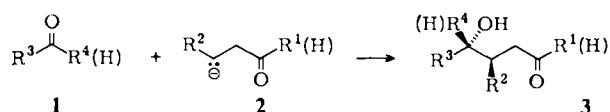


Diastereoselektive Homoaldol-Reaktion mit einer (1-Oxycrotyl)aluminium-Verbindung, einem Homoenoat-Äquivalent des *n*-Butanals**

Von Dieter Hoppe* und Florian Lichtenberg

Kürzlich berichteten wir^[1] über die erste allgemeinere präparative Lösung für die Transformation Aldehyd- oder Keton-Homoenoat 2 + Carbonyl-Verbindung 1 → Homoaldol 3.



Mit dem *E*-(1-Carbamoyloxy)crotylaluminium-Derivat^[15] 8 gelang es nun, stereokontrollierte Homoaldol-Reaktionen durchzuführen^[4]: 8, das aus der Lithium-Verbindung 5a durch Transmetallierung mit 7 im Überschuss gewonnen wird, addiert sich bei -78°C an die Aldehyde 1 zu δ -Hydroxy-enolcarbamaten 9 und 10. Unter den vier möglichen Diastereomeren überwiegen die homofacialen^[10b] (*threo*-konfigurierten^[10]) Addukte *E*- und *Z*-9 (rel. Ausb. 83–97%); es entstehen nur 2–16% der heterofacialen^[10b] (*erythro*-)Diastereomere *E*-10 (vgl. Tabelle 1).

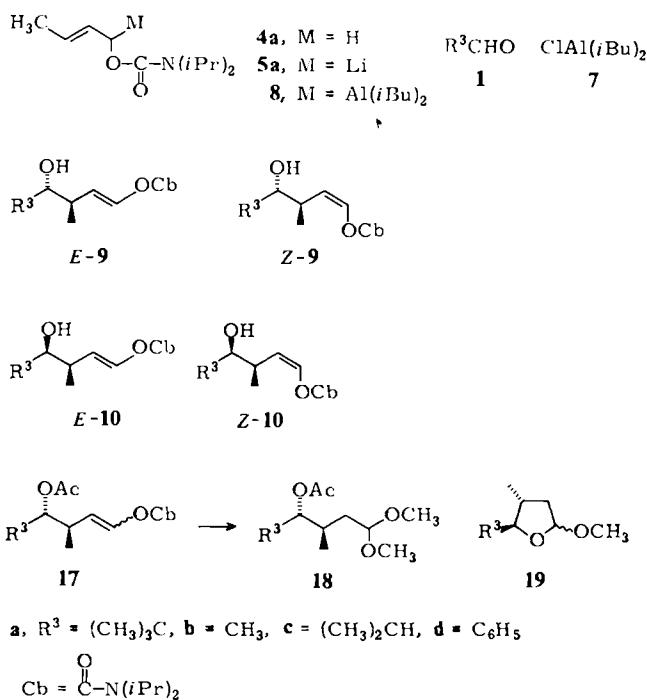


Tabelle 1. Synthese der Addukte 9 und 10 durch Addition der Crotylaluminium-Verbindung 8 an Aldehyde 1.

9/10 [a]	Ausb. [%] [b]	Diastereomeren-Verhältnis [c] <i>E</i> -9 : <i>Z</i> -9 : <i>E</i> -10 : <i>Z</i> -10	<i>threo</i> : <i>erythro</i> [10]
a	90	87 10 2 <1	97 : 3
b	88	78 13 8 <1	91 : 9
c	90	90 4 5 <1	94 : 6
d	95	77 6 16 <1	83 : 17

[a] Passende CH-Analysen liegen vor. [b] Nach chromatographischer Reinigung [1]. [c] Kapillar-gaschromatographisch bestimmt; wir danken Dr. Helga Ludwig-Köhn, Göttingen, für ihre Hilfe.

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Hoppe, F. Lichtenberg
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Metallierte Stickstoff-Derivate der Kohlensäure in der organischen Synthese, 21. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 20. Mitteilung: [1].

