

Die Klemmenspannung beträgt dabei 5,7 V. Man verdampft das Lösungsmittel rotierend im Vakuum, setzt 50 mL Wasser zu und extrahiert fünfmal mit jeweils 50 mL Diethylether. Nach Chromatographie an basischem Al_2O_3 (Aktivitätsstufe III) mit Essigester und Kristallisation der Produktfraktion aus *n*-Heptan werden 4,8 g (71%) **4** mit $\text{Fp} = 67\text{--}68^\circ\text{C}$ erhalten.

1,00 g **4** werden in 6 mL Methanol gelöst und mit 4 mL 1 N HCl versetzt. Nach 10 min Rückflußkochen kristallisieren aus der abgekühlten Lösung 0,43 g (53%) **6** mit $\text{Fp} = 149\text{--}151^\circ\text{C}$. Bei pH 7 lassen sich aus der Mutterlauge 0,37 g (46%) **5** isolieren.

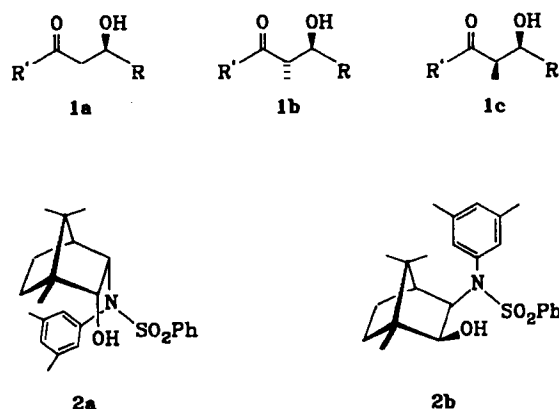
Eingegangen am 29. April,
ergänzt am 2. Juli 1985 [Z 1280]

