, 8467–8468; e) S. Aoki, K. Mikami, M. Terada, T. Nakai, *Tetrahedron* **1993**, 49, 1783–1792; f) J. W. Faller, D. W. Sams, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 1217–1218; g) A. Yanagisawa, H. Nakashima, A. Ishiba, H. Yamamoto, *ibid.* **1996**, 118, 4723–4724; h) D. R. Gauthier, Jr., E. M. Carreira, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 2521–2523; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 2363–2365; i) S. Weigand, R. Brückner, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 1077–1084; j) P. G. Cozzi, P. Orioli, E. Tagliavini, A. Umani-Ronchi, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 145–148.
[6] a) S. Casolari, P. G. Gozzi, P. Orioli, E. Tagliavini, A. Umani-Ronchi, *Chem. Commun.* **1997**, 2123–2124; b) K. Mikami, S. Matsukawa, *Nature* **1997**, 385, 613–615; c) S. Matsukawa, K. Mikami, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, 8, 815–818.
[7] a) C.-M. Yu, H.-S. Choi, W.-H. Jung, S.-S. Lee, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 7095–7098; b) C.-M. Yu, H.-S. Choi, W.-H. Jung, H.-J. Kim, J. Shin, *Chem. Commun.* **1997**, 761–762; c) C.-M. Yu, S.-K. Yoon, H.-S. Choi, K. Baek, *ibid.* **1997**, 763–764; d) C.-M. Yu, H.-S. Choi, S.-K. Yoon, W.-H. Jung, *Synlett* **1997**, 889–890.
[8] a) J. A. Marshall, M. A. Wolf, E. M. Wallace, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 367–371; b) R. W. Friesen, C. Vanderwal, *ibid.* **1996**, 61, 9103–9110, zit. Lit.
[9] Übersichten: a) H. Yamamoto in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 81–98; b) C. Bruneau, P. H. Dixneuf in *Comprehensive Organic Functional Group Transformations*, Vol. 1 (Hrsg.: A. R. Katritzky, O. Meth-Cohn, C. W. Rees), Elsevier, Oxford, **1995**, S. 953–998.
[10] J. A. Marshall, R. H. Yu, J. P. Perkin, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5550–5555.
[11] a) E. J. Corey, C.-M. Yu, D.-H. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 878–879; b) H. C. Brown, S. V. Kulkarni, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4125–4128.
[12] Wir erhielten die Allenylzinnreagentien analog zu Literaturangaben (Propargylzinnverbindungen erhielten wir aus 3-substituierten Propargylbromiden): H. Tanaka, A. K. M. Abdul Hai, H. Ogawa, S. Torri, *Synlett* **1993**, 835–836.
[13] Zur Rolle des Molekularsiebs in Ti^{IV}-vermittelten Reaktionen: a) Lit. [5c]; b) M. Terada, Y. Matsumoto, Y. Nakamura, K. Mikami, *Chem. Commun.* **1997**, 281–282.
[14] **4a** wurde durch die Reaktion von 2-Butinylpivaloat mit (Bu₃Sn)₂CuLi bei -78°C in THF hergestellt. Zwar sind die regioisomerenreinen Triphenylzinnanaloga von **4a** und **6** durch literaturbekannte Synthesen erhältlich, doch wegen mangelnder Reaktivität war dies für unsere Zwecke ungeeignet.
[15] J. A. Marshall, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 31–47, zit. Lit.