

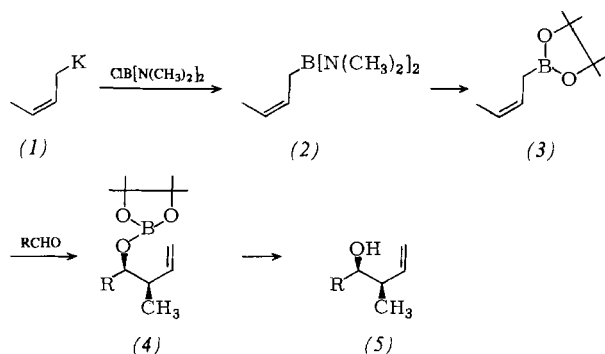
- [1] A. C. Noble, W. W. Nawar, J. Agric. Food Chem. 19, 1039 (1971).
[2] W. Gärtner, G. Spittler, unveröffentlicht.
[3] S. Lindstedt, K. Norberg, G. Steen, E. Wahl, Clin. Chem. 22, 1330 (1976).

Diastereoselektive Synthese von β -Methyl-homoallylalkoholen

Von Reinhard W. Hoffmann und Hans-Joachim Zeiß[*]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

Die diastereoselektive Synthese der β -Methylalkanol-Struktureinheiten der Makrolid-Antibiotika ist heute eine ähnliche Herausforderung^[1] an die präparative Chemie, wie es vor 20 Jahren die stereoselektive Synthese der Carotinoide war^[2]. Als erste Erfolge sind die *threo*-selektive Addition von (*E*)-2-Butenylmetall-Derivaten^[3] sowie die *erythro*-selektive Addition von (*Z*)-Metall-enolaten^[4] an Aldehyde zu nennen. Aufbauend auf die glatte Addition von Allylboronsäure-estern an Aldehyde^[5] fanden wir eine *erythro*-selektive Addition der (*Z*)-2-Butenylboronsäure-ester (3) an Aldehyde.



R	<i>erythro</i> : <i>threo</i>
CH ₃	97:3
C ₂ H ₅	97:3
(CH ₃) ₂ CH	94:6
C ₆ H ₅	96:4

2-Butenylboronsäure-ester sind beim Erhitzen nur in Abwesenheit von Lewis-Säuren *E/Z*-stabil^[6a]; vermutlich darum bildeten sich bei der direkten Umsetzung von (*Z*)-2-Butenylkalium (1)^[6b] mit Chlor(dialkoxy)boranen nur *E/Z*-Gemische der 2-Butenylboronsäure-ester. Deshalb setzten wir (1) zunächst mit der schwächeren Lewis-Säure Chlor-bis(dimethylamino)boran^[7] in Tetrahydrofuran/Hexan (–120 bis 0°C) zum 2-Butenylboronsäure-bis(dimethylamid) (2) um, das nach ¹³C-NMR-Befund zu mehr als 95% *Z*-konfiguriert war. (2) konnte durch Destillation (70°C/15 Torr) an einer Spaltrohrkolonne von geringen Anteilen des ebenfalls gebildeten Methylallylboronsäure-Derivats befreit werden. Durch Einwirkung von Pinacol auf (2) und Abziehen des Dimethylamins erhielten wir fast quantitativ (3) (>95% *Z*), das unmittelbar mit Aldehyden über (4) zu den β -Methyl-homoallylalkoholen (5) in Rohausbeuten bis 92% umgesetzt wurde^[5b]. Das *erythro*/*threo*-Verhältnis^[8] der Alkohole (5) wurde gaschromatographisch bestimmt.

[*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. H.-J. Zeiß
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 1929, D-3550 Marburg I

Bei der Reaktion von *E/Z*-Gemischen des 2-Butenylboronsäure-dimethylesters mit Acetaldehyd oder Benzaldehyd entsprach das *erythro*/*threo*-Verhältnis^[8] der so erhaltenen β -Methyl-homoallylalkohole genau dem *Z/E*-Verhältnis im Edukt. Dies bedeutet, daß nicht nur der (*Z*)-2-Butenylboronsäure-ester, sondern auch das (*E*)-Isomer diastereospezifisch reagiert.

