

Werte der Carboxygruppen,^[8] sind ebenfalls möglich. Sobald beide Monolactone in Reinform vorliegen, werden wir weitere NMR-Untersuchungen^[6] durchführen; Modellrechnungen sind bereits im Gange.

Mit zwei unterschiedlichen Methoden wurden die beiden Monolactone von α -2,8-verknüpfter Trisialinsäure regioselektiv synthetisiert. Durch Neuraminidase-Hydrolyse können die Regiosomere unterschieden werden. Mit diesen Verfahren sollten auch Lactone anderer Oligomere zugänglich werden, so daß deren biologische Wirkung untersucht werden kann.

Experimentelles

Reagentien: α -2,8-Verknüpfte Tri-N-acetylneuraminsäure **1** ($[\rightarrow 8\text{Neu-5Aca}2 \rightarrow]$) wurde mit der Hilfe von Prof. Yasuo Inoue (NGK Biochemical Ltd., Handa, Japan) erhalten. Neuraminidase aus *Anthrobacter ureafaciens* wurde von der Fa. Sigma (St. Louis, USA) bezogen. Alle anderen Reagenzien für die Umsetzungen und die Hochleistungs-Kapillarelektrophorese (HPCE) wurden in der höchsten kommerziell verfügbaren Reinheit eingesetzt.

Lactonbildung von α -2,8-verknüpfter Tri-N-acetylneuraminsäure: 25 µg Tri-N-acetylneuraminsäure wurden bei Raumtemperatur in 1 mL Eisessig inkubiert. Die Reaktion wurde durch Ausfrieren mit flüssigem Stickstoff abgebrochen, und die Mischung wurde sofort im Vakuum von Essigsäure befreit (SpeedVac, Fa. Savant, USA). Die getrockneten Proben wurden in zweifach destilliertem Wasser gelöst, und ein Aliquot (5 µL) wurde per HPCE analysiert.

Synthese des Dilactons **4**: 25 µg Tri-N-acetylneuraminsäure wurden bei Raumtemperatur 8 h in 1 mL Eisessig stehen gelassen, mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und anschließend sofort im Vakuum von Essigsäure befreit (SpeedVac, Fa. Savant, USA).

Hydrolyse von **4**: 50 µg **4** wurden bei 37 °C in 500 µL 0.1N $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ -Lösung gelöst. Nach 20, 40 und 80 min wurde ein Aliquot entnommen, mit flüssigem Stickstoff ausgefroren und getrocknet (SpeedVac, Fa. Savant, USA). Die Proben wurden in zweifach destilliertem Wasser gelöst, und ein Aliquot (5 µL) wurde per HPCE analysiert.

Chromatographische Analyse: Die Kapillarelektrophoresen wurden mit einem Beckman-Kapillarelektrophoresesystem (P/ACE 2100) und einer Quarzkapillare (118 cm × 75 µm) bei 20 kV und 25 °C durchgeführt. 50 mmol eines Phosphatpuffers (pH 8.0) wurden als Laufmittel eingesetzt. Der Verlauf wurde anhand der UV-Absorption bei 200 nm verfolgt. Die Proben wurden 3 s mit Stickstoff unter hohem Druck (1.3 bar) in die Kapillare injiziert. Die Kapillare wurde durch 3 min Spülen mit zweifach destilliertem Wasser und anschließendes 5 min Waschen mit 0.1N NaOH regeneriert.

Neuraminidase-Hydrolyse: Gemische aus den unterschiedlichen Lactonen (10 µg) in 100 mM Ammoniumacetatpuffer (pH 5) wurden bei Raumtemperatur in 20-µL-CE-Röhrchen dem Enzym Neuraminidase (1 mU) aus *Anthrobacter ureafaciens* ausgesetzt. Die Hydrolyse wurde durch in regelmäßigen Abständen durchgeführte HPCE-Analysen verfolgt.

FAB-Massenspektrometrie: FAB-Massenspektren der Proben wurden im Negativ-Ionen-Modus mit einem Autospec-OA-TOF-Massenspektrometer (Micromass, Großbritannien) aufgenommen, das mit einer Caesium-Ionenquelle ausgestattet war (26 kV). Die Proben wurden als Lösung in Milli-Q-Wasser auf die Proben spitze aufgebracht (Monothioglycerin-Matrix).

