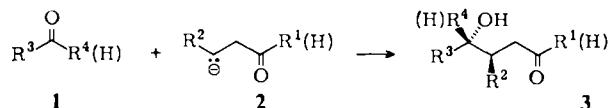


Diastereoselektive Homoaldol-Reaktion mit einer (1-Oxycrotyl)aluminium-Verbindung, einem Homoenoat-Äquivalent des *n*-Butanals**

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).

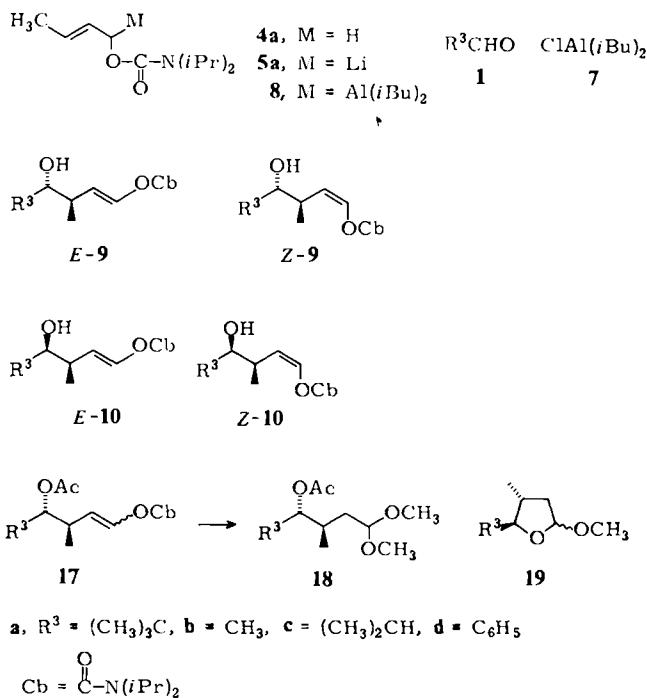


Tabelle 1. Synthese der Addukte 9 und 10 durch Addition der Crotylaluminium-Verbindung 8 an Aldehyde 1.

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 (R¹ = H, R² = CH₃).

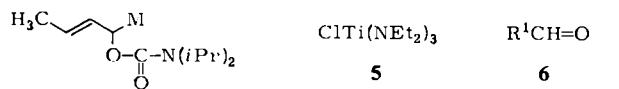
Eingegangen am 31. Juli 1981,
in erweiterter Fassung am 19. März 1982 [Z 88a]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 961-972

- [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.

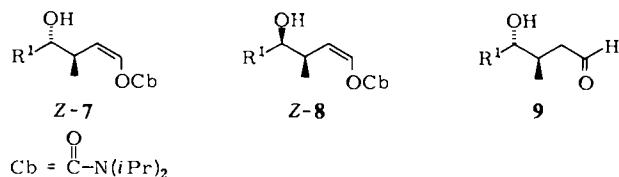
Hochdiastereo- und -regioselektive Homoaldol-Reaktion mit (1-Oxallyl)titan-Derivaten**

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*-Crotylcaramates 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].