Eingegangen am 27. Dezember 1978 [Z 170]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(*Z*)-(1): 59304-72-2 / (*E*)-(1): 60647-48-5 / (*Z*)-(2): 69610-99-7 / (*E*)-(2): 69611-00-3 / (*Z*)-(3): 69611-01-4 / (*E*)-(3): 69611-02-5 / (*R*,R**)-(4a): 69611-03-6 / (*R*,S**)-(4a): 69611-04-7 / (*R*,R**)-(4b): 69611-05-8 / (*R*,S**)-(4b): 69611-06-9 / (*R*,R**)-(4c): 69611-07-0 / (*R*,S**)-(4c): 69611-08-1 / (*R*,R**)-(4d): 69611-09-2 / (*R*,S**)-(4d): 69611-10-5 / (*R*,R**)-(5a): 1538-23-4 / (*R*,S**)-(5a): 1538-22-3 / (*R*,R**)-(5b): 1538-21-2 / (*R*,S**)-(5b): 1589-07-7 / (*R*,R**)-(5c): 1502-91-6 / (*R*,S**)-(5c): 1502-90-5 / (*R*,R**)-(5d): 52922-10-8 / (*R*,S**)-(5d): 52922-19-7 / Chlorbis(dimethylamino)boran: 6562-41-0 / Acetaldehyd: 75-07-0 / Benzaldehyd: 100-52-7 / Propanal: 123-38-6 / 2-Methylpropanal: 78-84-2 / Pinacol: 76-09-5.

- [1] S. Masamune, G. S. Bates, J. W. Corcoran, Angew. Chem. 89, 602 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 585 (1977).
[2] H. Pommer, Angew. Chem. 72, 811, 911 (1960).
[3] Y. Okude, S. Hirano, T. Hiyama, H. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. 99, 3179 (1977); C. T. Buse, C. H. Heathcock, Tetrahedron Lett. 1978, 1685; vgl. auch C. Servens, M. Pereyre, J. Organomet. Chem. 35, C20 (1972).
[4] W. A. Kleschick, C. T. Buse, C. H. Heathcock, J. Am. Chem. Soc. 99, 247 (1977); C. T. Buse, C. H. Heathcock, ibid. 99, 8109 (1977); W. Fenzl, R. Köster, H. J. Zimmermann, Justus Liebigs Ann. Chem. 1975, 2201; E. A. Jeffery, A. Meisters, T. Mole, J. Organomet. Chem. 74, 373 (1974); H. O. House, D. S. Crumrine, A. Y. Teranishi, H. D. Olmstead, J. Am. Chem. Soc. 95, 3310 (1973).
[5] a) Vgl. B. M. Mikhailov, Organomet. Chem. Rev. A8, 1 (1972); b) T. Herold, R. W. Hoffmann, Angew. Chem. 90, 822 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 768 (1978).
[6] a) J. Blais, A. L'Honore, J. Soulie, P. Cadot, J. Organomet. Chem. 78, 323 (1974); vgl. H. C. Brown, N. R. De Lue, Y. Yamamoto, K. Maruyama, T. Kasahara, S. Murahashi, A. Sonoda, J. Org. Chem. 42, 4089 (1977); M. Schlosser, G. Rauchschaalbe, J. Am. Chem. Soc. 100, 3258 (1978); b) vgl. G. Rauchschaalbe, M. Schlosser, Helv. Chim. Acta 58, 1094 (1975).
[7] H. Nöth, P. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. 322, 297 (1963).
[8] Unsere Zuordnung beruht auf der Regel (H. Felkin, Y. Gault, G. Roussi, Tetrahedron 26, 3761 (1970)), daß das *threo*-Isomer die kürzere Retentionszeit bei der Gaschromatographie zeigt. Dies ist für (5), R=CH₃, durch weitere Umwandlungen gesichert: P. A. Bartlett, K. J. Jernstedt, J. Am. Chem. Soc. 99, 4829 (1977); P. A. Bartlett, persönliche Mitteilung 1977.

Lactidkontraktion, eine Methode zur Synthese von α,α' -Dihydroxyketonen aus α -Hydroxycarbonsäuren

Von Ulrich Schöllkopf, Wolfgang Hartwig, Uwe Sprotte und Werner Jung[*]

Professor Horst Pommer zum 60. Geburtstag gewidmet

α,α' -Dihydroxyketone (10) sowie ihre Derivate (9) interessieren als vielfältig abwandeltbare Synthone und wegen ihrer nachgewiesenen oder möglichen biologischen Aktivität^[1]. Wir berichten über ein Verfahren zu ihrem Aufbau aus α -Hydroxycarbonsäuren (1). Diese reagieren mit einem 2-Bromalkano-lychlorid (2) zu den Lactiden (3), deren Umsetzung mit Natriumhydrid in Gegenwart eines Alkylhalogenids (6) die α -Alkoxytronsäuren (7) ergibt. Zwischenstufen sind die Natriumverbindungen (4), die durch Lactidkontraktion (im Sinne der Pfeile) die Natriumalkoholate (5) bilden. Da auch für

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf, Dr. W. Hartwig, Dipl.-Chem. U. Sprotte, Dr. W. Jung
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen