

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, 24H; Cyclohexyl), 1.92 (m, 16H; Cyclohexyl), 5.90 (d,  $^4J_{\text{HH}}=3$  Hz, 8H; Pyrrol- $\beta$ -H), 7.04 (br., 4H; 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, 24H; Cyclohexyl), 1.70–2.10 (m, 16H; Cyclohexyl), 5.50 (br., 1H; Pyrrol- $\beta$ -H), 5.82 (m, 2H; Pyrrol- $\beta$ -H), 5.97 (br., 2H; Pyrrol- $\beta$ -H), 6.03 (br., 2H; Pyrrol- $\beta$ -H), 6.42 (d,  $^3J_{\text{HH}}=1.97$  Hz, 1H; Pyrrol- $\alpha$ -H), 7.10 (br., 2H; Pyrrol-NH), 7.44 (br., 1H; Pyrrol-NH), 7.63 (br., 1H, 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, 24H; Cyclohexyl), 1.70–2.10 (m, 16H; Cyclohexyl), 5.54 (br., 1H; Pyrrol- $\beta$ -H), 5.60–5.70 (m, 5H; Pyrrol- $\beta$ -H), 6.35 (br., 2H; Pyrrol- $\alpha$ -H), 7.51 (br., 1H; Pyrrol-NH), 7.96 (br., 1H; Pyrrol-NH), 9.98 (br., 1H; Pyrrol-NH), 10.07 (br., 1H; Pyrrol-NH); MS (70 eV):  $m/z$  589 ( $[\text{MH}]^+$ , 100).

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. Engl.* **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. Głowiąk, *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. Głowiąk, *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\*

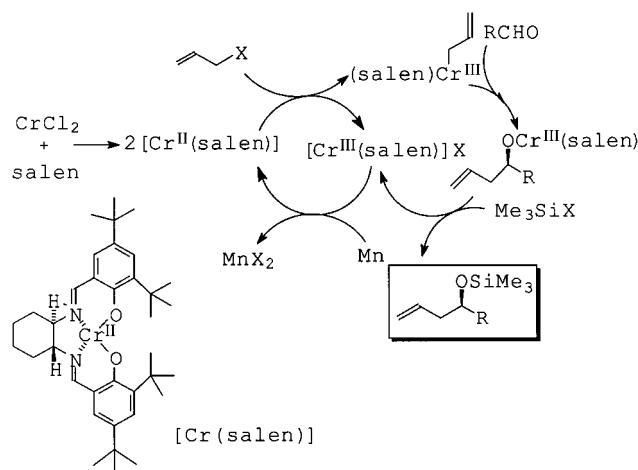
In den letzten Jahren haben katalytische Redoxreaktionen in der Organischen Chemie an Bedeutung gewonnen, da sie umweltfreundliche Prozesse darstellen. Katalytische Redoxprozesse unter Verwendung von Titan,<sup>[1a]</sup> Samarium,<sup>[1b]</sup> Vanadium<sup>[1c]</sup> und Chrom<sup>[1d,2]</sup> wurden 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.

geförderte Nozaki-Hiyama-Reaktion<sup>[2]</sup> von besonderer Bedeutung.<sup>[3]</sup> Die entscheidenden Charakteristika dieses Katalyzyzyklus sind der Einsatz von kommerziell erhältlichem Mangan und die Verwendung von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  als Reagens zum Abfangen des Produktes (Scavenger). Wir beschreiben hier die erste effektive katalytische enantioselektive Allylierung (Nozaki-Hiyama-Reaktion),<sup>[4]</sup> die unter Verwendung katalytischer Mengen (10 Mol-%) eines chiralen Chrom-Komplexes durchgeführt wurde.

