

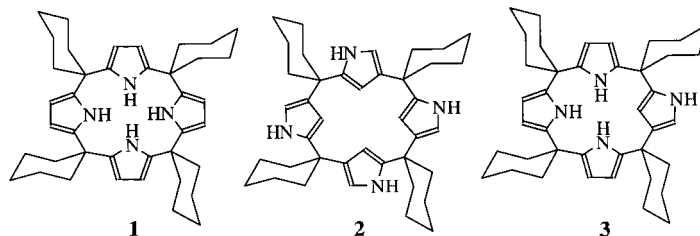
- Engl. **1990**, 29, 823–839; Y. C. Lee, R. T. Lee, *Acc. Chem. Res.* **1995**, 28, 321–327; P. Sears, C.-H. Wong, *Chem. Commun.* **1998**, 1161–1170; A. Varki, *Glycobiology* **1993**, 3, 97–130; R. M. Bill, S. L. Flitsch, *Chem. Biol.* **1996**, 3, 145–149.
- [2] C. R. Bertozzi, M. D. Bednarski, *Carbohydr. Res.* **1992**, 223, 243–253; C. R. Bertozzi, D. G. Cook, W. R. Kobertz, F. G. Scarano, M. D. Bednarski, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 10639–10641; J. Hofstenge, D. R. Müller, T. de Beer, A. Löffler, W. J. Richter, J. F. G. Vliegthart, *Biochemistry* **1994**, 33, 13524–13530.
- [3] L. A. Marcaurelle, C. R. Bertozzi, *Chem. Eur. J.* **1999**, 5, 1384–1390, zit. Lit.
- [4] Übersichten: M. H. D. Postema, *Tetrahedron* **1992**, 48, 8545–8599; Y. Du, R. J. Linhardt, *Tetrahedron* **1998**, 54, 9913–9959; C. M. Taylor, *Tetrahedron* **1998**, 54, 11317–11362.
- [5] Aktuelle, ausgewählte Publikationen: S. D. Debenham, J. S. Debenham, M. J. Burk, E. J. Toone, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 9897–9898; A. Dondoni, A. Marra, A. Massi, *Chem. Commun.* **1998**, 1741–1742; T. Fuchss, R. R. Schmidt, *Synthesis* **1998**, 753–758; L. Anderson, L. M. Mikkelsen, J. M. Beau, T. Skrydstrup, *Synlett* **1998**, 1393–1395; L. Szabo, B. L. Smith, K. D. McReynolds, A. L. Parrill, E. R. Morris, J. Gervay, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 1074–1078; D. Urban, J. M. Beau, T. Skrydstrup, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 2507–2511; T. Lowary, M. Meldal, A. Helmboldt, A. Vasella, K. Bock, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 9657–9668.
- [6] V. Wittmann, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1138–1140; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1091–1093; Frey, M. Hoffmann, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2194–2195; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2026–2028; F. Burkhard, M. Hoffmann, H. Kessler, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1240–1241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1191–1192; J. M. Lancelin, L. Morin-Allory, P. Sinaÿ, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 355–356; J. M. Beau, P. Sinaÿ, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 6185–6188.
- [7] B. Westermann, I. Kortmann, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, 4, 2119–2122; B. Westermann, I. Kortmann, *Biocatalysis* **1994**, 10, 289–294.
- [8] M. Hoffmann, Dissertation, Technische Universität München, **1996**.
- [9] T. Kolter, A. Giannis, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1303–1326; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1244–1267; J. Gante, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1780–1802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1699–1720.
- [10] B. Westermann, I. Gedrath, *Synlett* **1996**, 665–666.
- [11] J. E. Baldwin, R. M. Adlington, D. W. Gollins, C. J. Schofield, *Tetrahedron* **1990**, 46, 4733–4748.
- [12] (±)-**6** ist aus 2-Ethylcyclopentan-2-ethylcarboxylat durch Umsetzung mit Hydroxylamin [(±)-**7**: *E:Z* > 50:1] und nachfolgende Veresterung mit Buttersäurechlorid zugänglich.
- [13] Die Bestimmung der *ee*-Werte wurde für (+)-**7** und (–)-**7** durch GC (Lipodex β-PM, Macherey-Nagel) und für (–)-**6** durch HPLC (Chiraldex OB-H, Baker) vorgenommen.
- [14] R. Pulido, V. Gotor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 589–592; M. Murukata, M. Imai, M. Tamura, O. Hoshino, *Tetrahedron: Asymmetry* **1994**, 5, 2019–2024.
- [15] P. Peterli-Roth, M. P. Maguiere, E. Leon, H. Rapoport, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4186–4193.
- [16] Außerdem sprachen einige Signale des <sup>13</sup>C-NMR-Spektrums für ein epimeres Gemisch.
- [17] U. Sprengard, G. Kretschmer, E. Bartnik, C. Huls, H. Kunz, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1104–1107; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 990–992; S. Nishimura, M. Matsuda, H. Kitamura, T. Nishimura, *Chem. Commun.* **1999**, 1435–1436.

