

H₂O bei 80 °C unter Rühren gelöst. Danach wurde ein pH-Wert von 6.3 durch tropfenweise Zugabe von 12 M HCl eingestellt. Die Lösung wurde 10 min bei 80 °C gehalten und dann filtriert. Schließlich wurden 15 g KCl zugegeben, und die Lösung wurde 15 min gerührt. Der erhaltene, weiße Niederschlag wurde abfiltriert und bei 80 °C getrocknet, wobei 15.4 g Produkt (Ausbeute 95 %) erhalten wurden, das laut FT-IR-Spektrum rein war. IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 941, 892, 803, 742, 629, 504, 462, 442 cm⁻¹.

Einkristalle eines gemischten Kalium-Natrium-Nickel-Salzes von [As₂W₁₉O₆₇(H₂O)]¹⁴⁻ erhielten wir aus einer Natriumacetat-Pufferlösung (0.5 M, pH 5.5): K_{6.25}NaNi[As₂W₁₉O₆₇(H₂O)] · 31.5 H₂O. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigte das erwartete dilakunare Polyanion (Abbildung 4).^[12] Die Struktur im Festkörper (und sehr wahrscheinlich auch die in Lösung) wird durch die Kaliumionen stabilisiert. Der Röntgenstrukturanalyse zufolge ist ein Kaliumion über die beiden lakunaren Positionen fehlgeordnet (Besetzung jeweils 0.5). Höchstwahrscheinlich sind sterische Gründe dafür verantwortlich, dass jedes Polyanion nur ein Kaliumion umschließen kann. Das Nickelion war über drei Positionen außerhalb der lakunaren Positionen fehlgeordnet (Besetzung jeweils 0.33).

Zur Synthese des Kaliumsalzes des Titananions **1** wurden 3.0 g (0.57 mmol) K₁₄[As₂W₁₉O₆₇(H₂O)] in 40 mL H₂O gelöst. Der pH-Wert wurde durch Zugabe von 4 M HCl auf 1.9 eingestellt. Die Lösung wurde 15 min zum Sieden erhitzt, anschließend heiß filtriert und in einem geschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur stehengelassen. Der pH-Wert war jetzt 2.1. Am darauffolgenden Tag setzte die Bildung farbloser Kristalle ein, und nach zwei Wochen wurden 1.8 g (Ausbeute 71 %) kristallines Produkt isoliert. Die Synthese des Kaliumsalzes von **1** ist der von Hervé et al. für K₁₀[As₂W₂₀O₆₈(H₂O)] beschriebenen sehr ähnlich, und der einzige, aber entscheidende Unterschied besteht im pH-Wert nach dem Ansäuern. Wenn der pH-Wert vor dem Erhitzen niedriger als 1.5 ist, entsteht [As₂W₂₀O₆₈(H₂O)]¹⁰⁻, liegt er aber im Bereich 1.5–2.0 wird **1** gebildet. K₂₆[As₆W₆₅O₂₁₇(H₂O)] · 15 H₂O: Elementaranalyse (%): ber. (gef.): K 5.9 (6.7), As 2.6 (2.8), W 69.1 (69.0); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 969, 914, 887, 824, 769, 714, 670, 630, 485, 442 cm⁻¹. Kristallstrukturanalyse von K₂₆[As₆W₆₅O₂₁₇(H₂O)] · 76 H₂O: Kristallabmessungen 0.28 × 0.22 × 0.22 mm, Kristall montiert auf einer Glasfaser; T = 171(2) K; Siemens-SMART-CCD-Einkristall-Diffraktometer, ausgestattet mit Mo-Anode und Graphitmonochromator (λ = 0.71073 Å). Reflexintensitäten einer ungefähren Kugel wurden bis zu einem $2\theta_{\max}$ -Wert von 56.9° gemessen; ω -Scans; Lorentz- und Polarisationskorrektur; semiempirische (SADABS) Absorptionskorrektur (μ = 27.183 mm⁻¹; min./max. Transmission 0.0138/0.0480); Zahl der gemessenen Reflexe: 58950; unabhängige Reflexe: 32038; R(int) = 0.091; R(sig) = 0.129. Raumgruppe $P\bar{1}$; a = 18.272(3), b = 19.141(4), c = 24.156(5) Å, α = 100.034(3), β = 106.969(3), γ = 111.885(3)°, V = 7107(2) Å³, Z = 1; $\rho_{\text{ber.}}$ = 4.180 Mg m⁻³; Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen $|F^2|$ unter Verwendung aller Reflexe, R₁ = 0.076 für 20200 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und 988 Parameter, R_w = 0.184 für alle Reflexe; max. Restelektronendichte 6.74 e Å⁻³. Verwendete Software: Siemens SMART, SAINT, SHELXTL.^[13] Die Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert.^[12b]