- [1] Übersicht: T. Shono, *Tetrahedron* 40 (1984) 811.
- [2] Siehe z. B. Rote Liste: Verzeichnis von Fertigarzneimitteln der Mitglieder des Bundesverbands der Pharmazeutischen Industrie, Bundesverband der Pharmazeutischen Industrie, Aulendorf 1984.
- [3] Siehe z. B. B. Lenarcik, M. Wisniewski, M. Gabryszewski, *Pol. J. Chem.* 54 (1980) 1869; B. F. Abdullin, G. G. Sadikov, M. G. Lutfullina, T. A. Malikova, M. A. Porai-Koshits, *Kristallografiya* 25 (1980) 397; *Chem. Abstr.* 93 (1980) 35323 e; N. S. Rukk, G. P. Kuznetsova, A. P. Belousova, L. Y. Alikberova, B. D. Stepin, *Zh. Neorg. Khim.* 28 (1983) 1623; *Chem. Abstr.* 99 (1983) 44177 m, zit. Lit.: Nitrit (auch Bromat): K. G. Weiss, D. F. Boltz, *Anal. Chim. Acta* 55 (1971) 77; M. Qureshi, S. Z. Qureshi, N. Zehra, *Mikrochim. Acta* 1970, 831.
- [4] Siehe z. B. G. C. Khan, A. R. Boobis, S. Murray, D. S. Davies, *Xenobiotica* 12 (1982) 509; J. A. Holme, A. Eek-Hansen, K. F. Jervell, *Acta Pharmacol. Toxicol.* 50 (1982) 272, zit. Lit.
- [5] Verbindung **4** ist durch zutreffende Elementaranalysen belegt. **4**: $^1\text{H-NMR}$ (80 MHz, CDCl_3): $\delta = 7,6\text{--}7,15$ (m, 5H), 5,48 (q, 1H, $J = 1$ Hz), 4,81 (s, 2H), 3,23 (s, 3H), 2,31 (d, 3H, $J = 1$ Hz; bei **1** wird dieselbe allylische Kopplung beobachtet); $^{13}\text{C-NMR}$ (20,1 MHz, CDCl_3): $\delta = 166,6$, 155,6, 135,1, 129,0 (2C), 126,7, 124,3 (2C), 100,7, 76,6, 57,7, 12,3; UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 240$ (10150), 262 (9600) nm; IR (KBr): $\nu = 1660$ cm^{-1} (C=O); MS (70 eV): m/z 218 (14%, M^{+}), 187 (6), 186 (6), 45 (100).
- [6] Beispielsweise ausschließliche Reaktion am unsubstituierten Ring-C-Atom und am C-CH₃ von **1** bei Bromierungen mit *N*-Bromsuccinimid: H. De Greef, J. Ledrut, G. Combes, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 61 (1952) 331; tiefergreifende Oxidationen mit Ce^{IV} oder $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ oder H_2O_2 : H. Tomankova, J. Zyka, *Microchem. J.* 19 (1974) 86; 20 (1975) 132, 367; S. Saxena, J. D. Pandey, *Z. Anal. Chem.* 262 (1972) 368.
- [7] A. R. Boobis, M. J. Brodie, G. C. Kahn, E. L. Toverud, I. A. Blair, *Br. J. Clin. Pharmacol.* 12 (1981) 771; M. Danhof, A. van Zuilen, J. K. Boeijsing, D. D. Breimer, *Eur. J. Clin. Pharmacol.* 21 (1982) 433; H. Uchino, T. Inaba, W. Kalow, *Xenobiotica* 13 (1983) 155; Hydroxylierung der Phenylgruppe von **1**: J. Boettcher, H. Baeszmann, R. Schueppel, *Dev. Biochem.* 23 (1982) 329; 13 (1980) 81.
- [8] Strom-Spannungs-Kurven gegen die Ag/AgCl/ges. KCl-Elektrode ergeben unter den präparativen Bedingungen (2% KOH in CH_3OH , Pt) Potentiale von 1,43 V für das basische Solvens (auch bei Gegenwart von 0,10 M **4**) und 1,30 für eine 0,10 M Lösung von **1** bei Strömen von 2 A (\approx ca. 40 mA/cm²).
- [9] Tautomerie von **5**: A. R. Katritzky, F. W. Maine, *Tetrahedron* 20 (1964) 299.
- [10] **6**: $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, CDCl_3 , 22°C): $\delta = 7,8\text{--}7,65$ (m, 4H), 7,4–7,15 (m, 6H), 3,90 (\geq 2H, sehr br. s, $\Delta\nu_{1/2}$ ca. 180 Hz), 3,27 (2H, br. s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 5 Hz), 2,32 (6H, br. s, $\Delta\nu_{1/2}$ = 5,5 Hz); UV (CH_3OH): $\lambda_{\text{max}} = 242$, 260 nm (sh); IR (KBr): $\nu = 3340$ (OH), 1620 (sh), 1610 (sh), 1600, 1560, 1550, 1505 cm^{-1} (C=N, C=C); MS (70 eV): m/z 360 (1%, M^{+}), 358 (3), 187 (13), 186 (67), 185 (44), 174 (64), 157 (12), 105 (32), 91 (53), 77 (100); für Verbindung **6** wurde bisher die Diketoform (4,4'-Methylenbis(5-methyl-2-phenyl-2H,4H-pyrazol-3-on)) postuliert: U. Wrzeczono, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975, 2293, zit. Lit.
- [11] L. Knorr, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 238 (1887) 137; 293 (1896) 1; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): **7**: $\delta = 7,5\text{--}7,2$ (m, 5H), 5,36 (q, 1H, $J = 1$ Hz), 3,52 (q, 2H, $J = 7$ Hz), 2,20 (d, 3H, $J = 1$ Hz), 0,85 (t, 3H, $J = 7$ Hz); **8**: $\delta = 7,5\text{--}7,2$ (m, 5H), 2,93 (s, 3H), 2,14 (q, 3H, $J = 1$ Hz), 1,84 (q, 3H, $J = 1$ Hz); **9**: $\delta = 7,5\text{--}7,2$ (m, 5H), 4,78 (s, 2H), 3,23 (s, 3H), 2,25 (q, 3H, $J = 1$ Hz), 1,87 (q, 3H, $J = 1$ Hz); $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmte Ausbeute von **9** bei 53% Umsatz von **8**: 96%.
- [12] Eine auffällige Parallele ergibt sich zur elektrochemischen Methoxylierung von Amiden. So sind in der Übersicht [1] keine Methoxylierungen von *N*-Ethylamiden beschrieben; die zahlreichen Beispiele betreffen *N*-Methylamide, cyclische acylierte Amine und Lactame.
- [13] H. Sayo, M. Masui, *Chem. Pharm. Bull.* 24 (1976) 2137; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1973, 1640: Durch Cyclovoltammetrie (6 V/s, CH_3CN , 0,1 M NaClO_4 vs. SCE) wurden für **1** anodische Potentiale von 1,22 und 1,65 V gemessen; dagegen liegen die anodischen Potentiale von 4-Dimethylamino- sowie 4-Diethylamino-antipyrin erwartungsgemäß niedriger (0,34, 0,85, 1,32 bzw. 0,39, 0,88, 1,18, 1,38 V), und es konnten die blau-violetten Radikalkationen spektroskopisch nachgewiesen werden, aus denen, jetzt unter Beteiligung der C-Methylgruppe (aber nicht der N-Methylgruppe), die Zersetzungsprodukte Acetaldehyd und Diethylamin in geringer Ausbeute gebildet wurden.

