

Verbindung $\text{Rb}_{12}\text{Si}_{17}$ isolieren und deren Struktur röntgenographisch aufklären. In voller Übereinstimmung mit unserer Voraussage^[5] enthält die Struktur die Cluster Si_4^{4-} und Si_9^{4-} . Die aus der Strukturanalyse erhaltenen Bindungslängen ($d(\text{Si-Si}) = 2.40, 2.64, 2.37, 2.38 \text{ \AA}$) stimmen mit den Werten unserer Arbeit (Abb. 3a) im wesentlichen überein. Sie sind generell etwas kleiner, was mit der Qualität der experimentellen Daten ($R_F = 0.176; I > 2\sigma(I)$) zusammenhängen könnte. Jedenfalls kann die Kombination von strukturchemischen Analysen, quantenchemischen Methoden und quantitativen Analysen von Schwingungsspektren die Existenz neuer Clusterverbindungen beweisen^[5] und diese nicht nur vermuten lassen.^[17]

Eingegangen am 6. April 1998 [Z11687]

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen • Cluster • Raman-Spektroskopie • Silicium • Thermogravimetrie

- [1] D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 881; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 895; L. Diehl, Dissertation, Universität Karlsruhe, **1971**; L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Z. Naturforsch. B* **1976**, *31*, 522.
- [2] J. D. Corbett, P. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 3313.
- [3] T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 5380; T. Fässler, M. Hunziker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *622*, 837.
- [4] J. D. Corbett, S. C. Critchlow, R. C. Burns, *ACS Symp. Ser.* **1984**, *232*, 95; A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Aufl., de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 956.
- [5] H. G. von Schnering, M. Baitinger, U. Bolle, W. Carrillo-Cabrera, J. Curda, Yu. Grin, F. Heinemann, J. Llanos, K. Peters, M. Somer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1037.
- [6] V. Quéneau, S. C. Sevov, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1818; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1754.
- [7] R. Kröner, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.* **1988**, *182*, 164; H. G. von Schnering, R. Kröner, W. Carrillo-Cabrera, K. Peters, R. Nesper, *Z. Kristallogr. NCS* **1998**, *213*, 665.
- [8] R. Schäfer, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, *312*, 214.
- [9] Die thermogravimetrischen (TG) und differentialthermogravimetrischen (DTG) Messungen wurden mit einer Netzsch-STA-429-Apparatur mit simultanem Massenspektrometer durchgeführt (Knudsen-Zelle; Aufheizgeschwindigkeit 1 K min^{-1} ; Druck 10^{-6} Pa).
- [10] Spektroskopische Untersuchungen wurden auch an den Systemen mit Na, K und Rb durchgeführt. Nur im System Rb-Si ließen sich die charakteristischen Banden des Anions Si_9^{4-} nachweisen.
- [11] G. Kliche, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1992**, *608*, 131.
- [12] Die Struktur von Si_9^{4-} wurde auf dem HF/6-31G(D)-Niveau mit dem Gaussian-94-Programm^[13] unter der Symmetrie $4mm$ (C_{4v}) optimiert, und die harmonischen Schwingungsfrequenzen sowie die Raman-Intensitäten wurden analytisch berechnet. Es ist zwar nicht zu erwarten, daß Si_9^{4-} als freies Anion in der Gasphase gegenüber einem Elektronenverlust stabil ist. Dennoch sollten mit dem verwendeten, mittelgroßen 6-31G(D)-Basisatz erfahrungsgemäß hinreichend genaue Strukturen und schwingungsspektroskopische Daten erhältlich sein, da ein beschränkter Basisatz die Entfernung von Elektronen erschwert und somit näherungsweise ein begrenzendes positives Potential in der kondensierten Phase simuliert (P. Pyykkö, Y. Zhao, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 7753). Die Hartree-Fock-Methode wurde aus zwei Gründen den in letzter Zeit populär gewordenen Dichtefunktionalmethoden vorgezogen: a) Die üblichen Dichtefunktionalen liefern nach unserer Erfahrung für schwerere p-Block-Elemente zu lange Bindungen und zu niedrige Stretschwingsfrequenzen. Dies gilt für die schwereren E_9^{4-} -Ionen, aber auch für Neutralmoleküle (M. Kaupp, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 535). b) Die Berechnung von Raman-Intensitäten mit Dichtefunktionalmethoden ist im Gaussian-94-Programm aus technischen Gründen derzeit nicht möglich.
- [13] Gaussian 94, Revision E.2, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith,

G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1995**.