Zur Synthese des Cäsiumsalzes von **2** wurden Na₉[α-SbW₉O₃₃] · 19.5 H₂O^[14] (6.5 g, 2.3 mmol), Na₂WO₄ · 2 H₂O (0.76 g, 2.3 mmol) und KCl (1.5 g, 20.7 mmol) in 40 mL H₂O gelöst. Der pH-Wert der Lösung wurde durch Zugabe von 4 M HCl auf 1.0 eingestellt. Danach wurde die Lösung 15 min zum Sieden erhitzt und heiß filtriert. Nach Zugabe von 3.0 g CsCl und 15 min Rühren wurde der ausgefallene, hellgelbe Niederschlag abfiltriert und an der Luft getrocknet; es wurden 6.5 g Cs₂₆[Sb₆W₆₅O₂₁₇(H₂O)] · 50 H₂O erhalten (Ausbeute 90 %). Elementaranalyse (%): ber. (gef.): Cs 16.7 (17.0), Sb 3.5 (3.9), W 57.9 (56.0); IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 965, 894, 814, 746, 716, 677, 628, 533, 437 cm⁻¹.

Eingegangen am 3. Mai 2001 [Z17039]

- [1] „Polyoxometalates“: *Chem. Rev.* **1998**, 98, 1–390.
- [2] *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, **1994**.
- [3] M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 56–70; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 34–48.
- [4] M. T. Pope, *Heteropoly and Isopoly Oxometalates*, Springer, Berlin, **1983**.
- [5] B. Krebs, I. Paulat-Bösch, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, 38, 1710–1718.
- [6] M. Leyrie, G. Hervé, *Nouv. J. Chim.* **1978**, 2, 233.