Enantio- und anti-diastereoselektive Aldoladditionen von Acetaten und Propionaten über O-Silylketenacetale**

Von Günter Helmchen*, Ulrich Leikauf und
Irmtraud Taufer-Knöpfel

Die Strukturelemente in **1a–c** kommen in Naturstoffen häufig vor. Ihr direkter Aufbau durch enantio- und diastereoselektive Aldoladdition, in der Regel über Carbonsäurederivate, gelingt ausgezeichnet für **1c**^[1]. Für **1a**^[2] und **1b**^[3] sind direkte Verfahren erst in Ansätzen bekannt; in der Regel werden Umwege gewählt, die langwierig sein können^[4]. Im Zuge unserer Arbeiten über asymmetrische Synthesen mit Enolaten von Estern der Alkohole **2a** und **2b**^[5] haben wir nun gefunden, daß sich die Aldol-Gruppierungen von **1a** und, allerdings nur anhand eines repräsentativen Beispiels beurteilt, von **1b** durch TiCl_4 -katalysierte Addition von Aldehyden an O-Silylketenacetale (Mukaiyama-Reaktion)^[6] hochselektiv erhalten lassen.



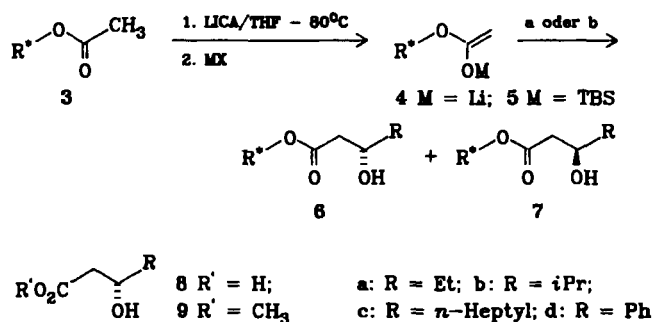
Durch Umsetzung der Acetate **3**, $\text{R}^*-\text{OH} = \mathbf{2a}$ oder **2b**, mit Lithiumcyclohexylisopropylamid (LICA) in Tetrahydrofuran (THF) zu Lithiumenolaten **4** und deren Reaktion mit *tert*-Butyldimethylsilylchlorid (TBSCl) resultieren in guter Ausbeute O-Silylketenacetale **5**^[7]. Diese ergeben mit TiCl_4 -Komplexen achiraler Aldehyde die kristallinen β -Hydroxycarbonsäureester **6** und **7** mit der Diastereoselektivität $> 93 : 7$ (Ausbeute: 50–70%)^[8], während die Lithiumenolate **4** mit Aldehyden unselektiv reagieren (Tabelle 1). Die Diastereomere **6** und **7** können flüssigkeitschromatographisch getrennt werden, was die Bestimmung des Diastereomerenverhältnisses durch Hochdruck(HPLC)- und die Reinisolierung durch Mitteldruckflüssigkeitschromatographie ermöglicht. Im Falle der Mukaiyama-Reaktion läßt sich das Hauptprodukt **6** auch durch Umkristallisieren weitgehend rein erhalten. Die Hydrolyse der Ester **6** (1,25 N methanolische KOH, Raumtemperatur) liefert in quantitativer Ausbeute die Carbonsäuren **8a–d** mit bekannter absoluter Konfiguration. Wie zu erwarten war^[5],