Die Enolester 9 und 10 sind säurestabil; die Ester 9 reagieren Quecksilberacetat-katalysiert (1 Mol-%) mit Methanol/Methansulfonsäure zu Lactolethern 19. Aus *E*-9c entsteht so in 4 h bei 25°C 19c in 79% Ausbeute. Analog liefern die Acetate 17 die Dimethylacetale 18; z. B. setzt sich *E*-17c in 12 h bei 25°C in 86% Ausbeute zu 18c um. 18 und 19 sind gut zu handhabende, geschützte Derivate der γ -Hydroxycarbonyl-Verbindungen 3. 8 fungiert somit als ein diastereoselektiv reagierendes Synthese-Äquivalent für das unbekannte Homoenoat des *n*-Butanals 2 ($\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}_3$).

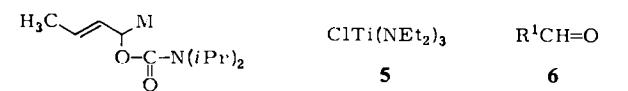
Eingegangen am 31. Juli 1981,
in erweiterter Fassung am 19. März 1982 [Z 88a]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 961–972

[1] D. Hoppe, R. Hanko, A. Brönneke, F. Lichtenberg, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1024.
 [4] Zu einer weiteren Methode vgl. R. Hanko, D. Hoppe, *Angew. Chem.* 94 (1982) 378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 5.
 [10] Es ist nur ein Enantiomer gezeichnet. – In der *threo/erythro*-Kennzeichnung der Diastereomere schließen wir uns Heathcock an. Zur Problematik vgl.: a) D. Seebach, J. Goliński, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 1413; b) W. Kreiser, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 29 (1981) 555.
 [15] Addition von Allylaluminium-Derivaten an Carbonyl-Verbindungen: a) M. Gaudemar, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1963, 1475; *Tetrahedron* 32 (1976) 1689; b) D. B. Collum, J. H. McDonald, III, W. C. Still, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2118.

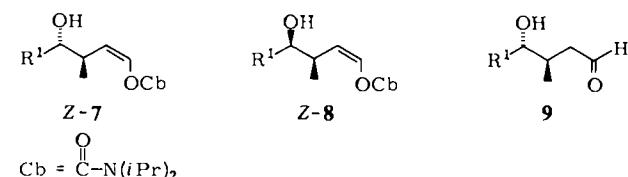
Hochdiastereo- und -regioselektive Homoaldol-Reaktion mit (1-Oxallyl)titann-Derivaten**

Von Rudolf Hanko und Dieter Hoppe*

Wir berichteten über die stereoselektive Addition des Crotylaluminium-Derivates 3 an Aldehyde 6^[1]; hier beschreiben wir nun eine besonders wirkungsvolle Variante dieser homofacialen (*threo*-selektiven)^[1] Homoaldol-Reaktion: Die Umsetzung der Lithium-Verbindung 2, die (wie Homoenoat-Äquivalente dieses Typs allgemein^[2]) durch Deprotonierung des *E*-Crotylcarbamates 1 mit *n*-Butyllithium (*n*BuLi) erhalten wird^[2], mit Chloro-tris(diethylamino)titan^[3] 5 führt zum Crotyltitan-Derivat^[4] 4. Bei -78°C addiert sich 4 an Aldehyde 6 unter nahezu ausschließlicher Bildung der *Z*-konfigurierten (*threo*)- δ -Hydroxyenolcarbamate^[5] *Z*-7 (vgl. Tabelle 1); daneben sind 0–3.0% *Z*-8 (*erythro*)^[1] im Rohprodukt vorhanden; der Anteil der übrigen Regio- und Stereoisomere liegt unter 1% (gas-chromatographisch^[1] nachgewiesen).



1, M = H, 2, M = Li
3, M = Al(iBu)2, 4, M = Ti(NEt2)3



[*] Priv.-Doz. Dr. D. Hoppe, R. Hanko
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

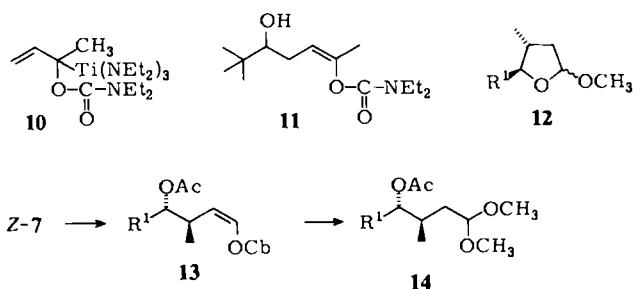
[**] Metallierte Stickstoff-Derivate der Kohlensäure in der organischen Synthese, 22. Mitteilung. Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 21. Mitteilung: [1].

Tabelle 1. Synthese der Ester Z-7 [a, b] durch Addition der Crotyltitan-Verbindung 4 an Aldehyde 6.

R ¹	Ausb. [%] [c]	Z-7 : Z-8 [d, e]	¹ H-NMR von Z-7 [f]
			H-4 [δ-Wert] [Hz]
a (CH ₃) ₂ C	92	99.5 : <0.5	3.08 J _{3,4} 2.5
b CH ₃	92	97.6 : 2.4	3.58 6.0
c (CH ₃) ₂ CH	96	97.5 : 2.5	3.00 5.0
d (CH ₃) ₂ C-CH	96	97.0 : 3.0	4.10 5.5

[a] Passende CH-Analysen liegen vor. [b] Racemische Gemische. [c] ¹H-NMR- und dünnenschichtchromatographisch einheitliches Rohprodukt. [d] Kapillar-gaschromatographisch ermittelt [1]. [e] Schlechteste Werte aus zwei oder drei Versuchen. Bei Verwendung von frisch bereitetem 5 sank der Anteil an Z-8 auf die Hälfte. [f] In CCl₄.

Die hohe Regioselektivität der Carbonyl-Addition bleibt auch in 1-alkylierten Derivaten erhalten: So liefert 10 mit 2,2-Dimethylpropanal 6a das isomerenfreie γ -Addukt 11 (Ausbeute 87%).



Die Methanolysen der Enolester Z-7 (Methanol, 1 Äquiv. Methansulfinsäure, 1 Mol-% Quecksilber(II)acetat bei 25 °C)^[1] gibt die Lactolether 12. Aus den Acetaten 13 werden analog die Dimethylacetale 14 gewonnen^[1]. 12 und 14 repräsentieren vielseitig verwendbare Derivate der Homoaldole 9. Insgesamt steht damit auch für die Homoaldol-Reaktion eine Methode (unseres Wissens die einzige^[1]) zur Verfügung, die ebenso effizient ist wie die besten Varianten der Aldol-Addition.

Eingegangen am 19. März 1982 [Z 88b]

- [1] D. Hoppe, F. Lichtenberg, *Angew. Chem.* 94 (1982) 378; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 5; siehe dort weitere Hinweise auf Literatur sowie auf stereochemische Korrelationen und Beziehungen.
- [2] D. Hoppe, R. Hanko, A. Brönneke, F. Lichtenberg, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1106; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1024.
- [3] Anstatt des Bromids [4] verwendeten wir das leichter zugängliche Chlorid 5 (Kp = 115 °C/0.005 Torr), das aus Lithium-diethylamid und Titan-tetrachlorid (3:1) hergestellt wird; vgl. auch: F. Benzing, W. Kornicker, *Chem. Ber.* 94 (1961) 2263.
- [4] Anwendungen von Allyltitan-Reagentien in der Synthese: a) F. Sato, S. Iijima, M. Sato, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 243; b) M. T. Reetz, R. Steinbach, J. Westermann, R. Peter, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1044; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1011; c) B. Weidmann, L. Widler, A. G. Olivero, C. D. Maycock, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 357; d) F. Sato, K. Iida, S. Iijima, H. Moriya, M. Sato, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 1140; e) M. T. Reetz, R. Steinbach, J. Westermann, R. Urz, B. Wenderoth, R. Peter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 135; f) B. Klei, J. H. Teuben, H. J. de Liefde Meijer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 342.
- [5] Allgemeine Arbeitsvorschrift Z-7: Zur ca. 0.3 M Lösung von 2 [2] unter N₂ bei -78 °C fügt man 1.1 Äquiv. 5 als ca. 1 M Lösung in Hexan, röhrt noch 1 h bei -78 °C und gibt dann 1.0-1.1 Äquiv. 6 hinzu. Nach 30 min bei dieser Temperatur gießt man die kalte Reaktionsmischung in 10 mL (pro mmol) 2 N Salzsäure/Ether (1:1, v/v), trennt die klare Ether-Phase ab, ethert aus und wäscht die vereinigten Extrakte mit NaHCO₃- und KCl-Lösung. Nach Verdampfen des Solvens im Vakuum bleibt nahezu reines (Tabelle 1) Z-7 zurück.

Herstellung eines Graphitfluoridfilms auf Aluminium

Von Hiroaki Yamada, Tsuyoshi Nakajima und Nobuatsu Watanabe*

Wenn Aluminiumblech mit Graphitfluoridpulver [(CF)_n]^[1,2,5] unter 0.1-1.0 bar F₂ auf 450-600 °C erhitzt wird, bildet sich auf dem Aluminium ein Graphitfluoridfilm. Dieser Film ist bequemer mit natürlichem gepulvertem Graphit (1 bar F₂, 600 °C) herzustellen.

Röntgen-Mikroanalyse ergab, daß der Film etwa 50% Fluor und 30% Kohlenstoff, aber fast keinen Sauerstoff enthält. Nach Röntgen-Beugungsuntersuchungen ist kein Aluminiumoxid vorhanden, jedoch α - und γ -Aluminiumfluorid^[10].

Aus dem ESCA-Spektrum des Films ergeben sich C1s- und F1s-Ionisierungsenergien (E_B) von 290.0 ± 0.2 bzw. 689.0 ± 0.2 eV, die auf Graphitfluorid^[9] (CF)_n schließen lassen (Fig. 2A). Die Al2p-Ionisierungsenergie von 78.5 ± 0.2 eV legt nahe, daß Aluminium an Fluor oder einen Fluorkohlenstoff gebunden ist. Abtragen der oberen Schichten des Films führt zu schneller Abnahme des C1s-Maximums bei 290 eV und Zunahme desjenigen bei 286.5 ± 0.2 eV (Fig. 2B-D). Das letztergenannte Maximum, das für diesen Film charakteristisch ist, wird Kohlenstoff in der Teilstruktur Al-C-F zugeordnet.

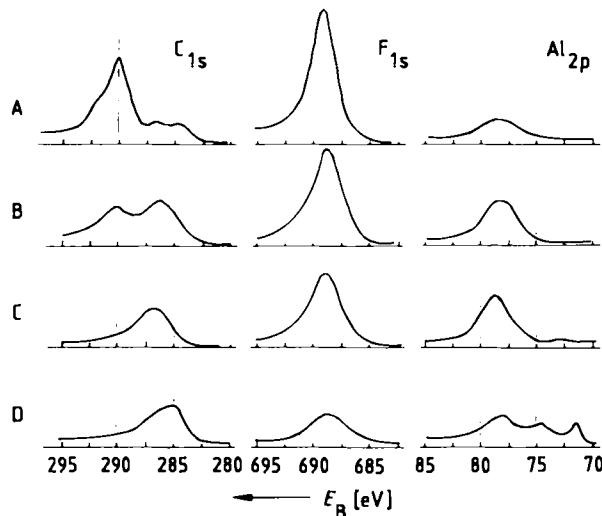


Fig. 2. ESCA-Spektren des Graphitfluoridfilms auf Aluminium, erhalten durch Erhitzen von Aluminium mit Graphitfluorid unter F₂ (450 °C, 1 bar F₂, 48 h), MgK_α-Strahlung. A) Filmoberfläche; B-D) nach sukzessivem Polieren der Oberfläche mit Sandpapier. E_B = Ionisierungsenergie. Standard: kontaminierender Kohlenstoff, E_B(C1s) = 285.0 eV.

Der glatte und glänzende Film ist grau bis grauschwarz und etwa 3 μ m dick. Mechanisch läßt er sich nicht von der Aluminium-Unterlage entfernen. Der Kontaktwinkel für Wasser beträgt 120°, der spezifische Widerstand bei Raumtemperatur ist größer als $4 \cdot 10^{10} \Omega \cdot \text{cm}$. Der Film zeichnet sich durch hohe Beständigkeit in sauren und alkalischen Lösungen aus und zersetzt sich an Luft erst bei 600 °C.

Eingegangen am 27. April 1981, in veränderter Fassung am 10. Februar 1982 [Z 67]. Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in: *Angew. Chem. Suppl. 1982*, 939-944.

CAS-Registry-Nummern:

A1: 7429-90-5 / Graphitfluorid: 11113-63-6.

* Prof. Dr. N. Watanabe, Dr. H. Yamada, T. Nakajima
Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Kyoto University
Sakyo-ku, Kyoto-shi 606 (Japan)