- [14] Die Strukturen von Pb_9^{4-} und Pb_9^{3-} wurden mit der Dichtefunktionalmethode optimiert. Die energetisch günstigste Konfiguration hat für Pb_9^{4-} die Symmetrie $4mm$ (C_{4v}) und für Pb_9^{3-} die Symmetrie $2mm$ (C_{2v}).^[15]
- [15] J. Campbell, D. A. Dixon, H. P. A. Mercier, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5798.
- [16] V. Quéneau, E. Todorov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 3263.
- [17] V. Quéneau, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1358.

Diastereoseitenselektive Epoxidierungen: Abhängigkeit von der Elektrophilie des Reagens**

Charles Fehr*

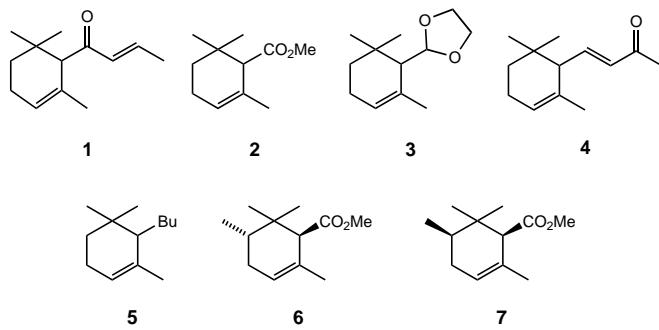
Stereoselektive Epoxidierungen haben große Beachtung gefunden, wie man an der großen Zahl von Übersichtsartikeln zu diesem Thema abschätzen kann.^[1] Die überwiegende Mehrzahl von diasterokontrollierten Epoxidierungen basiert auf dirigierenden Gruppen, die die Annäherung des Reagens auf der Seite begünstigt, auf der sich eine funktionelle Gruppe befindet.^[2] Wenn kein steuerndes Element vorhanden ist, findet die Reaktion gewöhnlich auf der sterisch weniger gehinderten Seite statt, und im Falle von flexiblen Substraten sind Konformationsanalysen unentbehrlich, um die π -faciale Selektivität vorauszusagen.^[3] Mechanistische Untersuchungen an Systemen, die keine sterisch diskriminierende Gruppe aufweisen, ergaben, daß hyperkonjugative Effekte^[4] sowie elektrostatische (polare) Wechselwirkungen zwischen Reagens und Substrat eine Rolle spielen.^[5]

Im Unterschied zu den meisten relevanten Arbeiten, in denen die Substratreaktivitäten unter gegebenen Bedingungen verglichen werden, untersuchten wir die Abhängigkeit der π -facialen Selektivität von der Elektrophilie des Reagens (der Persäure) bei der Reaktion mit α -Damascon **1** sowie den sechs strukturell verwandten Cyclogeranylverbindungen **2–7**. Beachtlicherweise fanden wir in allen untersuchten Fällen die gleiche Tendenz: je stärker die Persäure, desto höher die *syn*-Selektivität. Diese Resultate schreiben wir ausgeprägten

[*] Dr. C. Fehr

Firmenich SA, Corporate R&D Division
Postfach 239, CH-1211 Genf 8 (Schweiz)
Fax: (+41) 22-780-3334
E-mail: charles.fehr@firmenich.com

[**] Ich danke O. Etter und S. Chappuis für die sorgfältige Durchführung der Experimente, W. Thommen für die NOE-Experimente und Dr. J.-Y. de Saint Laumer für die PM3-Rechnungen.



elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen dem Alken und starken Persäuren mit entsprechend höherem elektrostatischen Potential zu.