[*] Prof. Dr. G. Helmchen [†], Dipl.-Chem. U. Leikauf [†],
Dipl.-Chem. I. Taufer-Knöpfel
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[†] Neue Adresse: Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn F. Lippert für einige Versuche, Prof. R. Baker, Southampton, für die Mitteilung der optischen Drehung von **19** und Prof. B. Ganem, Cornell University, für *ent*-**20**. Zur Definition der Deskriptoren *syn* und *anti* siehe [4a].

ergeben die Ester der Alkohole 2a und 2b enantiomere Carbonsäuren.



Schema 1. Aldoladdition des Acetats von 2a oder 2b ($R^*-\text{OH}$) zu β -Hydroxycarbonsäurederivaten; a: RCHO , THF, -60°C ($M=\text{Li}$); b: $\text{RCHO}/\text{TiCl}_4$ (1:1.1), CH_2Cl_2 , -80°C ($M=\text{TBS}$).

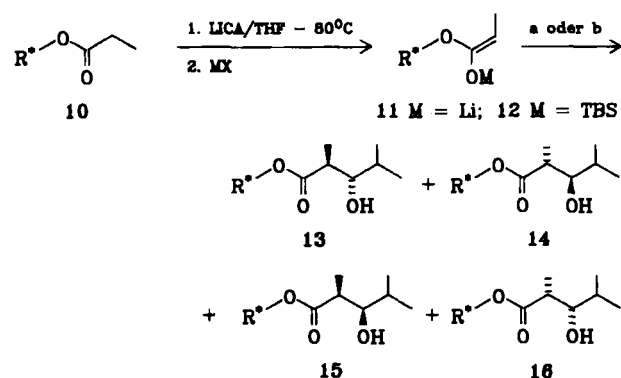
Tabelle 1. Umsetzung der Acetate 3 der Reagentien 2a oder 2b über Lithiumenolate 4 und *O*-Silylketenacetale 5 [a] zu β -Hydroxycarbonsäureestern 6 und 7 (Schema 1) [b].

Reagens	M	R	Diastereoselektivität 6:7 [c]	Ausb. [%] 6+7 [d]	abs. Konfig. 8 oder 9 [e]
2a	Li	Et	73:27	89 (91)	S
2a	<i>Si</i> BuMe ₂	Et	93:7	67 (83)	S
2a	Li	<i>n</i> -Heptyl	72:28	96	S
2a	<i>Si</i> BuMe ₂	<i>n</i> -Heptyl	93:7	59 (68)	S
2a	Li	<i>i</i> Pr	74:26	90	R
2a	<i>Si</i> BuMe ₂	<i>i</i> Pr	97:3	51 (89)	R
2b	Li	<i>i</i> Pr	30:70	85	S
2b	<i>Si</i> BuMe ₂	<i>i</i> Pr	5:95	62 (80)	S
2b	Li	Ph	38:62	99	S
2b	<i>Si</i> BuMe ₂	Ph	6:94	69 (83)	S

