

**Mehrfach alkylierte 1-Oxyallyl-Anionen aus *N,N*-Dialkylcarbamidsäure-allylester:  $\gamma$ -Hydroxyalkylierung (Homoaldol-Reaktion)<sup>[\*\*]</sup>**  
 Von Dieter Hoppe, Rudolf Hanko, Alfons Brönneke und Florian Lichtenberg<sup>[†]</sup>

Professor Oskar Glemser zum 70. Geburtstag gewidmet

1-Oxyallyl-Anionen (3), R' = Alkyl<sup>[1]</sup>, Aryl<sup>[1]</sup> oder Trialkylsilyl<sup>[2,3]</sup>, sind Synthese-Äquivalente für die unbekannten Aldehyd- und Keton-Homoenolate (1); ihre Anwendbarkeit ist jedoch sehr begrenzt: 1) Anionen vom Typ (3) werden zwar selektiv zu Enolthern (4)  $\gamma$ -alkyliert; bei der Carbonyladdition dominieren jedoch die  $\alpha$ -Addukte<sup>[1,2,4]</sup> (5). 2) Wegen unzureichender Acidität alkylierter Allyl-ether (2) lassen sich (bei Abwesenheit stabilisierender  $-M$ -Substituenten) nur solche deprotonieren, die höchstens eine Alkylgruppe enthalten<sup>[1,2]</sup>. 3) Wittig-Umlagerungen und verwandte Reaktionen erfolgen oft schon bei tiefer Temperatur<sup>[3,5]</sup>.

Wir berichten nun über einen neuen Typ von 1-Oxyallyl-Anionen<sup>[6]</sup>, der diese Einschränkungen nicht hat: *N,N*-Dialkylcarbamidsäure-allylester (6) – erhalten aus Allylalkoholen und *N,N*-Dialkylcarbamoylchloriden<sup>[7]</sup> – werden mit

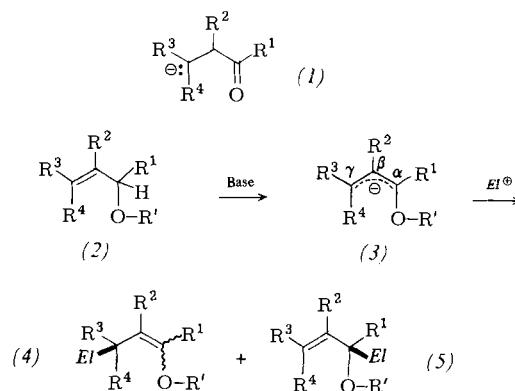


Tabelle 1. Addition von Aldehyden und Ketonen (8) an aus (6) erzeugte 1-Oxyallyl-Anionen (7).

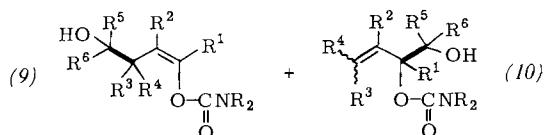
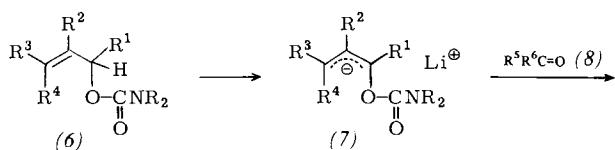
	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	(6) R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R	R <sup>5</sup>	(8)	R <sup>6</sup>	(9) [a]	Ausb. [b] [%]	(9):(10) [c] ( $\gamma$ : $\alpha$ )	t [h]
(6a)	H	H	H	H	iPr	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>			79	93 : 7	0.5
(6b)	CH <sub>3</sub>	H	H	H	iPr	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H			93	97 : <3	1
(6b)	CH <sub>3</sub>	H	H	H	iPr	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH	H			60	83 : 17	1
(6c)	H	H	CH <sub>3</sub>	H	iPr	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> C	H			77	97 : <3	1
(6d)	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	iPr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H			75	95 : <5	1
(6e) [f]						—(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> —				42	95 : <5	1.5
(6f)						CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>			65	95 : <5	5

[a] Struktur gesichert durch <sup>1</sup>H-NMR- und IR-Spektren sowie durch CH-Analyse; Cb = C(=O)N(iPr)<sub>2</sub>. [b] Reines (9) nach Chromatographie. [c] Bestimmt durch Isolierung der Verbindungen oder <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch. [d] *threo*-(9d):*erythro*-(9d) = 85 : 15, vgl. [8]. [e] Enthält ca. 5% Z-(9e) (<sup>1</sup>H-NMR: <sup>3</sup>J<sub>1,2</sub> = 6 Hz). [f] Hergestellt aus (–)-Myrtenol. [g] Cb = C(=O)NEt<sub>2</sub>; (3S,5S)-(9g):(3R,5S)-(9g) = 92 : 8; <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch ermittelt.

[\*] Priv.-Doz. Dr. D. Hoppe, Dipl.-Chem. R. Hanko, Dipl.-Chem. A. Brönneke, Dipl.-Chem. F. Lichtenberg Organisch-chemisches Institut der Universität Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[\*\*] Metallierte Stickstoff-Derivate der Kohlensäure in der organischen Synthese, 20. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. In Auszügen vorgetragen auf der Chemiedozenten-Tagung in Tübingen am 25. März 1981. – 19. Mitteilung: R. Hanko, D. Hoppe, Angew. Chem. 93, 115 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, 127 (1981).

*n*-Butyllithium in Diethylether/*N,N,N',N'*-Tetramethyl-ethylenediamin (TMEDA) bei –78°C zügig zu den Lithium-Verbindungen (7) deprotoniert (Tabelle 1). Die Carbamoylgruppe von (6) wird selbst beim 1,2,3-trialkylierten Allylester (6f) von Butyllithium nicht angegriffen. Lösungen von (7) sind bis ca. –50°C stabil. Damit sind erstmals auch hochsubstituierte 1-Oxyallyl-Anionen mit großer Strukturvielfalt einfach zugänglich.



Anders als (3) reagieren die Lithium-Verbindungen (7) mit Aldehyden und Ketonen (8) überwiegend in  $\gamma$ -Stellung zu den  $\delta$ -Hydroxy-enolcarbamaten (9); geringe Mengen der weniger polaren Allylisomere (10) sind chromatographisch leicht abtrennbar (Tabelle 1). Mit Ausnahme von *E*-(9e) ( $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ )):  $^3J_{1,2} = 13$  Hz) und (9g) werden *Z*-Enolester (9) erhalten [(9a), (9d) und *Z*-(9e):  $^3J_{1,2} = 6$  Hz; (9b) und (9c):  $^4J_{1,2} = 1.1$  Hz<sup>[5a]</sup>]. Die reagierende Spezies (7) ist somit dort, wo es sterisch möglich ist, *1Z*-konfiguriert<sup>[1,2]</sup>.

Wir vermuten, daß (7) als enges Ionenpaar vorliegt, in dem das Lithium-Kation durch den komplexierenden Carbamoyl-Sauerstoff am  $\alpha$ -C-Atom festgehalten wird (Abb. 1a); als Folge davon reagiert die Carbonylverbindung (8) über einen sechsgliedrigen Übergangszustand<sup>[8,9]</sup> (Abb. 1b) mit (7) in  $\gamma$ -Stellung.

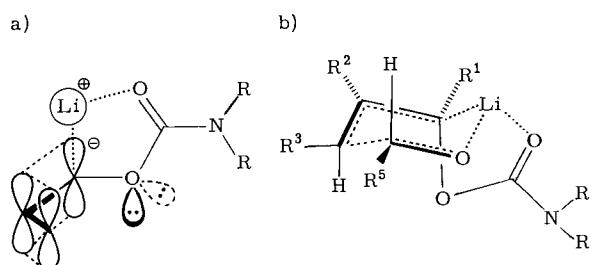
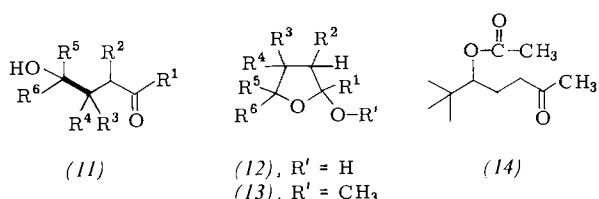


Abb. 1. a) (7) als enges Ionenpaar. b) Übergangszustand der Addition von Carbonylverbindungen an (7).

Aus (9) werden mit  $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$  oder  $\text{CH}_3\text{OH}$  die  $\gamma$ -Hydroxycarbonylverbindungen (Homoaldole) (11) als Lactole (12) oder als Lactoether (13) gewonnen. Nach Schutz der Hydroxygruppe in (9) führt die Deblockierung zu präparativ nützlichen Homoaldol-Derivaten mit freier Carbonylgruppe. So ergibt das Acetat von (9b) mit 94% Ausbeute das  $\gamma$ -Acetoxyketon (14).



### Arbeitsvorschrift

(9): Alle Operationen sind unter  $\text{N}_2$  bei strengem Feuchtigkeitsausschluß durchzuführen! Zur Lösung von 5.00 mmol (6)<sup>[7]</sup> und von 0.83 mL (5.50 mmol) TMEDA in 15 mL Diethylether injiziert man bei  $-78^\circ\text{C}$  3.40 mL (5.50 mmol) 1.60 N Butyllithium in Hexan binnen 15 min durch eine mit Trockeneis gekühlte Kanüle. Nach 0.5–5 h (Tabelle 1) werden zwischen  $-78$  und  $-70^\circ\text{C}$  5.30 mmol (1.06 Äquiv.) (8) in wenig Ether zugegeben; es wird noch 2 h bei dieser Temperatur gerührt und dann mit 0.90 g (15

mmol) Eisessig neutralisiert. Nach dem Aufwärmen wird mit Ether/Wasser aufgearbeitet. Chromatographie über ca. 60 g Silicagel mit Ether/Petrolether (1:1) gibt reines (9),  $R_f = 0.1$ –0.3 [10]:  $R_f = 0.3$ –0.5.

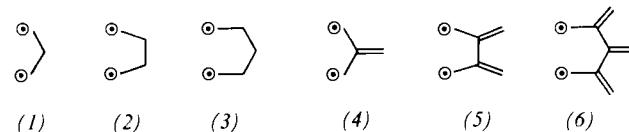
Eingegangen am 31. Juli 1981 [Z 920]

- [1] a) D. A. Evans, G. C. Andrews, B. Buckwalter, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5560 (1974); b) D. A. Evans, D. J. Baillargeon, J. V. Nelson, *ibid.* 100, 2242 (1978); c) W. Oppolzer, P. H. Briner, R. L. Snowden, *Helv. Chim. Acta* 63, 967 (1980); d) J. Hartmann, R. Muthukrishnan, M. Schlosser, *ibid.* 57, 2261 (1974).
- [2] Durch Deprotonierung: a) W. C. Still, T. L. Macdonald, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 5561 (1974); b) J. Org. Chem. 41, 3620 (1976).
- [3] Aus Acylsilanen: A. Hosomi, H. Hashimoto, H. Sakurai, *J. Org. Chem.* 43, 2551 (1978); b) I. Kuwajima, M. Kato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 708; c) H. J. Reich, R. E. Olson, M. C. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 1423 (1980).
- [4] Zu einer Ausnahme vgl. M. Yamaguchi, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* 1979, 1279.
- [5] a) Wittig-Umlagerung: V. Rautenstrauch, G. Büchi, H. Wüst, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 2576 (1974), zit. Lit.; b) Brook-Umlagerung: Lit. [3] und A. G. Brook, *Acc. Chem. Res.* 7, 77 (1974); Umlagerung von Aroyloxyallyl-Anionen: P. Peak, L. G. Carter, *J. Org. Chem.* 46, 2363 (1981).
- [6] Nachweis und Nutzung *in situ* erzeugter Anionen (7): D. Hoppe, R. Hanke, A. Brönneke, *Angew. Chem.* 92, 637 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 625 (1980).
- [7] Mit 1.5 Äquiv. Pyridin (ohne Solvens, 5–12 h, 80–100°C) oder [(6f)] aus dem Lithiumalkoholat nach: L. E. Overman, C. B. Campbell, F. M. Knoll, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 4822 (1978).
- [8] Zur *threo*-selektiven Homoaldol-Reaktion mit Dialkylaluminium-Verbindungen: D. Hoppe, F. Lichtenberg, *Angew. Chem. im Druck*.
- [9] Analog zur Aldol-Reaktion von Lithium-*E*- und *Z*-Enolaten, vgl. W. A. Kleschick, C. T. Buse, C. H. Heathcock, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 247 (1977).

### Erster Nachweis eines $\pi$ -gekoppelten 1,5-Diradikals durch Cycloaddition<sup>[\*\*]</sup>

Von Gerd Kaupp und Inge Zimmermann<sup>[\*]</sup>

Diradikale wie (1), (2), (3)<sup>[1]</sup> usw., die eine homologe Reihe bilden, sind von der homologen Reihe  $\pi$ -gekoppelter Diradikale (4)<sup>[2]</sup>, (5)<sup>[3]</sup>, (6) usw. zu unterscheiden. Wir



berichten über eine Cycloaddition des ersten  $\pi$ -gekoppelten 1,5-Diradikals. Die Bildung von (8) und seine Cycloaddition an eine Ketogruppe konkurriert erfolgreich mit  $[2\pi + 2\pi]$ -Dimerisierungen von elektronisch angeregtem (7).

Werden Kristalle des aus Cyclopentanon und Benzaldehyd leicht zugänglichen und als kosmetisches Lichtschutzmittel (UV-A-Bereich) verwendbaren Dienons (7)<sup>[4]</sup> belichtet, so entsteht über eine Fünfringspaltung und Cycloaddition an die  $\text{C=O}$ -Gruppe eines zweiten Moleküls (7) der Spiroheterocyclicus (9). Daneben dimerisiert (7) über die exocyclischen Doppelbindungen zu den Dispirocyclobutanen (10) und (11). Das Produktverhältnis (9):(10):(11) (26:38:8) ist unabhängig davon, ob (7) langsam aus Methanol oder schnell aus Dichlormethan kristallisiert, und

[\*] Prof. Dr. G. Kaupp, I. Zimmermann  
Chemisches Laboratorium der Universität  
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Wissenschaftlichen Gesellschaft Freiburg im Breisgau unterstützt. Dr. D. Hunkler danken wir für die NMR-Spektren.