Eingegangen am 29. Juli 1998 [Z12220]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 686–689

Stichwörter: Kapillarelektrophorese • Lactone • Sialinsäuren

[1] a) F. A. Troy II, *Glycobiology* **1992**, *2*, 5–23; b) U. Rutishauser, A. Acheson, A. K. Hall, D. M. Mann, J. Sunshine, *Science* **1988**, *240*, 53–57; c) K. Kitajima, S. Inoue, Y. Inoue, F. A. Troy II, *J. Biol. Chem.* **1988**,

263, 18269–18276; d) C. Zuber, P. M. Lackie, W. A. Caterall, J. Roth, *J. Biol. Chem.* **1992**, *267*, 9965–9971; e) S. Inoue, M. Iwasaki, *Biochem. Biophys. Res. Commun.* **1978**, *83*, 1018–1023; f) J. B. Robbin, G. H. McCracken, Jr., E. C. Gotschlich, F. Ørskov, I. Ørskov, L. A. Hanson, *N. Engl. J. Med.* **1974**, *290*, 1216–1220; g) M. S. Schiffer, E. Oliverira, M. P. Glode, G. H. McCracken, Jr., L. M. Sarff, J. B. Robbin, *Pediatr. Res.* **1976**, *10*, 82–87.

- [2] a) M. R. Lifely, A. S. Gilbert, C. Moreno, *Carbohydr. Res.* **1981**, *94*, 193–203; b) M. R. Lifely, A. S. Gilbert, C. Moreno, *Carbohydr. Res.* **1984**, *134*, 229–243.
- [3] a) L. Riboni, S. Sonnino, D. Acquotti, A. Malesci, R. Ghidoni, H. Egge, S. Mingrino, G. Tettamanti, *J. Biol. Chem.* **1986**, *261*, 8514–8519; b) G. A. Nores, T. Dohi, M. Taniguchi, S. Hakomori, *J. Immunol.* **1989**, *143*, 3171–3176; c) R. Bassi, L. Riboni, S. Sonnino, *Carbohydr. Res.* **1989**, *193*, 141–146.
- [4] S. Ando, R. K. Yu, J. N. Scarsdale, S. Kusunoki, J. H. Prestegard, *J. Biol. Chem.* **1989**, *264*, 3478–3483.
- [5] a) R. K. Yu, T. A. W. Koerner, S. Ando, H. C. Yohe, J. H. Prestegard, *J. Biochem.* **1985**, *98*, 1367–1373; b) B. Maggio, T. Agria, R. K. Yu, *Biochemistry* **1990**, *29*, 8729–8734.
- [6] Die folgenden Zuordnungen der Signale von **2** basieren auf 2D-NMR-Untersuchungen. Die vollständige und detaillierte NMR-Charakterisierung ist im Gange und wird an anderer Stelle veröffentlicht werden.
¹H-NMR (500 MHz, HOD): $\delta = 1.694$ (1H, t, $J_{3a-3e} = J_{3e-4} = 12$ Hz, H-3a[II]), 1.740 (1H, t, $J_{3a-3e} = J_{3e-4} = 12$ Hz, H-3a[III]), 1.830 (1H, t, $J_{3a-3e} = J_{3e-4} = 13$ Hz, H-3a[I]), 2.065 (6H, s, 2Acetyl), 2.088 (3H, s, Acetyl), 2.229 (1H, dd, $J_{3e-3a} = 12$, $J_{3e-4} = 4.5$ Hz, H-3e[II]), 2.254 (1H, dd, $J_{3e-3a} = 12$, $J_{3e-4} = 4.5$ Hz, H-3e[III]), 2.814 (1H, dd, $J_{3e-3a} = 12$, $J_{3e-4} = 4.5$ Hz, H-3e[II]), 3.625 (1H, m, H-4[II]), 3.651 (1H, m, H-4[III]), 3.802 (1H, m, H-5[III]), 3.895 (1H, m, H-5[II]), 3.973 (1H, m, H-5[III]), 4.022 (1H, m, H-4[I]). [I] steht für die Zuckereinheit am reduzierenden Ende von **2** und [III] für die am nichtreduzierenden Ende. Zur Zuordnung siehe auch: T. Ercégoovic, G. Magnusson, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 179–184; Lit. [4].
- [7] a) C.-H. Lin, B. W. Murray, I. R. Ollmann, C.-H. Wong, *Biochemistry* **1997**, *36*, 780–785; b) T. Sugai, C.-H. Lin, G.-J. Shen, C.-H. Wong, *Bioorg. Med. Chem.* **1995**, *3*, 313–320.
- [8] A. E. Manzi, H. H. Higa, S. Diaz, A. Varki, *J. Biol. Chem.* **1994**, *269*, 23617–23624.

Eine nahezu ideale asymmetrische Autokatalyse mit (2-Alkinyl-5-pyrimidyl)alkanolen**

Takanori Shibata, Shigeru Yonekubo und Kenso Soai*

Die organische Synthese spielt in den Natur- und den technischen Wissenschaften eine zentrale Rolle, und die Entwicklung von Synthesemethoden, die mit ausgezeichneter Chemo- und Stereoselektivität verlaufen, ist ein wichtiges Ziel der Organiker.^[1] Reaktionen, die in lebenden Organismen durch Enzyme katalysiert werden, verlaufen mit extrem hohen Chemo- und Stereoselektivitäten. Bedenkt

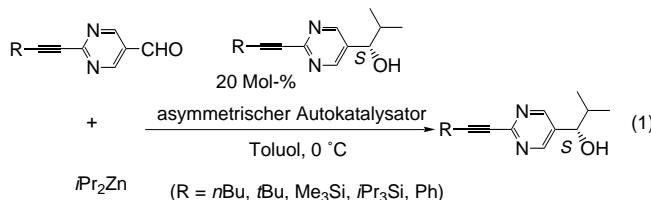
[*] Prof. Dr. K. Soai, Dr. T. Shibata, S. Yonekubo
Department of Applied Chemistry, Faculty of Science
Science University of Tokyo
Kagurazaka, Shinjuku-ku, Tokyo 162–8601 (Japan)
Fax: (+81) 3-3235-2214
E-mail: ksoai@ch.kagu.sut.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur, die Kurata-Stiftung und ein SUT Grant for Research Promotion unterstützt.

man, daß Enzyme Makromoleküle sind, die aus Tausenden von Aminosäuren bestehen, wird klar, daß die Entwicklung eines chiralen Katalysators, der entsprechend hohe Enantioselektivitäten liefert, eine große Herausforderung ist.^[2] Während eine Reihe hoch enantioselektiver Reaktionen (>90% ee) bekannt ist, ist es kaum möglich, enantioselektive Reaktionen zu entwickeln, die mehr als 99.5% ee erzielen, selbst wenn sie nicht autokatalysiert verlaufen sollen. Im allgemeinen ist es schwierig, eine Reaktion mit einem ee-Wert >99.5% zu erhalten, weil der Unterschied in der Gibbs-Energie ($\Delta\Delta G^\ddagger$) zwischen den Übergangszuständen einer Reaktion, die die R- und S-Isomere ergeben, kinetisch exponentiell mit der Zunahme der Enantioselektivität größer wird.^[3] Wir haben asymmetrische Autokatalysen untersucht, bei denen Katalysator und Produkt die gleiche Struktur und Konfiguration haben.^[4, 5]

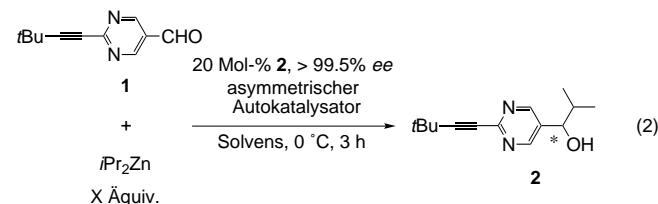
1996 haben wir die erste hoch enantioselektive Autokatalysereaktion vorgestellt,^[5b] doch sogar diese Reaktion erreichte keine perfekte Enantioselektivität: Wenn ein Pyrimidylalkanol mit einem hohen ee-Wert als asymmetrischer Autokatalysator eingesetzt wurde, blieb der ee-Wert des gebildeten Pyrimidylalkanols bei maximal 98.2%, und die chemische Ausbeute war nicht höher als 80%, weil Nebenprodukte gebildet wurden und der Aldehyd nicht vollständig abreagierte. Nun berichten wir über eine nahezu perfekte asymmetrische Autokatalysereaktion, die extrem hohe Enantioselektivitäten (>99.5% ee) und nahezu quantitative chemische Ausbeuten (>99%) liefert.