[a] Herstellung: Umsetzung der Lithiumenolate 4 mit 2.2 Äquiv. *t*Bu-Me₂SiCl/2 Äquiv. Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) (THF, $-63^\circ\text{C} \rightarrow 0^\circ\text{C}$) gefolgt von extraktiver Aufarbeitung (Pentan/Wasser). [b] Mukaiyama-Reaktion: Zutropfen einer Lösung des *O*-Silylketenacetals 5 in CH_2Cl_2 bei -80°C zu einem Gemisch von Aldehyd und TiCl_4 (Molverhältnis: 1:1.1). [c] HPLC-Peakflächenverhältnisse (Silicagel, Petrolether/Ethylacetat 9:1). [d] In Klammern: Korrigiert bezüglich rückgewonnenen Edukts 3. [e] 9a: $[\alpha]_D^{20} + 20.4$ (unverdünnt); T. Tannabe, Y. Izumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 46 (1973) 1550. (S)-9a: $[\alpha]_D^{20} + 18.6$ (unverdünnt). 8b: $[\alpha]_D^{25} + 40.2$ ($c=1.2$, CHCl_3); D. A. Evans, T. R. Taber, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4675. (R)-8b: $[\alpha]_D^{25} + 40.5$ ($c=0.6$, CHCl_3). 8c: $[\alpha]_D^{25} + 21.3$ ($c=1$, CHCl_3); M. Nakahata, M. Imaida, H. Ozaki, T. Harada, A. Tai, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 55 (1982) 2186. (S)-8c: $[\alpha]_D^{25} - 20.8$ ($c=1$, CHCl_3). 8d: $[\alpha]_D^{25} - 17.9$ ($c=2.2$, 95% EtOH); [2c]. (R)-8d: $[\alpha]_D^{25} + 17.9$ ($c=2.3$, 95% EtOH).

Nach Chan et al.^[9] führt die Mukaiyama-Reaktion mit (*E*)-*O*-Silylketenacetalen bevorzugt zu *anti*-3-Hydroxy-2-methylcarbonsäureestern. Da die Propionate 10 der Alkohole 2b und 2a unter den für Acetate 3 angewandten Bedingungen mit der Selektivität 98:2 zu (*E*)-*O*-*tert*-Butyldimethylsilylketenacetalen reagieren^[5], wurde zur Überprüfung der Diastereoseitenselektivität das *O*-Silylketenacetal 12 mit dem Isobutyraldehyd- TiCl_4 -Komplex umgesetzt. Die vier diastereomeren Addukte 13–16 ließen sich wiederum chromatographisch gut trennen. Die Mukaiyama-Reaktion ist auch in diesem Fall bemerkenswert diastereoselektiv, während das entsprechende Lithiumenolat 11 wiederum unselektiv reagiert (Tabelle 2).

Überraschenderweise verlaufen die Reaktionen der *O*-Silylketenacetale 5 und 12 bezüglich der Enantioseitendifferenzierung des Aldehyds konfigurativer invers, d.h. mit *Re*-Angriff im Falle 5 und *Si*-Angriff im Fall 12. Die Diastereoseitendifferenzierung an C-2 von 12 entspricht konfigurativer der Alkylierung des entsprechenden Lithium-



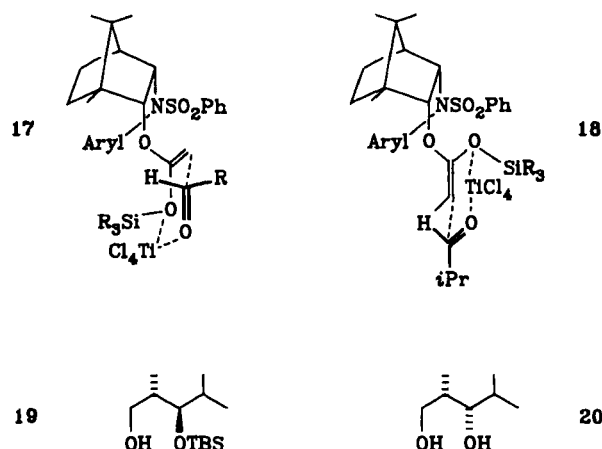
Schema 2. Aldoladdition des Propionats 10, $R^*-\text{OH} = 2a$, an Isobutyraldehyd; a, b: wie in Schema 1.