Aus Sicht der Synthese ist die diastereoselektive Epoxidierung chiraler α -Cyclogeranylsysteme von hoher Bedeutung. In mehreren auf das Forskolin-[6] oder Taxangerüst[7] ausgerichteten Synthesen wurde diese Möglichkeit genutzt, um den durch Epoxidspaltung zugänglichen isomeren Alkohol des Strukturtyps (R)-15 aufzubauen. Darüber hinaus hat sich

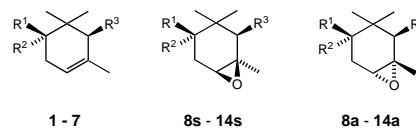
diese Umsetzung für die Synthese von Carotenen[8] und Edulanen[9] sowie von Strigol[10] und anderen Terpenoiden[11] als nützlich erwiesen.

Im Laufe unserer Arbeiten stellten wir fest, daß die Epoxidkonfigurationen trotz der grundlegenden Arbeiten von Eugster[8] des öfteren falsch zugeordnet wurden waren.[6b, 9b, 10b, 11b] In bezug auf die geplante Chiralitätsübertragung von (S)-1 nach (R)-15[12] ist diese stereochemische Problemstellung aber wesentlich.

Die bekannte bevorzugte *syn*-Epoxidierung von α -Ionon 4 mit 3-Chlorperbenzoësäure (*m*CPBA) in CHCl_3 veranlaßte uns, dieses Reagens für die Epoxidierung von 1 einzusetzen. Während *m*CPBA in CH_2Cl_2 eine 85:15-Mischung aus den Epoxyketonen 8s und 8a gab (66:34 in Toluol), erwies sich Peressigsäure als etwas weniger selektiv (80:20 in CH_2Cl_2 , 58:42 in Toluol; Tabelle 1).^[13] Demgegenüber verursachte die hochreaktive Permaleinsäure eine diastereofaciale Selektivität von 99.3:0.7 (98:2 in Toluol) zugunsten von 8s. Deshalb testeten wir als nächstes die stärkste allgemein verwendbare Persäure, die Trifluorperessigsäure. Sogar bei -50°C war die Reaktion äußerst schnell und lieferte 8s mit ausgezeichneter Diastereoselektivität (99.8:0.2) und in 95% Ausbeute.^[14] Eine ausgeprägte Umkehr der Selektivität wurde mit *tert*-Butylhydroperoxid/[Mo(CO)₆] erreicht.^[15] In Dichlor Ethan bei 70°C wurde die Bildung des *anti*-Epoxids stark favorisiert (89:11).

In Anbetracht dieser faszinierenden Resultate weiteten wir unsere Studie auf die Substrate 2–7 aus, die wir mit den gleichen Epoxidierungsreagentien umsetzten. Interessanterweise folgen alle Alkene 1–7 dem gleichen reagensabhängigen Selektivitätstrend: Die größte *syn*-Präferenz wird mit Trifluorperessigsäure beobachtet, gefolgt von der mit Permaleinsäure und der mit *m*CPBA. Demgegenüber weist Peressigsäure in allen Fällen eine geringere Reaktivität auf und führt zu einem größeren Anteil an *anti*-Epoxid. Die höchste Präferenz zugunsten der *anti*-Epoxidierung wird mit

Tabelle 1. *syn/anti*-Verhältnisse (8s–14s/8a–14a) bei der Epoxidierung von 1–7.^[a]



- 1, 8s, 8a, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = (\text{E})\text{-COCH}=\text{CHMe}$
 2, 9s, 9a, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{COOMe}$
 3, 10s, 10a, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{CH}(\text{OCH}_3)_2$
 4, 11s, 11a, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = (\text{E})\text{-CH}=\text{CHCOMe}$
 5, 12s, 12a, $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{Bu}$
 6, 13s, 13a, $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{Me}$, $\text{R}^3 = \text{COOMe}$
 7, 14s, 14a, $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$, $\text{R}^3 = \text{COOMe}$

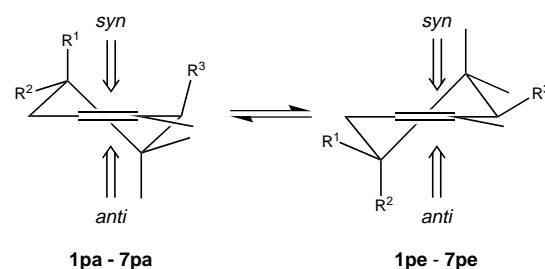
	1	2	3	4	5	6	7
$\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}^{[b]}$	99.8:0.2	99.5:0.5	100:0	95:5	96:4	100:0	81:19
Permaleinsäure ^[c]	99.3:0.7	97:3	—	—	—	—	22:78
<i>m</i> CPBA ^[d]	85:15	79:21	94:6	85:15	84:16	94:6	6:94
$\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}^{[e]}$	(58:42)	(47:53)	(88:12)	84:16	85:15	(88:12)	3:97
<i>t</i> BuO ₂ H/	11:89	14:86	(71:29)	(60:40)	74:26	(71:29)	2:98
[Mo(CO) ₆] ^[f]							

[a] Die Geschwindigkeiten der Reaktionen sind durch unterschiedliche Darstellung der Verhältnisse qualitativ unterschieden: schnell, mäßig, (langsam).

[b] CH_2Cl_2 , Na_2CO_3 , -50°C . [c] Maleinsäureanhydrid, 70proz. wäbr. H_2O_2 , CH_2Cl_2 , 20°C . [d] CH_2Cl_2 , 0 – 20°C . [e] Toluol, Na_2CO_3 , 20 – 50°C . [f] $\text{ClCH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$, 70°C .

tert-Butylhydroperoxid in Gegenwart katalytischer Mengen an [Mo(CO)₆] erzielt.

Wie von Eugster angegeben, ist das stabilste Konformer von 4 das mit pseudoaxialer Seitenkette (**4pa**), und die *syn*-selektive Epoxidierung wurde durch die Tatsache erklärt, daß die axiale Methylgruppe den Persäureangriff von unten (*anti*) sterisch behindert (Schema 1). Diese Erklärung kann auch



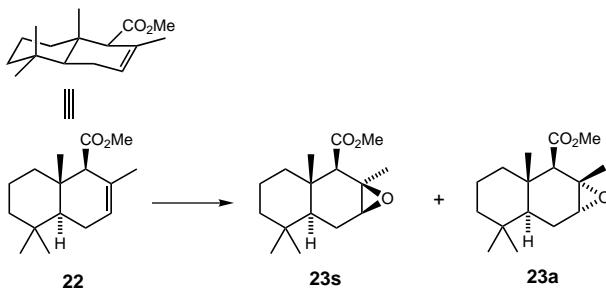
Schema 1. Die Konformere von 1–7. ΔH [kcal mol⁻¹] zugunsten des pseudoaxialen Konformers (PM3): 1 (1.35), 2 (1.47), 3 (3.18), 4 (0.93), 5 (1.28), 6 (2.09); zugunsten des pseudoäquatorialen Konformers: 7 (1.60).

auf die hier beschriebenen Epoxidierungen von 1, 2, 4 und 5 mit *m*CPBA angewendet werden, bei denen beide im Gleichgewicht stehenden Konformere rasch reagieren. Darüber hinaus können wir ableiten, daß die pseudoaxialen Konformere fast ausschließlich *syn*-selektiv reagieren und die pseudoäquatorialen hauptsächlich *anti*-selektiv, da die beobachteten Diastereoseitendiskriminierungen ungefähr den konformativen Präferenzen entsprechen (Tabelle 1). Die beobachteten Tendenzen bei Verwendung von Peressigsäure statt *m*CPBA sind eine erniedrigte Reaktivität und eine niedrigere Selektivität.^[13] Wahrscheinlich spricht die weniger elektrophile Peressigsäure stärker auf sterische Faktoren an. Demzufolge sind *anti*-Epoxidierungen der pseudoäquatoria-

len Konformere schneller als die über die pseudoaxialen Konformere verlaufenden *syn*-Epoxidierungen. Die erhöhte Reaktivität von **7** im Vergleich zu der des Diastereomers **6** (Konkurrenzexperiment) ist auch in Einklang mit einem bevorzugten pseudoäquatorialen Reaktionskonformer in diesem System. Diese Tendenz zugunsten der *anti*-Epoxidierung ist im Falle der Mo-katalysierten Epoxidierung, bei der sterische Effekte überwiegen, am stärksten ausgeprägt.

Trifluorperessigsäure ist das bei weitem reaktivste Epoxidierungsmittel. Es führt zu einer deutlich ausgeprägten Bevorzugung für die *syn*-Epoxidierung bei allen untersuchten Substraten (gefolgt von der mit Permaleinsäure). Bemerkenswerterweise gilt diese Aussage auch für den Kohlenwasserstoff **5**, der mangels polarer Gruppen nicht durch Wasserstoffbrückenbildung komplexiert werden kann.

Die bevorzugte *syn*-Epoxidierung der Alkene **1–6**, bei denen die pseudoaxialen Konformere dominieren, überrascht nicht, jedoch besagt das Ausmaß der *syn*-Selektivität (>200:1), daß auch die pseudoäquatorialen Konformere **1pe** und **2pe** bevorzugt *syn*-epoxidiert werden. Tatsächlich gibt der Ester **7**, der im Grundzustand eine pseudoäquatoriale Konformation aufweist, ein *syn*-Epoxid-angereichertes Produktgemisch (**14s:14a** = 81:19). Um den kontrasterischen Reaktionsablauf mit **7** zu erläutern, wurde das starre *trans*-Dekalin **22**^[16] mit pseudoäquatorialer Estergruppe der Epoxidierung unterworfen. Während die *m*CPBA-Epoxidierung das *anti*-Epoxid **23a** liefert,^[16] reagiert $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ bevorzugt von der stärker gehinderten Seite (**23s:23a** = 82:18). Die Selektivität von Permaleinsäure liegt dazwischen (22:78; Schema 2).



Schema 2. Epoxidierung von *trans*-Decalin **22**, das eine pseudoäquatorial fixierte Estergruppe aufweist. *syn:anti* = 82:18 (mit $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ in CH_2Cl_2), 22:78 (mit Permaleinsäure in CH_2Cl_2), 5:95^[16] (mit *m*CPBA in CH_2Cl_2), 3:97 (mit $\text{CH}_3\text{CO}_3\text{H}$ in Toluol).

Dieses Resultat deutet auf einen kontrasterischen (und wahrscheinlich auch kontralelektronischen)^[17] Verlauf, kann aber mit elektrostatischen Wechselwirkungen erklärt werden, welche bei den Reaktionen mit $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$, das ein sehr hohes elektrostatisches Potential (positive Partialladung) aufweist, an Bedeutung gewinnen. Bei diesen sehr raschen und exotherm verlaufenden Reaktionen, bei denen kaum eine Polarisierung notwendig ist, um den frühen Übergangszustand zu erreichen, wird die Annäherung von $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ durch eine anziehende Coulomb-Wechselwirkung mit der elektro-nenreicherer π -Seite bestimmt^[18]. Dieses Verhältnis zwischen Reaktivität und Selektivität widerspricht dem allgemein akzeptierten Prinzip, daß eine bessere Diskriminierung zwi-

schen diastereomeren Übergangszuständen mit Reagentien mäßiger Reaktivität erreicht wird.

Houk und Mitarbeiter^[5a] haben gezeigt, daß *syn*-Additionen starker Elektrophile ($\text{AcCl}/\text{AlCl}_3$ oder $:\text{CCl}_2$) mit Iso-propylidenbenzonorbornenen von einer Präassoziation zwischen dem Elektrophil und dem aromatischen Ring herühren, während schwache Elektrophile (z. B. *m*CPBA oder *N*-Bromsuccinimid (NBS)) bevorzugt auf der gegenüberliegenden Seite reagieren, auf der eine Polarisierung durch die Beteiligung von π -Orbitalen erleichtert wird. In der vorliegenden Arbeit werden verschiedene Elektrophile, die dem gleichen Reaktionstyp angehören, verglichen, und es wird zum ersten Mal beschrieben, wie elektrostatische Effekte für die Steigerung der π -Seitenselektivität bei Epoxidierungen genutzt werden können.

syn-Selektive Epoxidierungen mit $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ wurden bereits bei einigen pseudoaxial fixierten Alkoxy-cyclohexenen beobachtet,^[14a] schienen aber auf spezielle Fälle beschränkt zu sein. Später wurde gezeigt, daß *m*CPBA Cyclohexene und Cyclopentene, die Amid-, Ester-^[2a,b] oder Ketogruppen^[2c] enthalten, mit mäßiger bis ausgezeichneter *syn*-Selektivität epoxidiert.

Um zu veranschaulichen, daß unsere Resultate nicht auf ausgewählte Substratklassen beschränkt sind, wurden die Ester **24** und **25** sowie das Keton **26** sowohl mit $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ als

Tabelle 2. Epoxidierung der Alkenester **24** und **25**, sowie des Ketons **26** und Vergleiche mit Literaturresultaten.

	n	X	Persäure	<i>syn:anti</i> (Ausb. [%])
				24 - 26 27s - 29s 27a - 29a
24	–	OMe	$\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$	94:6 ^[a]
			<i>m</i> CPBA	100:0 (84) ^[b]
			78:22 (91) ^[a, b] (X = iPr; 3:1 ^[2b])	
25	CH_2	OMe	$\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$	96:4 ^[a]
			$\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$	99:1 (63) ^[b]
			<i>m</i> CPBA	68:32 (87) ^[a, b] (4:1 ^[2a])
26	CH_2	Me	$\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$	100:0 (77) ^[a, b]
			<i>m</i> CPBA	80:20 ^[a]
			<i>m</i> CPBA	88:12 (86) ^[b] (100:0 (61) ^[2c])

[a] Erste Probenentnahme. [b] Destilliertes Produkt.

auch mit *m*CPBA epoxidiert (Tabelle 2). Diese Epoxidierungen wurden in wäßrigem $\text{NaHCO}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ durchgeführt, weil die *anti*-Epoxide **27a–29a** in Gegenwart von Säuren leicht gespalten werden. Tatsächlich ergab eine sorgfältige GC-Analyse, daß die *syn/anti*-Verhältnisse während der Reaktion und Isolierung ständig steigen. In Widerspruch zur Behauptung von Armstrong und Mitarbeitern^[2c] wird das Keton **26** nur mit $\text{CF}_3\text{CO}_3\text{H}$ als Reagens hoch *syn*-selektiv epoxidiert.^[19]

Experimentelles

(–)**8s**: Eine 70proz. wäßrige H_2O_2 -Lösung (1.62 g, 33.4 mmol) wurde bei 0 °C zu einer Lösung von $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ (14.8 g, 9.9 mL, 70 mmol) in CH_2Cl_2

(25 mL) gegeben. Nach 30 min wurde das Gemisch zu einer auf -50°C gekühlten Suspension von $(S)(-)\text{-1}$ (99 % ee)^[20] (4.80 g, 25.0 mmol) und Na_2CO_3 (7.80 g, 75.0 mmol) in CH_2Cl_2 (30 mL) getropft. Nach der Zugabe (30 min) wurde die Mischung in wäßrige Na_2SO_3 -Lösung gegossen und diese anschließend mit Diethylether extrahiert. Die organische Phase wurde mit H_2O , gesättigter NaHCO_3 - und gesättigter NaCl -Lösung gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4), eingeengt und im Kugelrohrofen destilliert (Orienttemperatur $80-90^{\circ}\text{C}$, 0.7 torr). Ausbeute: 5.06 g $(-)\text{-8s}$ (95 %); $[\alpha]_D^{20} = -136$ ($c = 0.03$ in CHCl_3), 99 % ee (GC mit chiraler Säule); $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.59$ (C(6)H); $^{13}\text{C-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 31.8$ (C(2)).