Um einen besseren asymmetrischen Autokatalysator zu finden, wurden zahlreiche 5-Pyrimidylalkanole mit einer Alkinylgruppe an der 2-Position des Pyrimidinrings als Autokatalysatoren in der enantioselektiven Alkylierung mit Diisopropylzink (2.2 Äquiv.) getestet [Gl. (1)]. Unterschiede in



der Selektivität wurden beim Einsatz von (2-Alkinylpyrimidyl)alkanolen mit geringem ee-Wert deutlich: Der Katalysator mit einer *n*-Butylgruppe am Alkinrest lieferte ausgehend von 5.8% ee das Produkt einschließlich Katalysator mit 21.2% ee. Die Einführung einer *tert*-Butyl- oder einer Trimethylsilylgruppe war wesentlich effektiver (5.5 → 69.6% ee bzw. 8.4 → 74.2% ee). Dagegen reduzierte die Einführung der noch sperrigeren Triisopropylsilylgruppe die katalytische Aktivität (8.6 → 8.8% ee). Die Phenylgruppe war ebenfalls effektiv (5.9 → 47.3% ee), jedoch weniger als die *tert*-Butylgruppe. Die Ergebnisse zeigen, daß ein mäßiger elektronenziehender Effekt, der vom Alkinrest herrührt, und die „richtige“ Sperrigkeit dieses Restes unerlässlich für eine nahezu perfekte asymmetrische Autokatalyse sind. Als optimaler asymmetrischer Autokatalysator wurde unter den untersuchten Pyrimidylalkanolen 1-(2-*tert*-Butylethynyl-5-pyrimidyl)-2-methyl-1-propanol **2** identifiziert.

Die enantioselektive Isopropylierung von 2-*tert*-Butylethynyl-pyrimidin-5-carbaldehyd **1** mit Diisopropylzink (in Toluol) und dem enantiomerenreinen (>99.5% ee) (S)-Pyrimidylalkanol (*S*)-**2** als asymmetrischem Autokatalysator wurde in Toluol durchgeführt [Gl. (2)]. Dabei entstand (*S*)-**2** in 98%



Ausbeute und mit 99.1% ee (Tabelle 1, Eintrag 1). Mit Cumol statt Toluol als Lösungsmittel stieg der ee-Wert auf 99.3% (Eintrag 2), und er nahm sogar auf über 99.5% zu, wenn eine Cumol-Lösung von Diisopropylzink verwendet wurde (Ein-

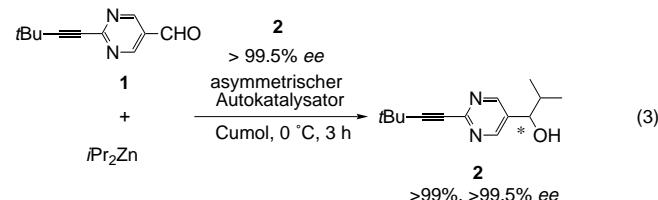
Tabelle 1. Asymmetrische autokatalytische Reaktionen gemäß Gleichung (2) mit (*S*)- und (*R*)-**2** (>99.5% ee).

Eintrag	X	Lösungsmittel	asym. Autokat. und Produkt ee [%]	neu gebildetes Produkt Ausb. [%]	neu gebildetes Produkt ee [%]
1	2.2	Toluol ^[a]	99.3 (S)	98	99.1 (S)
2	2.2	Cumol ^[a]	99.4 (S)	98	99.3 (S)
3	2.2	<i>tert</i> -Butylbenzol ^[a]	99.3 (S)	99	99.1 (S)
4	2.2	Cumol ^[b]	>99.5 (S)	99	>99.5 (S)
5	1.7	Cumol ^[b]	>99.5 (S)	>99	>99.5 (S)
6	1.7	Cumol ^[b]	>99.5 (R)	>99	>99.5 (R)

[a] Mit 1M iPr_2Zn in Toluol. [b] Mit 1M iPr_2Zn in Cumol.

trag 4). 1.7 Äquivalente Diisopropylzink ergaben (*S*)-**2** mit einem ee größer 99.5% und führten zu einem weiteren Anstieg der Ausbeute (>99%, Eintrag 5). Das (*R*)-Pyrimidylalkanol (*R*)-**2** ist ebenfalls ein extrem effizienter asymmetrischer Autokatalysator (Eintrag 6). Wir konnten somit für beide Konfigurationen von **2** eine nahezu perfekte asymmetrische Autokatalysereaktion durchführen (>99.5% ee, >99% Ausbeute).

Unter den als beste erkannten Reaktionsbedingungen (Tabelle 1, Eintrag 5) wurde die Umsetzung wiederholt durchgeführt, wobei die Produkte einer Runde als Edukte für die nächste dienten (Tabelle 2). Auch noch nach zehn



Runden verließen alle asymmetrischen autokatalytischen Reaktionen ideal (>99%, >99.5% ee). Der Faktor, um den die Menge an (*S*)-**2** relativ zur ursprünglich (Eintrag 1) als asymmetrischer Autokatalysator eingesetzten Menge zugenommen hatte, betrug nach fünf Runden etwa 10^3 (Eintrag 5) und nach zehn Runden etwa 10^7 (Eintrag 10), ohne daß dabei die Qualität des Katalysators abnahm. Somit ist in diesem Fall

Tabelle 2. Wiederholte asymmetrische Autokatalytische Reaktion (3). Die Verbindungen **2a–k** unterscheiden sich nur darin, in welcher Runde sie als Katalysatoren eingesetzt wurden.^[a]

Runde	asym. Autokat. <i>ee</i> [%]	Produkt Ausb. [%]	<i>ee</i> [%]	Verstärkungsfaktor ^[b]
1	>99.5 (2a)	>99	>99.5 (2b)	6
2	>99.5 (2b)	>99	>99.5 (2c)	6 ²
3	>99.5 (2c)	>99	>99.5 (2d)	6 ³
4	>99.5 (2d)	>99	>99.5 (2e)	6 ⁴
5	>99.5 (2e)	>99	>99.5 (2f)	6 ⁵ ≈ 8 × 10 ³
6	>99.5 (2f)	>99	>99.5 (2g)	6 ⁶
7	>99.5 (2g)	>99	>99.5 (2h)	6 ⁷
8	>99.5 (2h)	>99	>99.5 (2i)	6 ⁸
9	>99.5 (2j)	>99	>99.5 (2k)	6 ⁹
10	>99.5 (2k)	>99	>99.5 (2l)	6 ¹⁰ ≈ 6 × 10 ⁷

[a] Molverhältnis **1**:iPr₂Zn (in Cumol):Katalysator **2** = 1.0:1.7:0.2. [b] Der Faktor, um den die Menge an **2**, ausgehend von der Menge an **2**, die als asymmetrischer Autokatalysator in Runde 1 eingesetzt wurde, vervielfacht wurde.

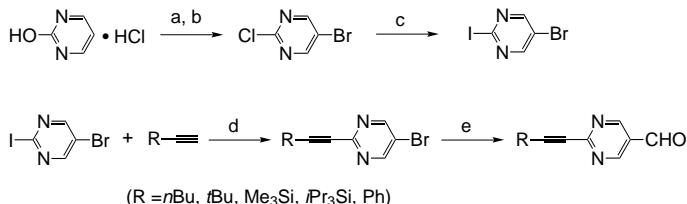
der Faktor, mit dem ein chirales Molekül vervielfältigt werden kann, beinahe unbegrenzt.

Bei dieser asymmetrischen Autokatalysereaktion wird nur ein Produkt (der Katalysator) erhalten. Entscheidend für die Bedeutung der Methode ist sicherlich, daß dieses Produkt in ein wichtiges chirales Synthese-Intermediat überführt werden kann. In der Tat können, wie von uns bereits berichtet, chirale 5-Pyrimidylalkanole ohne Racemisierung in α -Hydroxycarbonsäure-Derivate überführt werden.^[6]

Experimentelles

Tabelle 1, Eintrag 5: Eine Lösung von **1** (94.2 mg, 0.50 mmol) in Cumol (5.0 mL) wurde bei 0°C zu einem Gemisch aus (*S*)-**2** (23.3 mg, 0.10 mmol, >99.5% *ee*) in Cumol (12.0 mL) und iPr₂Zn (0.85 mL einer 1M Lösung in Cumol, 0.85 mmol), das 15 min bei 0°C gerührt worden war, gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 3 h bei 0°C gerührt, und anschließend wurde die Reaktion durch Zugabe von 1M Salzsäure (3 mL) und gesättigter wäßriger NaHCO₃ (9 mL) bei 0°C abgebrochen. Das Gemisch wurde über Celite filtriert und das Filtrat mit Ethylacetat (4 × 15 mL) extrahiert. Das Extrakt wurde über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet und unter verminderter Druck eingeengt. Cumol wurde durch Blitz-Säulenchromatographie entfernt (SiO₂, Hexan, dann Hexan/Ethylacetat 3/1), und man erhielt reines **2** (138.8 mg). Laut HPLC-Analyse des erhaltenen **2** an einer Säule mit chiraler stationärer Phase (Daicel Chiralcel OD, Laufmittel 3% 2-Propanol in Hexan, Durchfluß 1.0 mL min⁻¹, 254-nm-UV-Detektor, Retentionszeit 18.1 min für (*S*)-**2**, 26.9 min für (*R*)-**2**) betrug die Enantiomerenreinheit >99.5% *ee*. Daraus ergibt sich die Enantiomerenreinheit des neu gebildeten (*S*)-Alkohols (138.8 – 23.3 = 115.5 mg, 99.2% Ausbeute) zu >99.5% *ee*.

Synthese der 2-Alkinylpyrimidin-5-carbaldehyde (Schema 1): Kommerziell erhältliches 2-Hydroxypyrimidin-hydrochlorid wurde zu 5-Brom-2-chlorpyrimidin gemäß Lit. [7] halogeniert. Der Halogen austausch mit Iodwasserstoffsäure verlief an der 2-Position, und man erhielt 5-Brom-2-iodopyrimidin, das mit Alkinen in 80–99% Ausbeute zu den 2-Alkinyl-5-brompyrimidinen gekuppelt wurde.^[8] Die Lithierung des Bromids mit *n*-oder *tert*-Butyllithium und die anschließende Formylierung^[9] mit Ethylformiat lieferten die 2-Alkinylpyrimidin-5-carbaldehyde in 25–60% Ausbeute.



Schema 1. Synthese von 2-Alkinylpyrimidin-5-carbaldehyden. a) Br₂, H₂O; b) POCl₃, PhNMe₂, 55% über zwei Stufen; c) 57proz. HI, CH₂Cl₂, 93%; d) 1–2 Mol-% [Pd(PPh₃)₄], 2–4 Mol-% CuI, iPr₂NH, 80–99%; e) *n*BuLi oder *t*BuLi, anschließend HCO₂Et, THF oder Et₂O, 25–60%.

- [1] D. Seebach, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1363–1409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1320–1367.
- [2] a) *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, Weinheim, 1993; b) A. Togni, L. M. Venanzi, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 517–548; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 497–526.
- [3] a) J. D. Morrison, H. S. Mosher, *Asymmetric Organic Reaction*, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, **1971**, Kap. 1, S. 28–49; b) Y. Izumi, A. Tai, *Stereo-Differentiating Reactions*, Academic Press, New York, **1977**, Kap. 7, S. 178–184.
- [4] Für kurze Übersichten siehe a) K. Soai, T. Shibata, *Yuki Gosei Kagaku Kyokaishi (J. Synth. Org. Chem. Jpn.)* **1997**, *54*, 994–1005; b) C. Bolm, A. Seger, F. Bienewald, *Organic Synthesis Highlights III* (Hrsg.: J. Mulzer, H. Waldmann), WILEY-VCH, Weinheim, **1998**, S. 79–83; c) C. Bolm, F. Bienewald, A. Seger, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1767–1769; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1657–1659.
- [5] a) K. Soai, T. Shibata, H. Morioka, K. Choji, *Nature* **1995**, *378*, 767–777; b) T. Shibata, H. Morioka, T. Hayase, K. Choji, K. Soai, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 471–472; c) T. Shibata, K. Choji, H. Morioka, T. Hayase, K. Soai, *Chem. Commun.* **1996**, 751–752; d) T. Shibata, K. Choji, T. Hayase, Y. Aizu, K. Soai, *Chem. Commun.* **1996**, 1235–1236; e) T. Shibata, H. Morioka, S. Tanji, T. Hayase, Y. Kodaka, K. Soai, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 8783–8786; f) T. Shibata, T. Hayase, J. Yamamoto, K. Soai, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 1717–1719.
- [6] a) K. Soai, S. Tanji, Y. Kodaka, T. Shibata, *Enantiomer* **1998**, *3*, 241–243; b) S. Tanji, Y. Kodaka, T. Shibata, K. Soai, *Heterocycles*, im Druck.
- [7] M. Hird, K. J. Toyne, G. W. Gray, *Liq. Cryst.* **1992**, *14*, 741–761.
- [8] J. W. Goodby, M. Hird, R. A. Lewis, K. J. Toyne, *Chem. Commun.* **1996**, 2719–2720.
- [9] T. Rho, Y. F. Abuh, *Synth. Commun.* **1994**, *24*, 253–256.

Eingegangen am 15. Oktober 1998 [Z12530]
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 659–661

Stichwörter: Aldehyde • Alkylierungen • Asymmetrische Synthesen • Autokatalyse • Zink