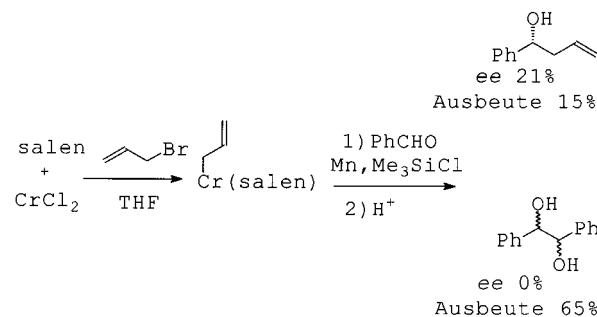
Katalytische asymmetrische Allylierungen werden in der stereoselektiven Synthese von Homoallylalkoholen und -aminen verwendet.<sup>[5]</sup> Bei allen bisher beschriebenen Reaktionen kamen Allylstannane oder -silane als Nucleophile zum Einsatz; der von uns vorgestellte Redoxprozeß verwendet dagegen Allylhalogenide und das preiswerte (*R,R*)-*N,N'*-Bis(3,5-di-*tert*-butylsalicylidene)-1,2-cyclohexandiamin (salen **1**) als chiralen Liganden (Schema 1).<sup>[6]</sup>



Schema 1. Vorgeschlagener Mechanismus der katalytischen Nozaki-Hiyama-Reaktion.

Wir haben mehrere chirale Liganden in der Reaktion von Allylchromkomplexen mit Benzaldehyd untersucht.<sup>[7]</sup> Ein erfolgversprechendes Maß an Enantioselektivität (21 % *ee*) wurde aber nur mit **1** erreicht. Der chirale organometallische Allyl-[Cr(salen)]-Komplex wurde „in situ“ hergestellt, indem man wasserfreies  $\text{CrCl}_2$  zu einer Lösung von **1** in THF gab und diese Mischung nachfolgend mit Allylbromid versetzte. Die anschließende Zugabe von Mn,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und Benzaldehyd bei Raumtemperatur lieferte aber den silylierten Homoallylalkohol nur in geringen Ausbeuten (15 %); als Hauptprodukt identifizierte man das Pinakol (Schema 2). Wir stellten fest, daß diese Nebenreaktion durch die Verwendung von  $\text{CH}_3\text{CN}$  als Lösungsmittel minimiert werden kann. Für optimale Reaktionsbedingungen muß der [Cr(salen)]-Komplex in  $\text{CH}_3\text{CN}$  in Gegenwart einer Base (20 Mol-%, entsprechend 1 Äquiv. Base bezogen auf gebildetes HCl) hergestellt werden, die den Salen-Liganden deprotonieren kann. Tatsächlich steigt der *ee*-Wert des Homoallylalkohols bei Zugabe sowohl anorganischer als auch organischer Basen wie  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , (2,6-Di-*tert*-butyl)pyridin und  $\text{Et}_3\text{N}$  deutlich an (Tabelle 1).<sup>[8]</sup>

Diese Vorgehensweise wurde weiter verbessert, indem man, anstatt sehr luftraspurempfindliches  $\text{CrCl}_2$  zu verwenden,



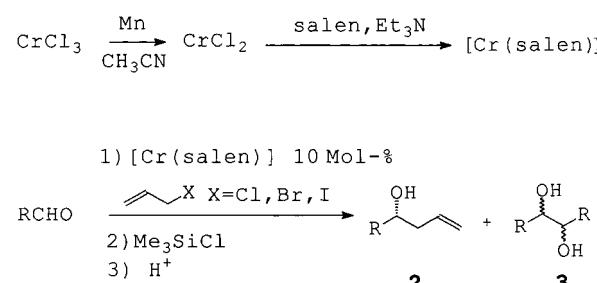
Schema 2. Die Allylierung von Benzaldehyd wird durch einen [Cr(salen)]-Komplex vermittelt, der aus  $\text{CrCl}_2$  erhalten wurde.

Tabelle 1. Der Einfluß verschiedener Basen auf die enantioselektive [Cr(salen)]-katalysierte Addition von Allylbromid an PhCHO.

Nr.	Base <sup>[a]</sup>	Ausb. [%] <sup>[b]</sup>	<i>ee</i> [%] <sup>[c]</sup>
1	–	56	21
2	$\text{K}_2\text{CO}_3$	51	47
3	$\text{K}_2\text{CO}_3$ <sup>[d]</sup>	52	25
4	$\text{Et}_3\text{N}$	65	65
5	$\text{Et}_3\text{N}$ <sup>[e]</sup>	50	50
6	( <i>t</i> Bu) <sub>2</sub> Py	20	58

[a] Alle Basen wurden zu einer Suspension von **1** und  $\text{CrCl}_2$  in  $\text{CH}_3\text{CN}$  gegeben. Alle Reaktionen, bis auf Nr. 1, wurden mit 20 Mol-% Base durchgeführt. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt nach Desilylierung (HCl/THF) und Flash-Chromatographie. [c] Der *ee*-Wert wurde durch GC an chiraler stationärer Phase bestimmt (Megadex-5,25mt-Cyclodextrin-Säule). Die absolute Konfiguration des isolierten Homoallylalkohols wurde durch den Vergleich der Retentionszeit mit der des bekannten Produktes ermittelt.<sup>[5a]</sup> [d] Reaktionstemperatur 40 °C. [e] 10 Äquiv.  $\text{Et}_3\text{N}$ .

wasserfreies  $\text{CrCl}_3$  mit einem Überschuß an Mn reduzierte. Um den chiralen [Cr(salen)]-Komplex nun *in situ* herzustellen, wurde die  $\text{Cr}^{II}$ -Spezies in Gegenwart von  $\text{Et}_3\text{N}$  (20 Mol-%) an den Salen-Liganden komplexiert.<sup>[9]</sup> 10 Mol-% des gebildeten chiralen Katalysators wurden mit dem Allylhalogenid,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  und PhCHO umgesetzt (Schema 3).



Schema 3. Die enantioselektive Allylierung von Aldehyden wird durch einen [Cr(salen)]-Komplex vermittelt, der in einer In-situ-Reduktion aus  $\text{CrCl}_3$  erhalten wurde.

Unter den oben beschriebenen Bedingungen wurden mehrere Allylhalogenide zum Einsatz gebracht; die Ergebnisse sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Die Produkte der Reaktion von Benzaldehyd mit Allylchlorid wurden mit bis zu 84 % *ee* erhalten (Tabelle 2, Nr. 1). Dagegen wurde bei Verwendung von Allyliodid nur racemisches Produkt isoliert. Dies ist wohl darauf zurückzuführen, daß in der direkten

Tabelle 2. Enantioselektive [Cr(salen)]-katalysierte Addition verschiedener Allylhalogenide an PhCHO.

Nr.	RX	Ausb. [%] <sup>[a]</sup>	ee [%] <sup>[b]</sup>
1		67	84 (R)
2		65	65 (R)
3		70	0
4		62	42 (R) <sup>[c]</sup>
5		60	43 (R) <sup>[c]</sup>
6		85	70 (n.b.) <sup>[d]</sup>

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt nach Desilylierung (HCl/THF) und Flash-Chromatographie. [b] Der ee-Wert wurde durch GC an chiraler stationärer Phase bestimmt (Megadex-5,25mt-Cyclodextrin-Säule). Die absolute Konfiguration des isolierten Homoallylalkohols wurde durch den Vergleich der Retentionszeit mit der des bekannten Produktes ermittelt.<sup>[5a]</sup> [c] Mit GC an chiraler stationärer Phase (Megadex-5,25mt-Cyclodextrin-Säule) am entsprechenden *O*-Methylether bestimmt. Die absolute Konfiguration wurde durch Vergleich des optischen Drehwerts mit dem des bekannten Produktes ermittelt:  $[\alpha]_D = +6.3$  ( $c = 0.51$  in  $C_6H_6$ ); Literaturwert: *R*-Isomer,  $[\alpha]_D = +50.2$  ( $c = 1.16$  in  $C_6H_6$ ).<sup>[11a]</sup> [d] Konfiguration nicht bestimmt.