- [7] R. Contant, A. Tézé, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 4610–4614; R. Contant, *Inorg. Synth.* **1990**, 27, 104–111.
- [8] A. Müller, S. Q. N. Shah, H. Böge, M. Schmidtman, *Nature* **1999**, 397, 48–50, zit. Lit.
- [9] K. Wassermann, M. H. Dickman, M. T. Pope, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1513–1516; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1445–1448.
- [10] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, 41, 244–247.
- [11] a) C. Tourné, A. Revel, G. Tourné, M. Vendrell, *C.R. Acad. Sci. Ser. III* **1973**, 277, 643–645; b) C. Tourné, G. Tourné, *C.R. Acad. Sci. Ser. III* **1975**, 281, 933–936.
- [12] a) Kristallstrukturanalyse für K_{6.25}NaNi[As₂W₁₉O₆₇(H₂O)] · 31.5 H₂O: Kristallabmessungen 0.24 × 0.16 × 0.06 mm, Kristall montiert auf einer Glasfaser; T = 167(2) K; Siemens-SMART-CCD-Einkristall-Diffraktometer, ausgestattet mit Mo-Anode und Graphitmonochromator (λ = 0.71073 Å). Reflexintensitäten einer ungefähren Kugel wurden bis zu einem $2\theta_{\max}$ -Wert von 56.6° gemessen; ω -Scans; Lorentz- und Polarisationskorrektur; semiempirische (SADABS) Absorptionskorrektur (μ = 25.212 mm⁻¹; min./max. Transmission 0.147910/0.355847); Zahl der gemessenen Reflexe: 52531; unabhängige Reflexe: 21837; R(int) = 0.079; R(sig) = 0.096. Raumgruppe $P\bar{1}$; a = 11.7468(7), b = 17.4175(11), c = 24.1241(14) Å, α = 71.2420(10), β = 77.1150(10), γ = 85.7750(10)°, V = 4555.9(5) Å³, Z = 2; $\rho_{\text{ber.}}$ = 4.054 Mg m⁻³; Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen $|F^2|$ unter Verwendung aller Reflexe, R₁ = 0.059 für 16121 unabhängige Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und 748 Parameter, R_w = 0.136 für alle Reflexe; max. Restelektronendichte 4.73 e Å⁻³. Verwendete Software: Siemens SMART, SAINT, SHELXTL. ^[13] Die Wasserstoffatome wurden nicht verfeinert. b) Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, 76344 Eggenstein-Leopoldshafen (Fax: (+49) 7247-808-666; E-mail: crysdata@fiz-karlsruhe.de), unter den Hinterlegungsnummern CSD-411888 (K₂₆[As₆W₆₅O₂₁₇(H₂O)] · 76 H₂O) und -411889 (K_{6.25}NaNi[As₂W₁₉O₆₇(H₂O)] · 31.5 H₂O) angefordert werden.
- [13] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, 46, 467–473; SHELXTL Structure Determination Software Programs, Siemens Analytical X-ray instruments, Madison, WI, **1990**; SAINT Users Manual, Version 4.050, Siemens Analytical X-ray instruments, Madison, WI, **1996**.
- [14] M. Bösing, I. Loose, H. Pohlmann, B. Krebs, *Chem. Eur. J.* **1997**, 3, 1232–1237.

Die oxidative Öffnung von Cycloalkanolen: ein effizienter Zugang zu ω -Iodcarbonylverbindungen**

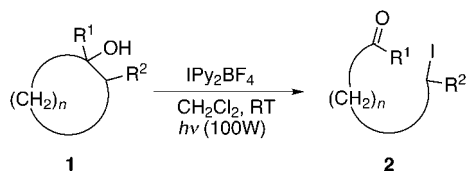
José Barluenga,* Francisco González-Bobes, Sreenivasa R. Ananthoju, Miguel A. García-Martín und José M. González

Die Entwicklung neuer Zugänge zum Aufbau des Kohlenstoffgerüsts organischer Verbindungen gehört zu den wichtigsten Zielsetzungen in der organischen Synthese. In diesem Sinne ist auch eine allgemein anwendbare Methode zur Überführung leicht zugänglicher cyclischer Alkohole in di-

[*] Prof. Dr. J. Barluenga, F. González-Bobes, Dr. S. R. Ananthoju, Dr. M. A. García-Martín, Dr. J. M. González
Instituto Universitario de Química Organometálica „Enrique Moles“
Unidad Asociada al CSIC, Universidad de Oviedo
33071 Oviedo (Spanien)
Fax: (+34) 98-5103450
E-mail: barluenga@sauron.quimica.uniovi.es

[**] Diese Arbeit wurde von der Dirección General de Educación Superior (DGES) (Förder-Nr. PB97-1271) unterstützt. F.G.-B. dankt der Fundación para el Formento de la Investigación Científica Aplicada y la Tecnología für ein Stipendium.

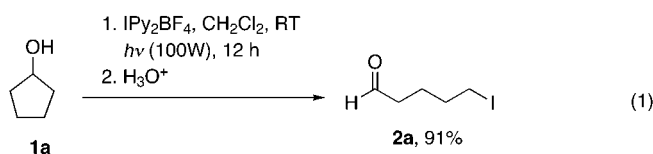
funktionalisierte Derivate wie ω -Iodcarbonylverbindungen ein attraktives Ziel.^[1] Hier stellen wir eine Methode vor, die iodierten Derivate sowohl von Aldehyden als auch von Ketonen zugänglich macht.^[2] Wie in Schema 1 dargestellt, werden die Cycloalkanole **1** bei Bestrahlung in Gegenwart von [Bis(pyridin)iodonium(II)]tetrafluoroborat (IPy_2BF_4)^[3] regioselektiv zu den Verbindungen **2** geöffnet.^[4]



Schema 1. Die hier vorgestellte, durch IPy_2BF_4 ausgelöste regioselective Öffnung von Cycloalkanolen. R^1, R^2 : H, CH_3 ; n : 2, 3, 4, 10; neun Beispiele (76–94 %).

In Vorversuchen wurde Cyclopentanol **1a** nach Umsetzung mit IPy_2BF_4 unverändert zurückgewonnen. NMR-Experimente ergaben darüber hinaus, dass bei Lichtausschluss und Raumtemperatur auch nach mehreren Tagen keine Reaktion stattgefunden hatte. Wurde die Mischung hingegen belichtet

(Bestrahlung mit einer 100-W-Lampe), fand eine saubere Umsetzung statt, und man erhielt nach der Hydrolyse 5-Iodpentanal **2a**^[5] in ausgezeichneter Ausbeute [Gl. (1)]. Dies ist



eine ungewöhnliche Umsetzung eines sekundären Alkohols, und sie war bisher nur für **1a** beschrieben worden.^[6] Gegenüber den bekannten Methoden weist unser Verfahren schon bei der Spaltung von **1a** klare Vorteile auf.^[7] Dies ermutigte uns zu untersuchen, ob sich die Umlagerung als allgemeine Methode zur Herstellung von Aldehyden etablieren ließe.^[8] Dies würde es zugleich ermöglichen, das Verhalten des Iodierungsmittels IPy_2BF_4 unter den Bedingungen dieser neuen Aktivierungsmethode zu überprüfen und so seine bereits etablierte Anwendungspalette als Elektrophil zu vergrößern.^[3]

Falls nicht anders angegeben (siehe Tabelle 1), wurden die Photolysen mit 2 mmol des Cycloalkanols in 20 mL CH_2Cl_2

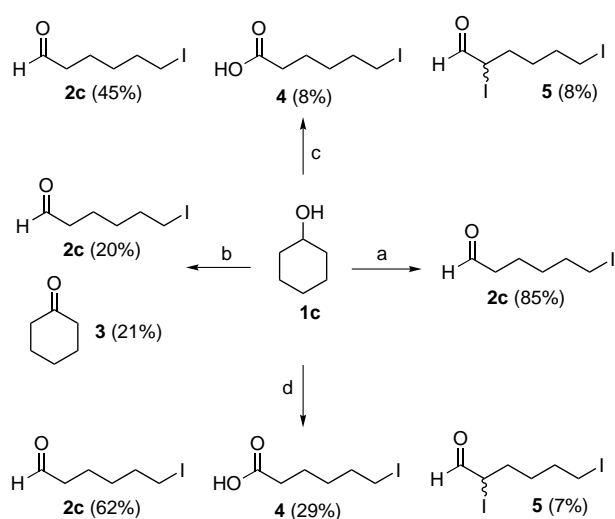
Tabelle 1. Synthese von ω -Iodcarbonylverbindungen **2** ausgehend von Cycloalkanolen **1**.

Eintrag	Substrat 1	IPy_2BF_4 [Äquiv.]	Cs_2CO_3 [Äquiv.]	Produkt 2	Reaktionsdauer [h]	Ausbeute ^[a] [%]
1		1.25	–		12	91
2		1.25	–		12	92
3		2.5	10		20	85 ^[b]
4		2.5	10		20	76 ^[b]
5		1.25	5		8	93
6		1.25	5		8	88
7		1.25	–		12	92
8		1.25	5		14	89
9		1.25	5		7	94

[a] Ausbeute an **2** bezogen auf eingesetztes **1**. [b] Eine 0.02 M Lösung von **1** wurde verwendet.

durchgeführt. So gelang die Ringöffnung von Cyclobutanol **1b** und lieferte als einziges Produkt **2b**^[9] in bemerkenswert guter Ausbeute (Tabelle 1, Eintrag 2). Cyclohexanol **1c** erwies sich als deutlich weniger reaktiv, und signifikante Mengen an Cyclohexanon **3** wurden als Nebenprodukt erhalten. Die Öffnung von **1c** erforderte einen deutlichen Überschuss an Iodoniumreagens, und selbst dann wurde eine signifikante Menge an Substrat zurückgewonnen.

Berücksichtigt man, dass Alkoxyradikale allgemein als Zwischenstufen in β -Spaltungsprozessen angesehen werden,^[10] könnte nach der Aktivierung des Substrats durch das Iodierungsmittel eine Base die Reaktion durch Deprotonierung begünstigen. Diese Deprotonierung könnte immer dann unerlässlich sein, wenn die Ringöffnung keine besonders günstige Reaktion ist. In Einklang damit setzte sich **1c** bei Zusatz von Caesiumcarbonat im Überschuss vollständig um (Tabelle 1, Eintrag 3, Schema 2a).



Schema 2. Vergleich verschiedener Methoden zur Überführung von Cyclohexanol **1c** in 6-Iodhexanal **2c**. a) 1. IPy_2BF_4 (2.5 Äquiv.), Cs_2CO_3 (10 Äquiv.), CH_2Cl_2 , RT, $h\nu$ (100 W), 20 h; 2. H_3O^+ ; b) $\text{PhI}(\text{OAc})_2/\text{I}_2$ (1.1/1 Äquiv.), Cyclohexan, RT, $h\nu$ (2×100 W), 3 h; c) $\text{PhI}(\text{OAc})_2/\text{I}_2$ (1.1/1 Äquiv.), CH_2Cl_2 , RT, $h\nu$ (2×100 W), 4 h; d) $\text{PhI}(\text{OAc})_2/\text{I}_2$ (2.2/2 Äquiv.), CH_2Cl_2 , RT, $h\nu$ (2×100 W), 4 h.

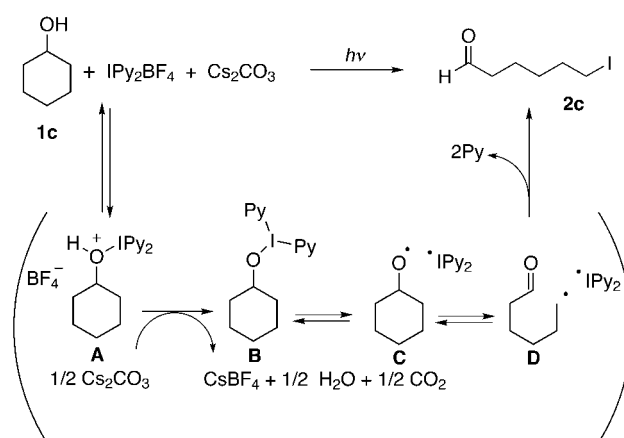
Uns interessierte der Vergleich unseres Zugangs zu **2c** mit dem, der auf der noch nicht beschriebenen Reaktion von $\text{PhI}(\text{OAc})_2/\text{I}_2$ mit Cyclohexanol basiert. Wenn die Reaktion in Cyclohexan als Lösungsmittel durchgeführt wurde,^[11] isolierte man das β -Spaltungsprodukt **2c** in 20 % Ausbeute aus einem Gemisch, das Cyclohexanon **3** (21 %), Iodcyclohexan als Hauptprodukt und das erwartete Iodbenzol enthält (Schema 2b). Das Experiment erwarte also zu einer bemerkenswerten C-H-Aktivierung des Lösungsmittels,^[12] machte aber auch die Begrenztheit der Methode zur Öffnung von Cyclohexanol, dem eigentlichen Ziel, deutlich. Mit CH_2Cl_2 als Lösungsmittel^[2b] wurde **2c** in besseren Ausbeuten isoliert (45 %, Schema 2c), doch durch seine Weiterreaktion im Reaktionsmedium entstanden auch zwei neue Nebenprodukte (**4** und **5**). Eine geringfügige Verbesserung bewirkte die Erhöhung der Menge an Oxidans: Sie führte zum vollständigen Umsatz von **1c**, und **2c** wurde in 62 % Ausbeute erhalten; eine

signifikante Weiteroxidation zu **4** und **5** ließ sich aber auch hier nicht vermeiden (Schema 2d).

Die Effizienz von IPy_2BF_4 bei der Umwandlung von Cycloalkanolen in Iodcarbonylverbindungen wurde auch mit Cycloalkanolen größerer Ringgröße wie **1d** untersucht. Dieser Prozess eröffnet einen neuen Zugang zu langkettigen ω -difunktionalisierten Verbindungen wie **2d** (Tabelle 1, Eintrag 4). Zudem zeigen die Einträge 5 und 6 in Tabelle 1, dass tertiäre Cycloalkane wie **1e** und **1f** leicht zu Iodketonen^[2] geöffnet werden können; dies belegt die allgemeine Anwendbarkeit unserer Methode.

Interessant war auch die Beobachtung, dass die Behandlung von racemischem **1g** oder **1h** mit IPy_2BF_4 nur ein Regioisomer der reinen Aldehyde **2g** bzw. **2h** in ausgezeichneten Ausbeuten lieferte^[13] (Tabelle 1, Einträge 7 und 8). Im Fall von **1h** war Cs_2CO_3 zur vollständigen Umsetzung des Alkohols erforderlich. Die Öffnung des Terpendervats **1i**^[14] ist ein bemerkenswertes Beispiel für die Effizienz und Regioselektivität des $\text{IPy}_2\text{BF}_4/\text{Cs}_2\text{CO}_3$ -Systems bei der Erzeugung von Aldehyden mit entferntem Iodsubstituenten (Tabelle 1, Eintrag 9). Wiederum legt die Struktur des Substrats eindeutig fest, welche C-C-Bindung gespalten wird. Dies führt zum interessanten Cyclopropancarbaldehyd **2i** als 1:1-Diastereomerengemisch bezüglich des neu gebildeten stereogenen Zentrums.^[15]

Mechanistisch könnte man sich die aufeinander folgende Bildung verschiedener reaktiver Spezies vorstellen, wie dies in Schema 3 gezeigt ist.^[16] Demnach würde zunächst aus **1c** das Oxoniumion **A** entstehen, und Cs_2CO_3 könnte dessen



Schema 3. Vorgeschlagener Mechanismus für die Überführung von Cycloalkanolen **1** in Iodcarbonylverbindungen **2** mit Hilfe von IPy_2BF_4 .

Umwandlung in das λ^3 -Iodan **B** bewirken. Das Schlüssel-Alkoxyradikal **C**, das Produkt der photolytischen Homolyse von **B**,^[10, 17] würde über eine gut dokumentierte β -Spaltung in **D** überführt.^[18] Das Abfangen dieses Radikals durch das λ^3 -Iodanylradikal würde schließlich **2c** liefern. Dieser Mechanismus würde die Entstehung von **2i** als Diastereomerengemisch erklären, und auch die beobachtete Regioselektivität wäre mit ihm in Einklang.^[19]

Wir haben somit eine milde und effiziente Methode vorgestellt, um unter umweltverträglichen und praktikablen Bedingungen (kommerziell erhältliche Reagentien und Licht)

typische cyclische Alkohole in nützliche ω -Iodcarbonylderivate zu überführen. Weitere Untersuchungen zur Reaktivität von IPy_2BF_4 mit Alkoholen sind im Gange.

Experimentelles

Alle Reaktionen wurden unter leichtem N_2 -Überdruck durchgeführt. Dichlormethan wurde durch Erhitzen unter Rückfluss über CaH_2 und anschließende Destillation unter N_2 getrocknet.

Synthese von **2f**: Cs_2CO_3 (3.72 g, 10 mmol, 5 Äquiv.) wurde bei Raumtemperatur zu einer gut gerührten Lösung von IPy_2BF_4 (930 mg, 2.5 mmol, 1.25 Äquiv.) in 20 mL CH_2Cl_2 gegeben. Danach wurde **1f** (228 mg, 2 mmol, 1 Äquiv.) zugegeben und die Mischung 8 h belichtet (100 W). Anschließend wurde sie im Eisbad gekühlt, mit 1 M H_2SO_4 (50 mL) versetzt und mit CH_2Cl_2 (4 \times 20 mL) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (5-proz. Lösung in Wasser, 2 \times 30 mL) und Wasser (2 \times 30 mL) gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und bei reduziertem Druck vom Lösungsmittel befreit. Säulenchromatographie (Hexan/AcOEt 10/1) des Rückstands ergab **2f** als gelbliches Öl (422 mg, 88%). IR (in Substanz): $\tilde{\nu} = 1714 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.12$ (t, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 2H), 2.39 (t, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 2H), 2.07 (s, 3H), 1.76 (q, $J = 6.9 \text{ Hz}$, 2H), 1.5–1.1 (m, 4H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75 MHz, CDCl_3): $\delta = 208.3$, 43.1, 32.9, 29.7 (2 \times), 22.3, 6.5; C,H-Analyse: ber. für $\text{C}_7\text{H}_{13}\text{IO}$: C 35.02, H 5.45; gef.: C 35.17, H 5.31.

Eingegangen am 12. Februar 2001 [Z16597]

- [1] Für den umgekehrten Prozess dagegen, den reduktiven Ringschluss von ω -Iodcarbonylverbindungen, gibt es schon eine ganze Reihe von Möglichkeiten, z. B. Reaktionen vom Barbier-Typ oder Radikalcyclisierungen.
- [2] Die bisher bekannten Verfahren eignen sich nur für die Synthese von Ketonen aus tertiären Cycloalkanolen. Hierfür wurde das $\text{PhI}(\text{OAc})_2/\text{I}_2$ -System, bekannt als Suárez-Reagens, verwendet und zwar hauptsächlich für Verbindungen mit wohl definierten stereoelektronischen Bedingungen. Für typische Beispiele siehe: a) P. Wipf, D. A. Mareska, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 4723–4727; b) R. Hernández, E. I. León, P. Moreno, E. Suárez, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 8974–8975; c) A. Boto, C. Betancor, E. Suárez, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 5509–5512; d) C. W. Elwood, G. Pattenden, *Tetrahedron Lett.* **1991**, 32, 1591–1594; der Einsatz von HgO/I_2 wird beschrieben in: e) S. Bond, P. Perlmutter, *Chem. Commun.* **2000**, 567–568; f) H. Suginome, S. Yamada, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 3963–3966.
- [3] IPy_2BF_4 ist bei Novabiochem oder Aldrich erhältlich. Erste Anwendungen wurden beschrieben in: J. Barluenga, *Pure Appl. Chem.* **1999**, 71, 431–436.
- [4] Sämtliche Verbindungen **2** wurden IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch, massenspektrometrisch sowie durch C,H-Analyse und/oder hochauflöste Massenspektrometrie charakterisiert.
- [5] Dies entspricht formal einer selektiven, in großer Distanz zur Carbonylfunktion erfolgenden Aktivierung von Aldehyden unter milden Bedingungen. Für alternative Synthesen, die von einem difunktionalisierten System ausgehen, siehe: a) C. F. Sturino, A. G. Fallis, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7447–7448; b) G. D. Cuny, S. L. Buchwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2066–2068.
- [6] Es gibt nur wenige Berichte über diese Umwandlung. HgO/I_2 führt bei Steroiden zu ähnlichen Reaktionen, ist aber bei einfachen sekundären Cycloalkanolen nicht effizient. Siehe hierzu: a) H. Suginome, S. Yamada, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 3753–3762; b) H. Suginome, H. Senboku, *Tetrahedron* **1994**, 50, 13101–13112; c) M. Akhtar, D. H. R. Barton, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, 86, 1528–1536; N-Iodsuccinimid erwies sich ebenfalls als ungeeignet; d) T. R. Beebe, A. L. Lin, R. D. Miller, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 722–724; für die wenigen Beispiele zur Öffnung von Cyclopentanol mit dem $\text{PhI}(\text{OAc})_2/\text{I}_2$ -System siehe: e) U. P. Spitz, P. E. Eaton, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 2263–2265; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 2220–2222; f) J. L. Courtneidge, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 3053–3056.
- [7] Das Verfahren ist nicht nur hinsichtlich der Ausbeute an Iodverbindung, sondern auch hinsichtlich der benötigten Zahl an Iodatomen, um gerade eines in das Endprodukt einzubauen, und der einfachen Isolierbarkeit überlegen.
- [8] Für Gerüstumlagerungen, die auf dem Bruch einer C-C-Bindung basieren, siehe: a) P. M. Wovkulich in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 1 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, S. L. Schreiber), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 843–899; b) P. Weyerstahl, H. Marschall in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 6 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, E. Winterfeldt), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1041–1070.
- [9] 4-Iodbutanal **2b** ist eine Schlüsselverbindung in der Synthese von 2-Pyrrolinodoxorubicin (einem Anthracyclin-Antibiotikum): A. Nagy, P. Armatas, A. V. Schally, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1996**, 93, 2464–2469.
- [10] a) D. P. Curran in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 4 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, M. F. Semmelhack), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 812–814, 817; b) P. Gray, A. Williams, *Chem. Rev.* **1959**, 59, 239–328.
- [11] J. I. Concepción, C. G. Francisco, R. Hernández, J. A. Salazar, E. Suárez, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 1953–1956.
- [12] Das Produkt der C-H-Aktivierung wird auch in Abwesenheit von Cyclohexanol gebildet. Ob diese Umsetzung auch bei verwandten Alkanen stattfindet, wird zur Zeit untersucht. Für ähnliche, intramolekulare C-H-Aktivierungen mit diesem Reagens siehe Lit. [6e] und H. Togo, T. Muraki, Y. Hoshina, K. Yamaguchi, M. Yokoyama, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 787–793; R. L. Dorta, A. Martín, E. Suárez, T. Prangé, *Tetrahedron: Asymmetry* **1996**, 7, 1907–1910; A. F. Barrero, J. E. Oltra, A. Barragán, *Tetrahedron Lett.* **1995**, 36, 311–314; K. Furuta, T. Nagata, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 2215–2218.
- [13] Mittels GC/MS-Kopplung und NMR-Analyse der Rohprodukte bestimmt.
- [14] Aus (–)-2-Caren hergestellt gemäß H. C. Brown, J. V. N. Vara-Prasad, M. Zaisiewicz, *J. Org. Chem.* **1988**, 53, 2911–2916.
- [15] Eine Epimerisierung in α -Stellung zur Carbonylgruppe konnte anhand eines 2D-NOESY-Experiments ausgeschlossen werden. Ein intensiver Kreuzpeak zwischen den Cyclopropylwasserstoffatomen bestätigt, dass sie, wie in **1i**, cis angeordnet sind.
- [16] Wir danken den Gutachtern für ihre Kommentare und vor allem dem, der unsere Aufmerksamkeit auf den in Schema 3 vorgeschlagenen Mechanismus lenkte.
- [17] Neuere Belege für die Beteiligung solcher Zwischenstufen in verwandten Umwandlungen finden sich bei: a) J. Madsen, C. Viuf, M. Bols, *Chem. Eur. J.* **2000**, 6, 1140–1146; b) J. L. Courtneidge, J. Luszyk, D. Pagé, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 1003–1006.
- [18] Zu β -Spaltungsreaktionen, die von Alkoxyradikal-Zwischenstufen ausgehen, siehe: a) S. Wilsey, P. Dowd, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 8801–8811; b) A. L. Beckwith, B. P. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 2674–2681; c) A. L. Beckwith, B. P. Hay, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 230–234, zit. Lit.
- [19] Für eine frühe dazu in Beziehung stehende Beobachtung siehe: C. Walling, R. T. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4530–4534.