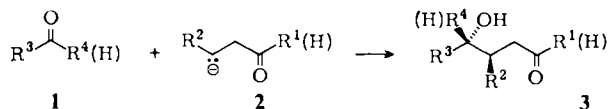


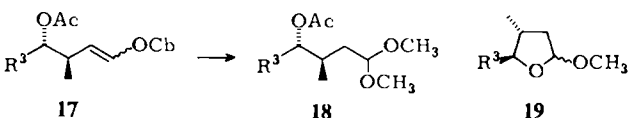
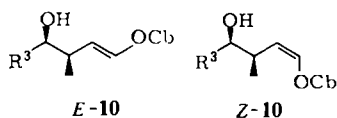
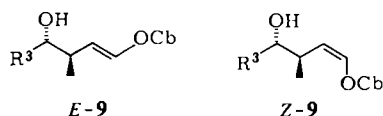
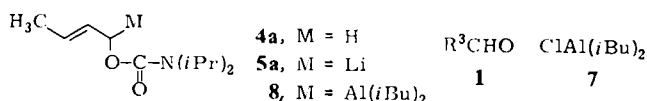
# Diastereoselektive Homoaldol-Reaktion mit einer (1-Oxycrotyl)aluminium-Verbindung, einem Homoenolat-Äquivalent des *n*-Butanals\*\*

Von Dieter Hoppe\* und Florian Lichtenberg

Kürzlich berichteten wir<sup>[1]</sup> über die erste allgemeinere präparative Lösung für die Transformation Aldehyd- oder Keton-Homoenolat **2** + Carbonyl-Verbindung **1** → Homoaldol **3**.



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



a, R<sup>3</sup> = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C, b = CH<sub>3</sub>, c = (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CH, d = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>

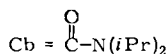


Tabelle 1. Synthese der Addukte **9** und **10** durch Addition der Crotylaluminium-Verbindung **8** an Aldehyde **1**.

9/10 [a]	Ausb. [%] [b]	Diastereomeren-Verhältnis [c] E-9 : Z-9 : E-10 : Z-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  $25^\circ\text{C}$  **19c** in 79% Ausbeute. Analog liefern die Acetate **17** die Dimethylacetale **18**; z. B. setzt sich *E*-**17c** in 12 h bei  $25^\circ\text{C}$  in 86% Ausbeute zu **18c** um. **18** und **19** sind gut zu handhabende, geschützte Derivate der  $\gamma$ -Hydroxycarbonyl-Verbindungen **3**. **8** fungiert somit als ein diastereoselektiv reagierendes Synthese-Äquivalent für das unbekannte Homoenolat des *n*-Butanals **2** (R<sup>1</sup> = H, R<sup>2</sup> = CH<sub>3</sub>).

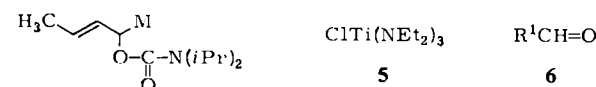
Eingegangen am 31. Juli 1981,  
in erweiterter Fassung am 19. März 1982 [Z 88a]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 961–972

- [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.

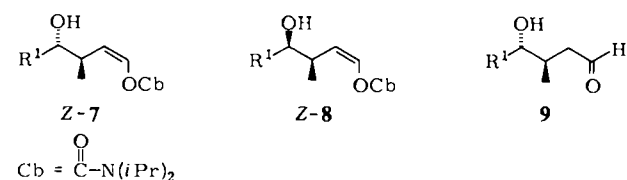
## Hochdiastereo- und -regioselektive Homoaldol-Reaktion mit (1-Oxyallyl)titan-Derivaten\*\*

Von Rudolf Hanko und Dieter Hoppe\*

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



**1**, M = H, **2**, M = Li  
**3**, M = Al(*i*Bu)<sub>2</sub>, **4**, M = Ti(NEt<sub>2</sub>)<sub>3</sub>



[\*] 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].