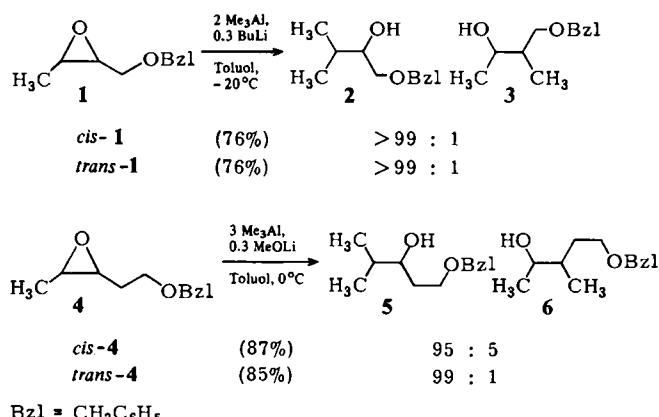


Regioselektive Öffnung von α - und β -Alkoxyepoxiden mit Trimethylaluminium**

Von Andreas Pfaltz* und Anton Mattenberger

α - und β -Hydroxyepoxide sind diastereo- und enantioselektiv leicht zugängliche Verbindungstypen^[1], die sich als Synthesebausteine für acyclische Systeme eignen^[2]. Durch nucleophile Öffnung der Epoxide lassen sich substituierte Alkohole herstellen, was präparativ vor allem dann von Interesse ist, wenn selektiv nur an einem der Epoxid-C-Atome angegriffen wird^[1d, 3].



Schema 1.

Wir haben die Reaktivität mehrerer metallorganischer Verbindungen gegenüber den α - und β -Benzylxyepoxiden 1 und 4 untersucht und gefunden, daß mit Trimethylaluminium in Gegenwart einer katalytischen Menge Butyllithium oder Lithiummethoxid in guter Ausbeute die 1,2-bzw. 1,3-Dioxyverbindungen 2 bzw. 5 erhalten werden, während die regioisomeren Alkohole 3 bzw. 6 nur in Spuren entstehen (Schema 1). Methylmagnesiumbromid, Methylolithium, Lithiumdimethylcuprat oder Dimethylmagnesium reagieren deutlich weniger selektiv.

Reines Trimethylaluminium reagiert unter den in Schema 1 angegebenen Bedingungen sehr langsam^[6]. Durch Zugabe katalytischer Mengen Butyllithium oder Lithiummethoxid läßt sich die Reaktion drastisch beschleunigen. Als Lösungsmittel eignen sich vor allem Kohlenwasserstoffe; Ether oder Tetrahydrofuran unterbinden die Reaktion durch Komplexbildung mit dem Aluminium-Reagens nahezu vollständig.

Eingegangen am 16. Juni 1981 [Z 962]
Angew. Chem. Suppl. 1982, 161

[*] Dr. A. Pfaltz, A. Mattenberger

Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Teil der Diplomarbeit von A. M. Diese Arbeit wurde während eines Forschungsaufenthaltes an der Columbia University, New York, begonnen. A. P. dankt Prof. G. Stork für die Unterstützung sowie dem Schweizerischen Nationalfonds für ein Stipendium.

[1] a) P. A. Bartlett, *Tetrahedron* 36 (1980) 3; b) M. R. Johnson, T. Nakata, Y. Kishi, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4343, 4347; c) T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5974; d) E. Hungerbühler, D. Seebach, D. Wasmuth, *Angew. Chem.* 91 (1979) 1025; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 958.

[2] Vgl. z. B. H. Nagaoka, W. Rutsch, G. Schmid, H. Ito, M. R. Johnson, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7962; B. E. Rossiter, T. Katsuki, K. B. Sharpless, *ibid.* 103 (1981) 464, sowie [1a, b].

[3] J. G. Buchanan, H. Z. Sable in B. S. Thyagarajan: *Selective Organic Transformations*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York 1972, S. 1; J. Fried, J. C. Sih, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3899; S. Danishefsky, M. Y. Tsai, T. Kitahara, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 394.

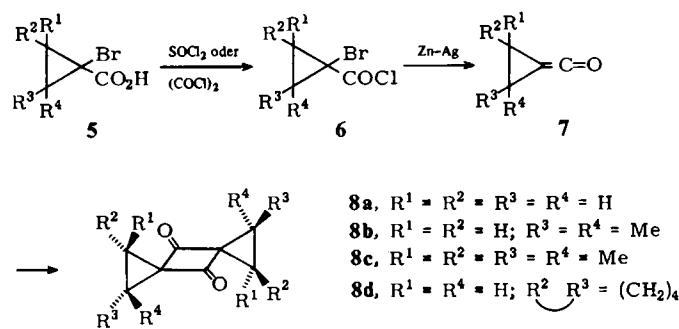
[6] Über die Öffnung von Epoxiden mit Trialkylaluminium vgl. A. J. Lundeen, A. C. Oehlschläger, *J. Organometal. Chem.* 25 (1970) 337; M. Bartok, K. L. Lang in S. Patai: *The Chemistry of Functional Groups, Supplement E, Part 2*, Wiley-Interscience, New York 1980.

Carbonylcyclopropane (Cyclopropylidenmethanone): Erzeugung und Stereochemie der Cyclodimerisierung zu Dispiro[2.1.2.1]octan-4,8-dionen**

Von H. M. R. Hoffmann*, Jan Michael Wulff.

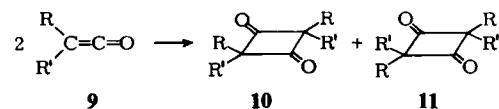
Angela Kütz und Rudolf Wartchow

Carbonylcyclopropan-Derivate (Cyclopropylidenmethanone) und ihre Dimere waren mit Ausnahme der Stammsysteme 7a bzw. 8a^[1] bisher unbekannt. 7a ist jedoch nicht im präparativen Maßstab herstellbar; auch sind Derivate von 7a nicht zugänglich^[1, 2]. Die Dehydrochlorierung von Cyclopropancarbonsäurechlorid mit tertiären Aminen gelang nicht. Da die Metall-induzierte Dehalogenierung von 2-Halogencarbonsäurehalogeniden eine erprobte Methode zur Synthese von Ketenen ist^[5], synthetisierten wir nach Köbrich^[6] die 1-Bromcyclopropancarbonsäuren 5b-5d, die in die Säurechloride 6b-6d umgewandelt wurden. Dehalogenierung mit Zn/Ag^[7] führte direkt zu den alkylierten Dispiro[2.1.2.1]octan-4,8-dionen 8b-8d; neben diesen Hauptprodukten entstanden auch cyclische Trimere.



Die farblosen, kristallinen Dimere 8b-8d wurden spektroskopisch charakterisiert; z. B. zeigt 8c im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Singulett ($\delta = 1.39$) und im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum drei Singulets und ein Quartett.

Die Stereochemie der Cyclodimerisierung von Ketenen 9 („Ketoketenen“) wurde bisher nicht untersucht^[5]; prinzipiell können das *syn*- und das *anti*-Isomer 10 bzw. 11 entstehen.



Nach der Röntgen-Strukturanalyse (Fig. 1) liegt das Dimer 8d als sterisch weniger gehindertes *anti*-Isomer vor, in dem die Cyclohexan-Reste *trans*-ständig zueinander sind. Auch von 8b entsteht stereoselektiv (> 95%) nur ein Isomer, wahrscheinlich *anti*-8b.

[*] Prof. Dr. H. M. R. Hoffmann, J. M. Wulff, A. Kütz
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1B, D-3000 Hannover

Dr. R. Wartchow
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstraße 9, D-3000 Hannover

[**] Teile dieser Arbeit wurden auf dem Int. Symp. Chem. Carbocations in Bangor, North Wales, 7.-11. September 1981 vorgetragen. Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.