Reaktion von Allyliodid mit Mangan eine achirale Allylierungsspezies entsteht (Tabelle 2, Nr. 3). Andere, substituierte Allylhalogenide wurden erfolgreich verwendet (Nr. 4–6). Die Verwendung anderer Silylierungsreagentien hatte keinen wesentlichen Einfluß auf die während der Reaktion auftretende asymmetrische Induktion.<sup>[10]</sup> Unter den optimierten Reaktionsbedingungen (Schema 3) wurde eine Reihe aliphatischer und aromatischer Aldehyde umgesetzt. Die Ergebnisse (Tabelle 3) lassen die große Anwendungsbreite unserer Methode erkennen.

Besonders hervorzuheben ist auch die hohe Enantioselektivität (89 % ee), die mit Cyclohexancarbaldehyd erreicht wird (Tabelle 3, Nr. 5). Höhere Ausbeuten wurden mit aromatischen Aldehyden erhalten, die in der *para*-Position mit einem schwachen Elektronendonator substituiert sind, wohingegen die Substitution mit elektronenziehenden Gruppen die Ausbeuten bei ähnlicher Enantioselektivität senkte (Tabelle 3, Nr. 3). In allen Fällen wurden Nebenprodukte, die auf Pinakol-Kupplung oder die Reduktion der Aldehyde zurückzuführen sind, beobachtet. Die hier beschriebene Chrom-Salen-Komplex-vermittelte Allylierung ist die erste effektive enantioselektive Reaktion, die durch katalytische Mengen an Chrom und durch einen chiralen Liganden kontrolliert wird. Ausgehend von aliphatischen und aromatischen Aldehyden ermöglicht diese Reaktion die Synthese von Homoallylalkoholen in befriedigenden Ausbeuten mit hohen Enantioselektivitäten.<sup>[12]</sup> Der präparative Nutzen dieser C-C-Kupplung ist offensichtlich, da die Charakteristika des Chrom(II)-Salen-Komplexes die Herstellung einer großen Auswahl chiraler Chrom(III)-Reagentien ermöglichen.

## Experimentelles

Typische Arbeitsvorschrift:  $CrCl_3$  (8 mg, 0.05 mmol) und  $Mn$  (83 mg, 1.5 mmol) wurden zu wasserfreiem  $CH_3CN$  (2 mL) gegeben und die Mischung ungefähr 5–8 min stehen gelassen. Dann wurde gerührt, bis ein grün-weißer Niederschlag zu sehen war. Der Ligand **1** (27 mg, 0.05 mmol)

Tabelle 3. Enantioselektive [Cr(salen)]-katalysierte Addition von Allylchlorid an Aldehyde.

Nr.	R'CHO	Ausb. an <b>2</b> [%] <sup>[a]</sup>	Ausb. an <b>3</b> [%] <sup>[b]</sup>	ee von <b>2</b> [%] <sup>[d]</sup>
1		67	16	78 (R) <sup>[e]</sup>
2		54	35	82 (R) <sup>[e]</sup>
3		41	40	77 (R) <sup>[e]</sup>
4		46	40	78 (R) <sup>[e]</sup>
5		42 <sup>[c]</sup>	0 <sup>[h]</sup>	89 (R) <sup>[f]</sup>
6		45 <sup>[c]</sup>	13	77 (S) <sup>[g]</sup>
7		40	40	65 (R) <sup>[e]</sup>

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt nach Desilylierung (HCl/THF) und Flash-Chromatographie. [b] Die Produkte **3** wurden in racemischer Form erhalten. [c] Bezogen auf das nach Desilylierung ( $Bu_4NF/THF$ ) und Flash-Chromatographie erhaltenen Produkt. [d] Bestimmt durch GC an chiraler stationärer Phase (Megadex-5,25mt-Cyclodextrin-Säule). [e] Die absolute Konfiguration des isolierten Homoallylalkohols wurde über einen Analogieschluß aus den für PhCHO erhaltenen Ergebnissen bestimmt. [f] Die absolute Konfiguration von 1-Cyclohexyl-3-buten-1-ol wurde durch Vergleich der GC-Retentionszeit mit der des bekannten Produktes bestimmt.<sup>[5a]</sup> [g] Die absolute Konfiguration wurde durch Vergleich des optischen Drehwerts mit dem des bekannten Produktes bestimmt:  $[\alpha]_D = -14.8$  ( $c = 0.68$  in  $CHCl_3$ ); Literaturwert: *R*-Isomer,  $[\alpha]_D = +12.2$  ( $c = 1.00$  in  $CHCl_3$ ).<sup>[11b]</sup> Der ee-Wert wurde HPLC-analytisch bestimmt (Chiracel-OD-Säule, Laufmittel: Hexan/Isopropylalkohol (95:5), Fluß: 0.5 mL min<sup>-1</sup>,  $t_{\text{ref}} = 16.6$  min (*R*), 25.0 min (*S*)). [h] In diesem Fall wurde GC-analytisch 40% Ausbeute an (Hydroxymethyl)cyclohexan detektiert.

und wasserfreies Triethylamin (14  $\mu$ L, 0.1 mmol) wurden zugegeben und die dabei entstehende braune Lösung bei Raumtemperatur 1 h gerührt. Man versetzte die Reaktionsmischung mit Allylchlorid (58  $\mu$ L, 0.75 mmol) und rührte die entstehende rote Lösung 1 h bei Raumtemperatur. Schließlich wurden PhCHO (51  $\mu$ L, 0.5 mmol) und  $Me_3SiCl$  (95  $\mu$ L, 0.75 mmol) zugegeben und die Mischung solange gerührt, bis der Aldehyd vollständig verbraucht war. Die Reaktionsmischung wurde mit gesättigter  $NaHCO_3$ -Lösung versetzt, über Celite filtriert und das  $CH_3CN$  im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde mit  $Et_2O$  extrahiert und die vereinigten organischen Phasen im Vakuum eingeeengt. Der ölige Rückstand wurde in THF (2 mL) gelöst und mit 1N HCl (0.5 mL) versetzt. Diese Mischung rührte man bis zur vollständigen Desilylierung (DC-Kontrolle). Nach Verdampfen des THF wurde der Rückstand mit  $Et_2O$  extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über  $Na_2SO_4$  getrocknet und im Vakuum eingeeengt. Der resultierende braune Rückstand wurde flash-chromatographisch (Kieselgel, Cyclohexan/ $Et_2O$  (4:1),  $R_f = 0.3$ ) gereinigt. (*R*)-1-Phenyl-3-buten-1-ol wurde als hellgelbes Öl (50 mg, 67% Ausbeute) mit 84% ee isoliert.

Eingegangen am 7. April,  
veränderte Fassung am 24. Juni 1999 [Z 13252]  
International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3357–3359

**Stichwörter:** Aldehyde • Asymmetrische Katalyse • Chrom • N,O-Liganden • Redoxchemie

[1] a) A. Fürstner, A. Hupperts, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4468–4475; A. Gansäuer, *Synlett* **1998**, 801–809, zit. Lit.; A. Gansäuer, H. Bluhm, M. Pierobon, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12849–12859; M. Bandini, P. G. Cozzi, S. Morganti, A. Umani-Ronchi, *Tetrahedron Lett.* **1999**,

- 40, 1997–2000; b) R. Nomura, T. Matsuno, T. Endo, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11666–11667; c) B. Hatano, A. Ogawa, T. Hirao, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9421–9424; d) A. Svantos, W. Boland, *Synlett* **1998**, 549–551.
- [2] A. Fürstner, N. Shi, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12349–12357.
- [3] Y. Kishi, *Pure Appl. Chem.* **1992**, *64*, 343–350; L. A. Wessjohann, G. Scheid, *Synthesis* **1999**, 1–36; A. Fürstner, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 991–1046.
- [4] Arbeiten zur nichtkatalysierten enantioselektiven Nozaki-Hiyama-Kishi-Reaktion: a) C. Chen, K. Tagami, Y. Kishi, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 5386–5387; b) K. Sugimoto, S. Aoyagi, C. Kibayashi, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 2322–2323.
- [5] a) A. L. Costa, M. G. Piazza, E. Tagliavini, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 7001–7002; b) G. E. Keck, K. H. Tarbet, L. S. Geraci, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8467–8468; c) P. Bedeschi, S. Casolari, A. L. Costa, E. Tagliavini, A. Umani-Ronchi, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 7897–7900; d) A. Yanagisawa, H. Nakashima, A. Ishiba, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4723–4724; e) R. Brückner, S. Weigand, *Chem. Eur. J.* **1996**, *2*, 1077–1084; f) S. Casolari, P. G. Cozzi, P. Orioli, E. Tagliavini, A. Umani-Ronchi, *Chem. Commun.* **1997**, 2123–2124; g) C.-M. Yu, H.-S. Choi, S.-K. Yoon, W.-H. Jung, *Synlett* **1997**, 889–890; h) A. Yanagisawa, Y. Nakatsuka, H. Yamamoto, *Synlett* **1997**, 933–934.
- [6] Zur Verwendung von  $[Cr^{III}(\text{salen})]$ -Komplexen in der asymmetrischen Katalyse siehe: a) L. E. Martínez, J. L. Leighton, D. H. Carsten, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 5897–5898; b) J. L. Leighton, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 389–390; c) L. E. Martínez, W. A. Nugent, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 7963–7966; d) J. F. Larrow, S. E. Schaus, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7420–7421; e) S. E. Schaus, J. Bränałt, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 403–405.
- [7] Chirale Liganden wie Dihydrooxazole, 2,2'-Dihydroxy-1,1'-biphenol (BINOL),  $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraaryl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol (TAD-DOL), Sulfonamide, Aminoalkohole und Phosphane lieferten den Homoallylalkohol in racemischer Form.
- [8] Die Verwendung von Basen wie Pyridin und *N*-Methylimidazol wurde auch untersucht, aber bei diesen Experimenten wurde der Homoallylalkohol nur in sehr geringen Ausbeuten isoliert, was wohl auf die Komplexierung der Cr-Spezies durch die Basen zurückzuführen ist.
- [9] Die Verwendung des  $[Cr(\text{salen})]$ -Komplexes nach der von Jacobsen et al. beschriebenen Methode lieferte bei der Addition von Allyl bromid an Benzaldehyd den gewünschten Homoallylalkohol mit 52 % Ausbeute und 38 % ee.
- [10] Bei Verwendung von  $ClMe_2Si(CH_2)_3CN$  oder  $ClMe_2SiCH_2CH_2Si-Me_2Cl$  statt  $Me_3SiCl$  bei der Allylierung von Benzaldehyd erhielt man das Produkt mit 76 % bzw. 78 % ee.
- [11] a) K. Ishihara, M. Mouri, Q. Gao, T. Muruyama, K. Furuta, H. Yamamoto, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 11490–11495; b) K. Yamada, M. Nishida, T. Mukaiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, *70*, 2301–2308.
- [12] Strukturen von  $[Cr^{III}(\text{salen})]$ -Komplexen im Kristall und verwandte mechanistische Untersuchungen wurden von Jacobsen et al. veröffentlicht. Bisher können wir kein Intermediat für unsere Reaktion formulieren. Die beobachtete Konfiguration des Homoallylalkohols könnte aber aus einem Mechanismus resultieren, der eine kooperative intramolekulare Zwei-Zentren-Katalyse beinhaltet; siehe: K. B. Hansen, J. L. Leighton, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10924–10925; R. G. Konsler, J. Karl, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 10780–10781.