$(-)\text{-8a}$: Eine Mischung aus $[\text{Mo}(\text{CO})_6]$ (56 mg, 0.21 mmol), Dichlorethan (6 mL) und $t\text{BuOOH}$ (3 M in Isooctan, 6 mL, 18 mmol) wurde 30 min auf 70°C erhitzt und dann in 15 min zu einer gerührten, erhitzten (80°C) Mischung aus $(S)(-)\text{-1}$ (99 % ee)^[20] (2.00 g, 10.4 mmol), Na_2HPO_4 (11 mg) und Dichlorethan (12 mL) gegeben. Nach 1 h wurde die Mischung abgekühlt und das Produkt wie oben angegeben isoliert. Die durch Destillation erhaltene Mischung (1.84 g; $\text{8a:8s} = 89:11$; GC: 90 %, Ausbeute: 76 %) wurde chromatographisch aufgetrennt (SiO_2 ; Cyclohexan/AcOEt, 98/2). $(-)\text{-8a}$: 1.32 g (61 %); $[\alpha]_D^{20} = -66$ ($c = 0.06$ in CHCl_3), 99 % ee (GC mit chiraler Säule); $^1\text{H-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.12$ (C(6)H); $^{13}\text{C-NMR}$ (360 MHz, CDCl_3): $\delta = 32.6$ (C(2)).

Eingegangen am 17. Februar 1998 [Z11474]

Stichwörter: Elektrostatische Wechselwirkungen • Epoxidierungen • Konformationsanalyse • Persäuren

- [1] a) A. H. Hoveyda, D. A. Evans, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1307; b) A. S. Rao in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, New York, **1991**, S. 357; c) B. Plesnicar in *Oxidation in Organic Chemistry, Part C* (Hrsg.: W. S. Trahanowsky), Academic Press, New York, **1978**, S. 211; d) V. G. Dryuk, *Tetrahedron* **1976**, *32*, 2855; e) G. Berti, *Top. Stereochem.* **1973**, *7*, 93.
- [2] a) P. Kovcovsky, I. Stary, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3236; b) F. Mohamadi, M. M. Spees, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1309; c) A. Armstrong, P. A. Barsanti, P. A. Clarke, A. Wood, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6155; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1996**, 1373; d) Lit. [1a].
- [3] B. Rickborn, S.-Y. Lwo, *J. Org. Chem.* **1965**, *30*, 2212; E. Vedejs, D. M. Gapinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5058; S. L. Schreiber, T. Sammakia, B. Hulin, G. Schulte, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 2106; Lit. [1e].
- [4] S. Srivastava, W. J. le Noble, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5874; J. Lau, E. M. Gonikberg, J. Hung, W. J. le Noble, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11421; L. A. Paquette, G. J. Wells, M. C. Böhm, R. Gleiter, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 7122.
- [5] a) J. D. Wu, Y. Li, J. Na, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4625; S. D. Kahn, C. F. Pau, W. J. Hehre, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7396; K. Bowden, E. J. Grubbs, *Chem. Soc. Rev.* **1996**, 171.
- [6] a) M. I. Colombo, J. Zinczuk, E. A. Ruveda, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 963; b) K. C. Nicolaou, W. S. Li, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 421.
- [7] K. C. Nicolaou, W.-M. Dai, R. K. Guy, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 38; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 15.
- [8] P. Uebelhart, A. Baumeler, A. Haag, R. Prewo, J. H. Bieri, C. H. Eugster, *Helv. Chim. Acta*, **1986**, *69*, 1986, zit. Lit.
- [9] a) W. Francke, S. Schulz, V. Sinnwell, W. A. König, Y. Roisin, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 1195; b) H. Okawara, S. Kobayashi, M. Ohno, *Heterocycles*, **1979**, *13*, 191.
- [10] a) D. W. Brooks, E. Kennedy, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 277; b) E. M. Mangnus, B. Zwanenburg, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1992**, *111*, 155.
- [11] a) E. R. Koft, T. A. Broadbent, *Org. Prep. Proced. Int.* **1988**, *20*, 199; b) R. Kaiser, D. Lamparsky, *Helv. Chim. Acta* **1979**, *62*, 1878; A. Chakraborty, G. K. Kar, J. K. Ray, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 8513; c) C. Chapuis, K. H. Schulte-Elte, *Tetrahedron* **1995**, *78*, 165.
- [12] Die Verbindung **15** mit allerdings unbekannter Enantiomerenzusammensetzung wurde als Bestandteil des Virginia-Tabaks identifiziert und als wertvolle Geschmackskomponente erkannt: A. J. N. Bolt, S. W. Purkis, J. S. Sadd, *Phytochemistry*, **1983**, *22*, 613; D. Helmlinger,