Tabelle 2. Umsetzung des Propionats 10 des Alkohols 2a über das Lithiumenolat 11 oder das *O*-Silylketenacetal 12 mit Isobutyraldehyd zu den β -Hydroxyestern 13–16 (Schema 2) [a].

Reagens	M	Diastereoselektivität 13 : 14 : 15 : 16 [b]	Ausb. [%] 13–16 [c]
2a	Li	27 : 13 : 0 : 60	94
2a	<i>Si</i> BuMe ₂	1.5 : 92 : 1.5 : 5	66 (89)

[a] Reaktionsbedingungen siehe Tabelle 1. [b] [c] wie in Tabelle 1.

enolats 11. Setzt man einen Übergangszustand vom Zimmernann-Traxler-Typ sowie Addition des Elektrophils aus dem sterisch günstigeren Halbraum von C-2 voraus, lassen sich die konfigurativen Zusammenhänge durch die Übergangszustände 17 und 18 beschreiben.



Die Konfigurationszuordnung bezüglich C-2 und C-3 der Addukte 13–16^[10] ließ sich mit einer Anwendung in der Naturstoffsynthese verknüpfen, indem das TBS-Derivat des Esters 14 zum Alkohol 19 reduziert wurde, der als Baustein für eine Synthese von Avermectin kürzlich auf anderem Weg hergestellt wurde^[4c].

Eingegangen am 19. Juni 1985 [Z 1357]

[1] Übersichten: a) D. A. Evans, J. V. Nelson, T. R. Taber, *Top. Stereochem.* 13 (1982) 1; b) C. H. Heathcock in T. Durst, E. Bunzel (Hrsg.): *Comprehensive Carbanion Chemistry*, Vol. 2, Elsevier, Amsterdam 1983, S. 177; c) C. H. Heathcock in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3, Academic Press, New York 1984, S. 111; d) R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 555.

[2] a) T. Mukaiyama, N. Iwasawa, R. W. Stevens, T. Haga, *Tetrahedron* 40 (1984) 1381; b) G. Solladié, *Chimia* 38 (1984) 233; c) M. Braun, R. De-

- vant, *Angew. Chem.* 95 (1983) 802; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 788; d) K. Narasaka, T. Miwa, H. Hayashi, M. Ohta, *Chem. Lett.* 1984, 1399; e) J. D. Elliott, J. Steele, W. S. Johnson, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2535.
- [3] A. I. Meyers, Y. Yamamoto, *Tetrahedron* 40 (1984) 2309.
- [4] a) S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* 97 (1985) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 1; b) G. Fráter, U. Müller, W. Günter, *Tetrahedron* 40 (1984) 1269; c) R. Baker, C. J. Swain, J. C. Head, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 309; d) V. J. Jephcote, A. F. Pratt, E. J. Thomas, *ibid.* 1984, 800.
- [5] G. Helmchen, A. Selim, D. Dorsch, I. Taufer, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3213, zit. Lit.
- [6] T. Mukaiyama, *Org. React.* 28 (1982) 203.
- [7] Mit Chlortrimethylsilan wird unter gleichen Bedingungen das C-silylierte Produkt erhalten.
- [8] Als Nebenprodukte werden die Acetate 3 und α -tert-Butyldimethylsilylacetate der Alkohole 2a und 2b gebildet.
- [9] T. H. Chan, T. Aida, P. W. K. Lau, V. Gorys, D. N. Harpp, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4029; analoge Resultate mit Thioestern: C. Gennari, A. Bernardi, S. Cardani, C. Scolastico, *ibid.* 26 (1985) 797.
- [10] Die relative Konfiguration bezüglich C-2/C-3 der Acylgruppe von 13-16 wurde aufgrund der ^1H -NMR-Kopplungskonstanten zugeordnet. Zur Festlegung der absoluten Konfiguration wurde 14 in 19 und 16 in 20 überführt. 19 aus 14: $[\alpha]_D^{25} -9.4$ ($c=0.6$, CHCl_3); 19 (vgl. [4c]): $[\alpha]_D -7.5$ ($c=1.8$, CH_2Cl_2); 20 aus 16: $[\alpha]_D^{25} +11.3$ ($c=0.6$, CHCl_3); *ent*-20 (vgl. [11]): $[\alpha]_D^{25} -10.3$ ($c=0.2$, CHCl_3).
- [11] R. D. Wood, B. Ganem, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 707; aufgrund eines Druckfehlers ist die optische Drehung von *ent*-20 falsch angegeben.