## Invertierte Calix[4]pyrrole\*\*

Stefaan Depraetere, Mario Smet und Wim Dehaen\*

In den vergangenen Jahren haben die Calix[4]pyrrole,<sup>[1]</sup> die bereits seit mehr als einem Jahrhundert bekannt sind,<sup>[5]</sup> wegen ihrer Fähigkeit, Anionen<sup>[2]</sup>, Übergangsmetalle<sup>[3]</sup> und neutrale Moleküle<sup>[4]</sup> zu binden, Aufmerksamkeit erregt. Sie lassen sich einfach, in Analogie zu den ersten Schritten der Rothemund-Porphyrinsynthese, in einer [4+4]-Cyclokondensation aus einem Pyrrol und einem Keton herstellen. Bei der Synthese von Porphyrinen konnten unter bestimmten Bedingungen geringe Mengen invertierter Isomere nachgewiesen werden, in denen eine oder mehrere der Pyrroleinheiten um 180° verdreht sind, so daß ihr Stickstoffatom im Makrocyclus nach außen weist.<sup>[6]</sup>

Tsuge et al. haben bei der Kondensation von Cyclohexanon und Pyrrol unter Katalyse durch *para*-Toluolsulfonsäure in Benzol neben dem erwarteten Calix[4]pyrrol **1** ein Isomer erhalten, dem die Struktur **2** zugeschrieben wurde.<sup>[7]</sup> Wegen der geringen Löslichkeit von **2** wurden keine NMR-Spektren aufgenommen, so daß diese Struktur nicht bewiesen ist. Dagegen haben sie **1** als einziges Produkt nachgewiesen, wenn



Salzsäure als Katalysator in Ethanol verwendet wurde. Wir beschlossen, diese Reaktion erneut und systematisch zu untersuchen, um die optimalen Bedingungen für die Herstellung invertierter Calix[4]pyrrole zu finden, die als neuartige Wirtssysteme von Bedeutung sein könnten.

Äquimolare Gemische aus Pyrrol und Cyclohexanon wurden in einer Reihe von Lösungsmitteln in Gegenwart verschiedener saurer Katalysatoren 4 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch jeweils eingedampft und der Rückstand mit Chloroform aufgenommen, die Lösung filtriert und chromatographisch gereinigt, wobei die Calix[4]pyrrole **1** und **3** erhalten wurden. In einigen Fällen wurde ein drittes, in Chloroform unlösliches Isomer **4** isoliert (siehe Abbildung 1). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

In den meisten Fällen war **1** das Hauptprodukt (bis zu 80% Ausbeute, Schmp. 271–272 °C, *m/z* 588). Seine *D*<sub>4h</sub>-Symmetrie war im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>), das mit dem literatur-

[\*] Prof. W. Dehaen, S. Depraetere, M. Smet  
Department of Chemistry  
Katholieke Universiteit Leuven  
Celestijnenlaan 200F  
BE-3001 Heverlee (Belgien)  
Fax: (+32) 16-32-79-90  
E-mail: wim.dehaen@chem.kuleuven.ac.be

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Katholieke Universiteit Leuven, das Ministerie voor Wetenschappenbeleid und das FWO-Vlaanderen unterstützt.

Tabelle 1. Kondensation von Cyclohexanon und Pyrrol unter Rückfluß (4 h) in einer Reihe von Lösungsmitteln in Gegenwart verschiedener saurer Katalysatoren.

| Nr. | Lösungsmittel         | Kat.  | Ausbeute [%]           |                        |                        |                        |
|-----|-----------------------|---|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|     |                       |   | gesamt                 | 1                      | 3                      | 4                      |
| 1   | Ethanol               | konz. HCl   | 74                     | 62                     | 12                     | 0                      |
| 2   | Ethanol               | CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H   | 87                     | 66                     | 22                     | 0                      |
| 3   | Ethanol               | BF <sub>3</sub> · Et <sub>2</sub> O                                       | 94                     | 73                     | 21                     | 0                      |
| 4   | Ethanol               | CF <sub>3</sub> COOH  | 97 (87) <sup>[a]</sup> | 80 (77) <sup>[a]</sup> | 18 (10) <sup>[a]</sup> | 0 (0) <sup>[a]</sup>   |
| 5   | Ethanol               | <i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H | 91                     | 69                     | 17                     | 5                      |
| 6   | Ethanol               | ZnCl <sub>2</sub>   | 44                     | 31                     | 13                     | 0                      |
| 7   | — <sup>[b]</sup>      | CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H   | 34                     | 12                     | 22                     | 0                      |
| 8   | CHCl <sub>3</sub>     | CF <sub>3</sub> COOH  | 87                     | 80                     | 3                      | 4                      |
| 9   | CHCl <sub>3</sub>     | <i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H | 90 (70) <sup>[a]</sup> | 53 (9) <sup>[a]</sup>  | 5 (4) <sup>[a]</sup>   | 32 (57) <sup>[a]</sup> |
| 10  | Benzol                | <i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H | 94                     | 54                     | 6                      | 35                     |
| 11  | Toluol                | <i>p</i> -CH <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> H | 64                     | 18                     | 11                     | 36                     |
| 12  | Toluol <sup>[b]</sup> | CF <sub>3</sub> COOH  | 90                     | 77                     | 16                     | 1                      |
| 13  | Petrolether           | CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H   | 53                     | 42                     | 11                     | 0                      |
| 14  | Ethanol               | CF <sub>3</sub> COOH  | 91 <sup>[c]</sup>      | 65 <sup>[c]</sup>      | 26 <sup>[c]</sup>      | 0                      |

[a] Ausbeuten in Klammern nach 60 h unter Rückfluß. [b] Wegen des sich sofort bildenden Produktniederschlags wurde das Rühren sehr schwierig. Die Reaktion wurde daher abgebrochen. [c] Verwendung von Aceton statt Cyclohexanon.

bekannten<sup>[8]</sup> identisch ist, deutlich zu erkennen. In allen Fällen wurden signifikante Mengen (6–22 %) eines zweiten, in Chloroform sehr wenig löslichen Isomers gebildet. Dieses Produkt (**3**, Schmp. 223.2–223.6 °C, *m/z* 588) ist eindeutig nicht mit der von Tsuge et al. beschriebenen Verbindung identisch, die bei 302 °C schmilzt.<sup>[7]</sup> Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **3** und Entkopplungsexperimente bewiesen eindeutig, daß einer der vier Pyrrolringe 2,4-gebunden ist, während die anderen drei die gewöhnliche 2,5-Verknüpfung aufweisen. Die vierzählige, bei **1** beobachtete Symmetrie fehlt nach den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren in **3** vollkommen. Die NMR-Signale der  $\alpha$ - und  $\beta$ -H-Atome des 2,4-gebundenen Pyrrolrings in **3**, deren Kopplungskonstante 1.97 Hz beträgt, liegen bei  $\delta$  = 6.42 bzw. 5.50, während die der sechs  $\beta$ -H-Atome der 2,5-gebundenen Pyrrolringe bei  $\delta$  = 5.82–6.03 erscheinen. Das Signal bei  $\delta$  = 112.8 im <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **3** wird dem  $\alpha$ -CH-Kohlenstoffatom der invertierten Pyrroleinheit zugeordnet.

Unter den von Tsuge et al. beschriebenen<sup>[7]</sup> (Nr. 10 in Tabelle 1) und anderen Bedingungen (Nr. 5, 8–12) erhielten wir neben **1** und **3** (insgesamt 13–86 %) ein drittes Isomer (**4**, 1–36 %, Schmp. 312–313 °C, *m/z* 588), das in gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln weitgehend unlöslich ist. Wir vermuten, daß dieses Produkt mit dem von Tsuge et al. beschriebenen (Schmp. 302 °C) identisch ist. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum von **4** bei niedriger Konzentration in [D<sub>6</sub>]DMSO deutet darauf hin, daß das zweifach invertierte Calix[4]pyrrol **2** vorliegt. Das Signal bei  $\delta$  = 6.35 (2H) wird den beiden  $\alpha$ -Pyrrol-H-Atomen zugeordnet, und die Signale der  $\beta$ -Pyrrol-H-Atome treten deutlich abgesetzt bei  $\delta$  = 5.54–5.70 (6H) auf. Die NH-Protonen erscheinen als zwei Signalgruppen (jeweils 2H) für die 2,4- und die 2,5-verknüpften Pyrroleinheiten. Wegen der geringen Konzentration wurde kein befriedigendes <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum von **4** erhalten; dennoch können die beiden den  $\alpha$ -CH-Kohlenstoffatomen entsprechenden Signale bei  $\delta$  = 112.8 und 113.2 als weiterer Beweis für eine zweifach invertierte Struktur gelten. Da es fünf Arten gibt, in denen die Pyrroleinheiten in **4** miteinander verbunden sein können (**4a–e**, Abbildung 1), könnte das <sup>1</sup>H-NMR-

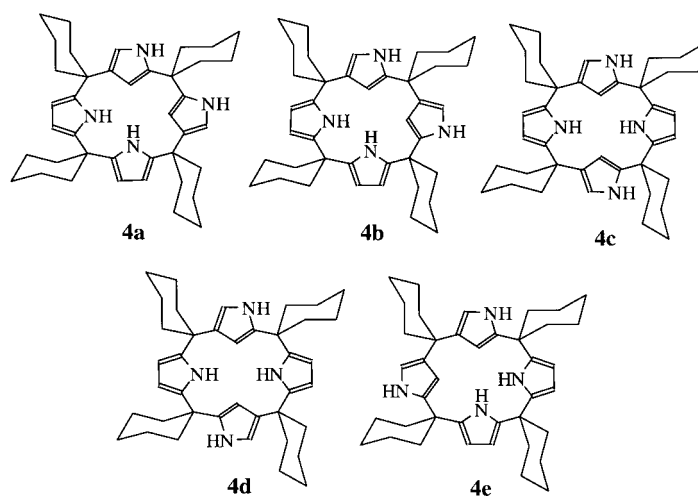


Abbildung 1. Denkbare Isomere des zweifach invertierten Calix[4]pyrrols **4** mit verschiedener Anordnung der Pyrroleinheiten.

Spektrum von einem Isomerengemisch herrühren, dessen meisten Signale überlappen. Wegen der extrem geringen Löslichkeit von **4** ist es aber nicht möglich zu bestimmen, welche der Isomere **4a–e** gebildet wurden, oder sie zu trennen. Die Bereiche der Pyrrolsignale ( $\delta$  = 5.4–10.2) in den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren von **1**, **3** und **4** sind in Abbildung 2 wiedergegeben.

Wird die Kondensation über einen längeren Zeitraum fortgesetzt, sinkt die Gesamtausbeute (Nr. 4 und 9 in Tabelle 1). Die Menge an Isomer **3** nimmt ab, wogegen die an **4** ansteigt (bis zu 57 % mit *para*-Toluolsulfonsäure als Katalysator, Nr. 9). Dies deutet darauf hin, daß ein Gleichgewicht zwischen Produkten und Edukten vorliegt und das Gleichgewicht durch die geringere Löslichkeit von **4** zu dessen Gunsten verschoben wird. Die Calixpyrrole **3** und **4** sind wegen der freien  $\alpha$ -CH-Gruppen in den invertierten Pyrroleinheiten in Lösung instabil. **3** zersetzt sich in Chloroform zu einem dunklen, komplexen Gemisch. Dies könnte auch der Grund dafür sein, daß **3**, das ja in den Reaktionsgemischen in bemerkenswerten Mengen enthalten ist, bislang unentdeckt blieb. Als Festkörper sind **3** und **4** dagegen vollkommen stabil.