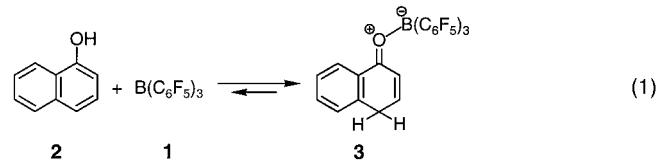
## Reaktion von Naphtholen mit $B(C_6F_5)_3$ : Bildung und Charakterisierung der Lewis-Säure-Addukte ihrer Keto-Isomere\*\*

Dominik Vagedes, Roland Fröhlich und Gerhard Erker\*

Dr. Pol Bamelis zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Bildung kinetisch persistenter nichtstabilisierter Enole einfacher Aldehyde und Ketone ist schwierig, wurde aber in einigen Fällen erreicht.<sup>[1]</sup> Ein ähnlich schwieriges Problem ist die Generierung der Keto-Tautomere der Phenole und verwandter „aromatischer Enole“ (außer in ganz speziellen Fällen<sup>[2b]</sup>) und ihre Stabilisierung bei Normalbedingungen. Dies ist in einigen Fällen durch  $\pi$ -Komplexierung z.B. der Cyclohexadienon-Isomere von Phenol und Phenolderivaten mit einer Reihe von Komplexen von Übergangsmetallen der rechten Seite des Periodensystems erreicht worden.<sup>[2, 3]</sup> Wir haben jetzt festgestellt, daß man durch Einwirkung der starken Lewis-Säure Tris(pentafluorophenyl)boran **1** die Keto-Tautomere einer Reihe von Naphtholderivaten generieren kann und daß sie sogar in einigen Fällen als stabile  $\kappa$ -O-Addukte isoliert werden können.<sup>[4]</sup>

Eine Suspension von  $B(C_6F_5)_3$  **1** und  $\alpha$ -Naphthol **2** (1:1) wurde in Pentan 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Filtration lieferte einen Feststoff, von dem eine Probe bei 4 °C aus Toluol kristallisiert wurde. Die Einkristalle waren für eine röntgenographische Strukturbestimmung geeignet, der zufolge das  $B(C_6F_5)_3$ -Addukt **3** des Tautomers von 1-Naphthol erhalten wurde [Gl. (1)].



In **3** ist die Bor-Lewis-Säure an das Carbonylsauerstoffatom gebunden (B-O: 1.547(3) Å, Cl-O: 1.273(3) Å, Winkel Cl-O-B: 130.9(2)°). Der Cyclohexadienon-Teil des Adduktes zeigt die erwartete Lang-lang-kurz-lang-lang-kurz-Abfolge der C-C-Bindungslängen im Sechsring (Abbildung 1); der anellierte aromatische  $C_6H_4$ -Ring zeigt keine entsprechende Bindungsalternanz. Seine C-C-Bindungslängen liegen zwischen 1.40 und 1.37 Å mit der typischen Tendenz der „internen“ höher substituierten Bindungen zu geringfügig größeren Kohlenstoff-Kohlenstoff-Abständen. Die Wasserstoffatome des  $C_{10}H_8O$ -Gerüstes wurden früh während der Strukturlösung gefunden.<sup>[5a]</sup> Zwei Wasserstoffatome sind an

[\*] Prof. Dr. G. Erker, Dipl.-Chem. D. Vagedes, Dr. R. Fröhlich<sup>[+]</sup>  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, D-48149 Münster  
Fax: (+49) 251-83-36503  
E-mail: erker@uni-muenster.de

[+] Röntgen-Kristallstrukturanalysen.

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie, dem Ministerium für Schule und Weiterbildung, Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.