- V. Krasnobajew (Givaudan), CH 654,567, **1986** [*Chem. Abstr.* **1986**, *105*, 113607h].
- [13] Diese Änderungen sind in Toluol (und in Gegenwart von Na_2CO_3 -Puffer) stärker ausgeprägt als in CH_2Cl_2 ; zu Lösungsmittelleffekten siehe: H. Kropf, M. R. Yazdanmehrsh, *Tetrahedron* **1974**, *30*, 3455.
- [14] a) B. A. McKittrick, B. Ganem, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 4895; b) W. D. Emmons, A. S. Pagano, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, *77*, 89.
- [15] B. E. Rossiter, T. R. Verhoeven, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4733.
- [16] F. E. Ziegler, B. H. Jaynes, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 5875.
- [17] Auf der *anti*- π -Seite von **7pe** ist die Elektronendichte im HOMO höher als auf der *syn*-Seite (PM3).
- [18] Aus PM3-Berechnungen der durch das elektrostatische Potential beschriebenen Oberflächen gleicher Elektronendichte^[5] von **1pa**–**7pa**, **1pe**–**7pe** und **22** geht hervor, daß das elektrostatische Feld jeweils auf der *syn*-Seite negativer ist.
- [19] Ein Gutachter schlug vor, die Arbeit von T. Linker, K. Peters, E.-M. Peters und F. Rebien (*Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2662; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2487) als Beispiel für eine *syn*-selektive Epoxidierung eines Cyclohexenesters zu zitieren. Gemäß den Autoren ist die Selektivität ausschließlich sterischen Einflüssen der *trans*-ständigen Phenylgruppe zuzuschreiben. Jedoch deuten die Ergebnisse von in unserem Labor durchgeföhrten Vorversuchen darauf hin, daß auch ohne die Phenylgruppe die *syn*-Seitenselektivität vorwiegt und daß mit $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}$ die höchste *syn*-Selektivität erreicht wird.
- [20] C. Fehr, J. Galindo, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1967; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *34*, 1023.

Eine effiziente Nickel-katalysierte Kreuzkupplung zwischen C-sp³-Zentren**

Riccardo Giovannini, Thomas Stüdemann, Gaelle Dussin und Paul Knochel*

Die Kreuzkupplung zwischen einer Organometall- und einer organischen Halogenverbindung ist eine wichtige Methode zur Knüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen. Während übergangsmetallkatalysierte Kreuzkupplungen zwischen C-sp²-Zentren gut untersucht sind^[1] und auch in komplexen Synthesen oft eingesetzt werden,^[2] erfordert die Verknüpfung zweier C-sp³-Zentren häufig stöchiometrische Mengen an Organocupraten,^[3] womit einige Nachteile verbunden sind: Zum einen werden mehrere Äquivalente einer Kupplungskomponente benötigt, wenn ein Äquivalent in der Organocupratverbindung verbleibt und sich nicht übertragen läßt; zum anderen ist die Anwendung in der Synthese wegen der geringen Toleranz von Lithium- und Magnesiumcupraten gegenüber funktionellen Gruppen eingeschränkt.^[4] Wir haben bereits berichtet, daß eine Doppelbindung in γ -Position zur Kohlenstoff-Halogen-Bindung die reduktive Eliminie-

[*] Prof. Dr. P. Knochel, Dr. R. Giovannini, Dr. T. Stüdemann, Dipl.-Ing. G. Dussin
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Fax: (+49) 6421-28-2189
E-mail: knochel@ps1515.chemie.uni-marburg.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 260, Leibniz-Programm) und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken den Firmen Witco, BASF, Bayer, Chemetall und SIPSY (Frankreich) für ihre großzügigen Chemikalienspenden.