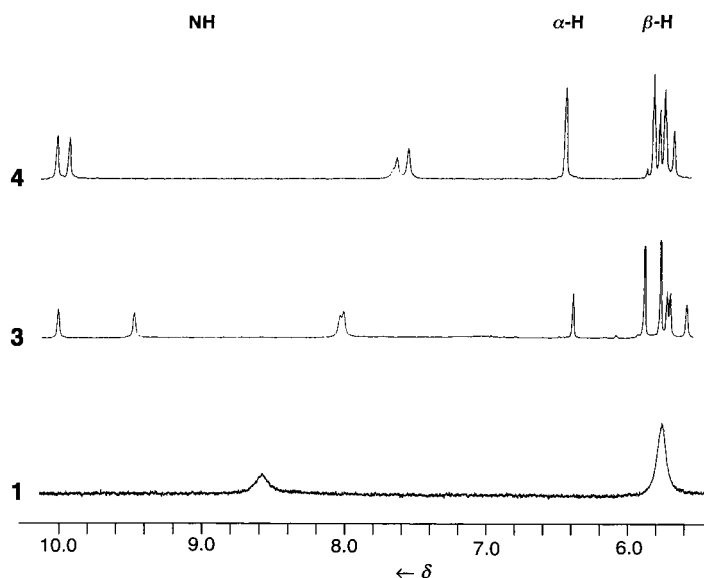


Abbildung 2. Bereich der Pyrrolsignale in den  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ ) von **1**, **3** und **4**.

In unserer systematischen Untersuchung der Kondensation von Cyclohexanon mit Pyrrol hat sich Trifluoressigsäure/Ethanol als effektivstes Katalysator/Lösungsmittel-System erwiesen (97 % Gesamtausbeute, Nr. 4 in Tabelle 1). Die Kondensation von Aceton mit Pyrrol lieferte unter diesen Bedingungen die Octamethylanaloga von **1** und **3** in einer Gesamtausbeute von 91 % (Nr. 14).

#### Experimentelles

Allgemeine Vorschrift: Zu einer Lösung von Pyrrol (15 mmol) und Cyclohexanon (15 mmol) im entsprechenden Lösungsmittel (5 mL) wurde der saure Katalysator (ungefähr 1 mmol) tropfenweise oder portionsweise gegeben. In den meisten Fällen erfolgte eine exotherme Reaktion. Das Gemisch wurde weitere 4 h unter Rückfluß erhitzt und danach eingedampft. Der Rückstand wurde in Chloroform aufgenommen, die Lösung filtriert und chromatographisch an Kieselgel mit Chloroform als Laufmittel gereinigt, wobei man **1** und **3** erhielt. Der Rückstand der Filtration enthält **4**.

**1**: Schmp. 271–272 °C;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 1.47 (m, 24 H; Cyclohexyl), 1.92 (m, 16 H; Cyclohexyl), 5.90 (d,  $^4J_{\text{H,H}}$  = 3 Hz, 8 H; Pyrrol- $\beta$ -H), 7.04 (br., 4 H; Pyrrol-NH);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 22.8, 26.0, 37.2, 39.6, 103.4 (Pyrrol- $\beta$ -CH), 136.4 (Pyrrol- $\alpha$ -CH); MS (70 eV, %):  $m/z$  589 ( $[\text{MH}]^+$ , 100).

**3**: Schmp. 223.2–223.6 °C;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 1.20–1.60 (m, 24 H; Cyclohexyl), 1.70–2.10 (m, 16 H; Cyclohexyl), 5.50 (br., 1 H; Pyrrol- $\beta$ -H), 5.82 (m, 2 H; Pyrrol- $\beta$ -H), 5.97 (br., 2 H; Pyrrol- $\beta$ -H), 6.03 (br., 2 H; Pyrrol- $\beta$ -H), 6.42 (d,  $^3J_{\text{H,H}}$  = 1.97 Hz, 1 H; Pyrrol- $\alpha$ -H), 7.10 (br., 2 H; Pyrrol-NH), 7.44 (br., 1 H; Pyrrol-NH), 7.63 (br., 1 H; Pyrrol-NH);  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 22.8, 25.9, 26.0, 26.4, 36.6, 37.2, 37.5, 37.7, 38.4, 39.4, 39.8, 39.9, 101.3, 102.2, 103.9 (3  $\times$  Pyrrol- $\beta$ -CH), 112.8 (Pyrrol- $\alpha$ -CH), 130.1 (Pyrrol- $\beta$ -C), 133.7, 134.6, 136.5, 137.8, 139.1, 140.3 (Pyrrol- $\alpha$ -C); MS (70 eV, %):  $m/z$  589 ( $[\text{MH}]^+$ , 100).

**4**: Schmp. 312–313 °C;  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ , 25 °C, TMS):  $\delta$  = 1.20–1.60 (m, 24 H; Cyclohexyl), 1.70–2.10 (m, 16 H; Cyclohexyl), 5.54 (br., 1 H; Pyrrol- $\beta$ -H), 5.60–5.70 (m, 5 H; Pyrrol- $\beta$ -H), 6.35 (br., 2 H; Pyrrol- $\alpha$ -H), 7.51 (br., 1 H; Pyrrol-NH), 7.96 (br., 1 H; Pyrrol-NH), 9.98 (br., 1 H; Pyrrol-NH), 10.07 (br., 1 H; Pyrrol-NH), MS (70 eV):  $m/z$  589 ( $[\text{MH}]^+$ ).

Eingegangen am 2. Juni 1999 [Z13512]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3359–3361

**Stichwörter:** Calixpyrrole • Cyclisierungen • Isomere • NMR-Spektroskopie

- [1] P. A. Gale, J. L. Sessler, V. Kral, *Chem. Commun.* **1998**, 1–8.
- [2] a) P. A. Gale, J. L. Sessler, V. Kral, V. Lynch, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5140–5141; b) P. A. Gale, J. L. Sessler, W. E. Allen, N. A. Tvermoes, V. Lynch, *Chem. Commun.* **1997**, 665–666; c) J. L. Sessler, P. A. Gale, J. W. Genge, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1095–1099.
- [3] a) D. Jacoby, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizolli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 790–792; b) C. Floriani, *Chem. Commun.* **1996**, 1257–1263; c) C. Floriani, E. Solari, G. Solari, A. Chiesi-Villa, C. Rizolli, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 2367–2369; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 2245–2248; d) L. Bonomo, E. Solari, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Rizolli, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 12972–12973.
- [4] a) W. E. Allen, P. A. Gale, C. T. Brown, V. M. Lynch, J. L. Sessler, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 12471–12472; b) Y. Furusho, T. Aida, *Chem. Commun.* **1997**, 2205–2206.
- [5] A. Baeyer, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1886**, 19, 2184; M. Dennstedt, J. Zimmermann, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1887**, 20, 850–857.
- [6] a) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, T. Głowiak, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 805–808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 779–781; b) H. Furuta, T. Asano, T. Ogawa, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 767–768; c) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, K. Rachlewicz, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 68–73; d) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1995**, 503–509; e) G. G. Qiao, M. W. Wong, C. Wentrup, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 8125–8131; f) K. Ariga, T. Kunitake, H. Furuta, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1996**, 667–672; g) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, T. Głowiak, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 5690–5701; h) P. J. Chmielewski, L. Latos-Grażyński, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 840–845; i) Y. Ishikawa, I. Yoshida, K. Akaiwa, E. Koguchi, T. Sasaki, H. Furuta, *Chem. Lett.* **1997**, 453–454; j) L. Latos-Grażyński, P. J. Chmielewski, *New J. Chem.* **1997**, 27, 691–700; k) G. R. Geier, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 1596–1603.
- [7] O. Tsuge, M. Tashiro, Y. Kiryu, *Org. Prep. Proc. Int.* **1975**, 7, 39–42.
- [8] A. H. Corwin, A. B. Chivvis, C. B. Storm, *J. Org. Chem.* **1964**, 29, 3702–3703.

## Die erste katalytische enantioselektive Nozaki-Hiyama-Reaktion\*\*

Marco Bandini, Pier Giorgio Cozzi,\* Paolo Melchiorre und Achille Umani-Ronchi\*

In den letzten Jahren haben katalytische Redoxreaktionen in der Organischen Chemie an Bedeutung gewonnen, da sie umweltfreundliche Prozesse darstellen. Katalytische Redoxprozesse unter Verwendung von Titan,<sup>[1a]</sup> Samarium,<sup>[1b]</sup> Vanadium<sup>[1c]</sup> und Chrom<sup>[1d,2]</sup> wurden erst kürzlich zur Knüpfung von C-C-Bindungen herangezogen. Unter diesen ist die von Fürstner et al. mit katalytischen Mengen an Chrom durch-

[\*] Dr. P. G. Cozzi, Prof. Dr. A. Umani-Ronchi, Dr. M. Bandini, P. Melchiorre  
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“, Università di Bologna  
Via Selmi 2, I-40126 Bologna (Italien)  
Fax: (+390) 51-2099456  
E-mail: pgcozzi@ciam.unibo.it  
umani@ciam.unibo.it

[\*\*] Wir danken dem CNR, dem MURST („Progetto Stereoselezione in Chimica Organica. Metodologie ed Applicazioni“) und der Universität von Bologna (Fonds für ausgewählte Forschungsgebiete) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.