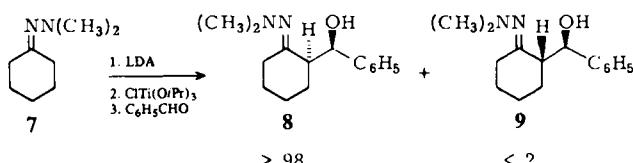


- [15] D. J. Tune, H. Werner, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 2240; H. Werner, A. Kühn, C. Burschka, *Chem. Ber.* 113 (1980) 2291.
[16] F. Bottomley, I. J. B. Lin, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 703.
[17] J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5087.



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

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-Hydrazone^[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 ($X = \text{Isopropoxid}$) 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.

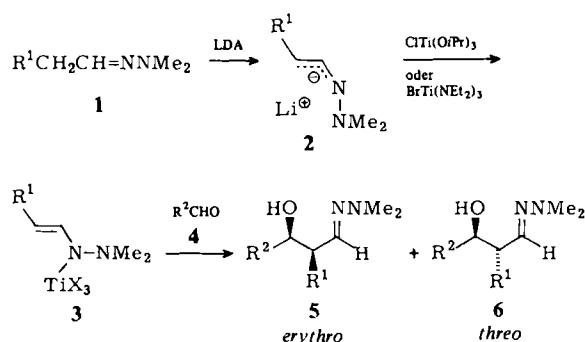


Tabelle 1. Erythro-selektive Addition der Titan-Reagenzien 3 an Aldehyde 4.

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	p-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-Hydrazenen 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, $R^1 = C_6H_5$, $X = N(C_2H_5)_2$, 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-tetraisopropoxid 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. Bunzel: *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: Sulfonierte 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 Aminosulfinsäure 2c zerfällt. Das IR-Spektrum von 2d weist eine scharf aufgelöste Bandengruppe im Bereich von 1200–1400 cm⁻¹ (Sulfinsäure-Derivat) und eine Carbonylbande bei 1780 cm⁻¹ auf. 2d verhält sich chemisch wie eine Isocyanatsulfinsäure, 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.