Synthese von 1,2,3-Butatriencarbonsäuren**

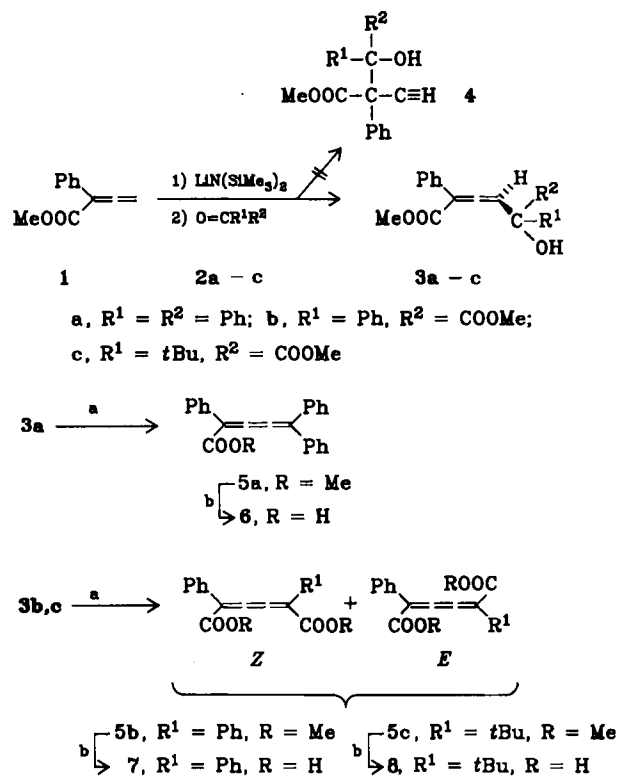
Von Franz W. Nader* und Claus-Dieter Wacker

Die Cumulene nehmen aufgrund ihres Bindungssystems eine Sonderstellung ein. Während von den Allenen eine Fülle von Derivaten hergestellt und untersucht worden ist^[1], gibt es in der Reihe der Butatriene nur wenige Derivate mit funktionellen Gruppen^[2], darunter keine Butatriencarbonsäuren. Da wir unter anderem an der Festkörperchemie derartiger Butatriene und ihrer Komplexe mit Amiden^[3] interessiert waren, suchten wir nach einem allgemeinen Zugang zu dieser Verbindungsklasse.

Etablierte Methoden der Butatrien-Synthese^[4] wie Dehydrohalogenierungen mit Basen (an 2-Halogen-butadien-carbonsäure-Derivaten^[5]), Dehalogenierungen mit Zn oder anderen Reduktionsmitteln (an 2,3-Dihalogen-butadien-carbonsäure-Derivaten^[6]) sowie die 1,4-Eliminierung mit SnCl_2 , P_2I_4 etc. (an 1,4-Dihydroxy-2-butincarbonsäure-Derivaten^[6]) versagten. Erfolgreich^[6] erwies sich schließlich das Konzept, das Butatrien-System aus homologen Allen-Derivaten stufenweise aufzubauen^[7] (Schema 1).

Als Ausgangsmaterial diente der 1-Phenyl-allencarbonsäureester 1, der durch Wittig-Reaktion von (α -Methoxycarbonylbenzyliden)triphenylphosphoran^[8] mit Acetylchlorid nach Lang und Hansen^[9] in 75–79% Ausbeute entsteht. Die Umsetzung von 1 mit äquimolaren Mengen^[10] Lithium-hexamethyldisilylamid bei -78°C lieferte das mesomeriestabilisierte Anion, das mit Benzophenon 2a sowie den Ketoestern 2b und 2c zu den Allenalkoholen 3a–c reagierte^[11]. Die isomeren Alkinole 4^[12] entstanden nicht, was sicherlich sterische Ursachen hat. Als geeignete Abgangsgruppe für die abschließende 1,2-Eliminierung erwies sich der *p*-Toluolsulfinylester. Bei der Herstellung des Sulfinylesters von 3a trat bereits bei $T=-20^\circ\text{C}$ Eliminierung unter Bildung des gewünschten Butatriencarbonsäureesters 5a ein. Die *p*-Toluolsulfinylester konnten daher

nicht isoliert und charakterisiert werden. Die extreme Leichtigkeit dieser Eliminierung^[13] ermöglichte es, die Reaktionssequenz 1 \rightarrow 5 in einer Eintopfvariante durchzuführen, wodurch die hohen Ausbeuteverluste bei der Reinigung der Alkohole 3^[11] vermieden wurden: Zur mit äquimolaren Mengen Triethylamin versetzten Reaktionsmischung, die die Lithiumalkoholate von 3 enthält, wurde bei -78°C *p*-Toluolsulfinylchlorid in Tetrahydrofuran (THF) getropft; anschließend wurde auf Raumtemperatur erwärmt.



Schema 1. a: *p*-MeC₆H₄S(O)Cl, NEt₃, $T = -78^\circ\text{C}$. b: KOH/[18]Krone-6, H₂O/THF (Phasentransfer-Katalyse).

Durch säulenchromatographische Reinigung konnten intensiv gelbe Kristalle ($\text{Fp} = 94\text{--}95^\circ\text{C}$) von 5a in 31% Ausbeute (bezogen auf 1 und bei maximal 50% Umsatz an 2a) erhalten werden. Die langsame Kristallisation bei -20°C ergab 5a in einer orangefarbenen Modifikation ($\text{Fp} = 112\text{--}113^\circ\text{C}$). Beide Kristallformen sind unter Lichtausschluß haltbar, jedoch photolabil.

Analog lieferte der Ketoester 2b eine *Z/E*-Mischung des Butatriendicarbonsäureesters 5b. Durch Behandeln der Reaktionsmischung mit Ethanol kristallisierte isomerenreines *E*-5b (im IR-Spektrum keine Cumulenbande; im Raman-Spektrum starke Butatrienbande bei 2040 cm^{-1}) in 52% Ausbeute. Kristallines *E*-5b ist bei Raumtemperatur und im Licht haltbar; in Lösung stellt sich bei Raumtemperatur das bereits von Kuhn et al.^[14] an unsymmetrisch substituierten Butatrienen beobachtete *Z/E*-Gleichgewicht ein. Aus einer solchen Gleichgewichtsmischung läßt sich *Z*-5b als zweite Fraktion säulenchromatographisch bei -20°C als orangefarbenes Kristallpulver gewinnen, dessen *Z*-Stereochemie aus der Butatrienbande bei 2033 cm^{-1} folgt. *Z*-5b ist thermisch labil und photoaktiv, läßt sich jedoch längere Zeit bei -78°C unter Lichtausschluß halten. Die Gleichgewichtskonstante der Isomerisierung *E*-5b \rightleftharpoons *Z*-5b wurde ^1H -NMR-spektroskopisch^[15] bestimmt: Das *E*-Isomer ist mit $K = 1.9$ (in CDCl_3) begünstigt.

* Prof. Dr. F. W. Nader, Dipl.-Chem. C.-D. Wacker
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1

** Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt.