

- [15] D. J. Tune, H. Werner, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 2240; H. Werner, A. Kühn, C. Burschka, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2291.
 [16] F. Bottomley, I. J. B. Lin, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 703.
 [17] J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5087.

Erythro-selektive aldolartige Addition von titanierten Aldehyd-Hydrazonen**

Von Manfred T. Reetz*, Rainer Steinbach und Kurt Keßeler

Anders als Metall-Enolate aus Ketonen und Carbonsäureestern sind die analogen Reagentien aus Aldehyden *nicht* zur diastereoselektiven Aldol-Addition geeignet^[1,2]. So zeigen z. B. Lithium- und Titan-Aldehyd-Enolate praktisch keine Diastereoselektivität^[3]. Während lithiierte Aldehyd-Hydrzone^[4] 2 keine Verbesserung bewirken (LDA = Lithiumdiisopropylamid), führt deren Titanierung mit Chlorotitantriisopropoxid oder Bromotitantris(diethylamid) zu den neuen Reagentien 3, die mit Aldehyden 4 unter Bildung der Addukte 5 und 6 *erythro*-selektiv reagieren (Tabelle 1). Ferner ist der chemische Umsatz von 3 (X = Isopropoxid) höher als der von 2. In der Titan-Serie sind die Alkoxide im allgemeinen deutlich effizienter als die Amide. Die Diastereomere 5 und 6 wurden durch Niederdruck-Flüssigkeitschromatographie isoliert und getrennt. Die Produkt-Verhältnisse wurden durch Analyse der 400 MHz-¹H-NMR-Spektren ermittelt.

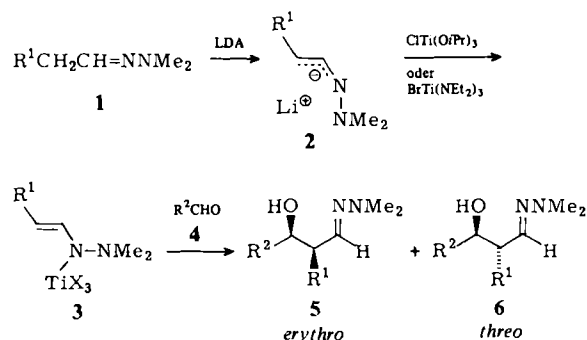
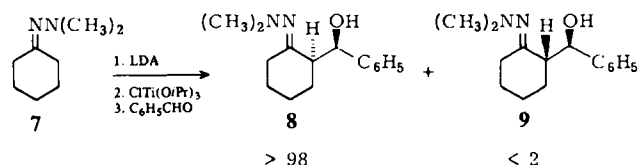


Tabelle 1. *Erythro*-selektive Addition der Titan-Reagentien 3 an Aldehyde 4.

R ¹	X	R ²	Umsatz [%]	5 : 6
CH ₃	OiPr	C ₆ H ₅	a (80)	91 : 9
CH ₃	NEt ₂	C ₆ H ₅	a (61)	85 : 15
C ₆ H ₅	OiPr	C ₆ H ₅	b (95)	98 : 2
C ₆ H ₅	OiPr	<i>p</i> -NO ₂ C ₆ H ₄	c (40)	98 : 2
C ₆ H ₅	OiPr	CH ₃	d (95)	96 : 4
C ₆ H ₅	NEt ₂	CH ₃	d (50)	≈ 90 : 10
C ₆ H ₅	OiPr	CH(CH ₃) ₂	e (78)	98 : 2
(CH ₃) ₂ CH	OiPr	C ₆ H ₅	f (78)	94 : 6
CH ₃	OiPr	CH ₃	g (61)	95 : 5
CH ₃	OiPr	C(CH ₃) ₃	h (70)	93 : 7

Erythro-Selektivität wird auch bei titanierten Keton-Hydrazonen beobachtet (z. B. 7 → 8), ein Befund, der mit dem *erythro*-selektiven Verhalten von Titan-Enolaten aus Ketonen zu vergleichen ist^[5].



Im Falle von 3, R¹ = C₆H₅, X = N(C₂H₅)₂, gelang es, ein ¹H-NMR-Spektrum aufzunehmen, welches die *E*-Konfiguration nahelegt. Die beobachtete Stereoselektivität ist daher überraschend, denn *E*-konfigurierte Keton-Enolate reagieren in der Regel *threo*-selektiv^[1,2]. Für einen cyclischen Übergangszustand kommt sowohl eine Sessel- als auch eine Boot-Form in Frage.

Neben Chlorotitantriisopropoxid kann auch Titan-tetra-isopropoxid zur Titanierung verwendet werden. Es entstehen At-Komplexe, die jedoch eine etwas weniger ausgeprägte *erythro*-Selektivität zeigen. Schließlich reagieren titanierte Schiff-Basen ebenfalls *erythro*-selektiv.

Eingegangen am 13. Juli,
 in veränderter Fassung am 19. August 1982 [Z 90]
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1899-1905

- [1] C. H. Heathcock in T. Durst, E. Buncl: *Comprehensive Carbanion Chemistry*. Vol. 2, Elsevier, Amsterdam 1981.
 [2] D. A. Evans, J. V. Nelson, T. R. Taber, *Top. Stereochem.* 13 (1982) 1.
 [3] M. T. Reetz, R. Peter, unveröffentlicht.
 [4] K. G. Davenport, H. Eichenauer, D. Enders, M. Newcomb, D. E. Bergbreiter, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 5654.
 [5] M. T. Reetz, R. Peter, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4691.

Die Sulfonierung aromatischer Isocyanate: Sulfoniertes *p*-Tolylisocyanat – eine Röntgen-Strukturanalyse

Von Gerhard Ballé, Liborius Born, Dieter Dieterich*, Marcel Petinaux und Helmut Reiff

In memoriam Otto Bayer

Bei der Sulfonierung von aromatischen Mono- und Polyisocyanaten fanden wir, daß Verbindungen mit Isocyanat- und Sulfonsäure-Funktion in einem Molekül nur in den Fällen entstehen, in denen die Sulfogruppe in *ortho*-Stellung zur Isocyanatgruppe in den aromatischen Ring eintritt. Wir berichten über die Struktur des von *p*-Tolylisocyanat 2 abgeleiteten Sulfonierungsprodukts 2d, das durch Umsetzung von 2 mit gasförmigem Schwefeltrioxid oder mit Chloroschwefelsäure in Dichlorethan entsteht. 2d ist ein gelbliches, in üblichen inerten organischen Lösungsmitteln praktisch unlösliches Pulver, das mit Wasser im Überschuß unter CO₂-Entwicklung zur Aminosulfonsäure 2c zersetzt wird. Das IR-Spektrum von 2d weist eine scharf aufgelöste Bandengruppe im Bereich von 1200–1400 cm⁻¹ (Sulfonsäure-Derivat) und eine Carbonylbande bei 1780 cm⁻¹ auf. 2d verhält sich chemisch wie eine Isocyanatsulfonsäure, d. h. es gibt die üblichen Reaktionen von Isocyanat- und Sulfogruppe (Urethan- und Harnstoffbildung, Umwandlung in das Isocyanatsulfonylchlorid

[*] Prof. Dr. M. T. Reetz, R. Steinbach, K. Keßeler
 Fachbereich Chemie der Universität
 Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

[*] Dr. D. Dieterich, Dr. G. Ballé, Dr. M. Petinaux, Dr. H. Reiff
 Sparte Polyurethane, Forschung I der Bayer AG
 D-5090 Leverkusen
 Dr. L. Born
 Forschung und Entwicklung der Bayer AG
 D-5090 Leverkusen