

in der Chemie der niedervalenten Kohlenstoff-Metall-Mehrfachbindungssysteme. Der Schlüsselschritt dieser neuen Route, die baseninduzierte CC-Spaltung von **2** zu **1**, steht in unmittelbarem Zusammenhang mit der katalytischen Aktivität von Carbinmetallkomplexen in der Alkin-Metathese^[2c].

Arbeitsvorschriften

A: Alle Arbeiten wurden unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit durchgeführt. **4:** Eine Lösung von 0.34 g (0.66 mmol) **3** in 20 mL CH₂Cl₂ wird bei –80 °C mit einer Lösung von 0.105 g (0.034 mL, 0.66 mmol) Br₂ in 20 mL CH₂Cl₂ versetzt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von fahl- nach intensivgelb. Man läßt anschließend auf Raumtemperatur erwärmen, zieht das Lösungsmittel ab und fällt den Rückstand aus Et₂O/Pentan um; Ausbeute 0.42 g (98%), gelber Feststoff, Fp = 115 °C (Zers.).

5: Eine Lösung von 0.30 g (0.46 mmol) **4** in 40 mL Toluol wird mit 0.142 g (0.097 mL, 0.78 mmol) PhC≡CBr versetzt und 1 h bei 70 °C erhitzt. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von gelb nach grün. Anschließend kühlt man die Lösung auf Raumtemperatur, zieht das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an Al₂O₃ bei 0 °C. Mit CH₂Cl₂/Et₂O (1/5) eluiert man **5**; Ausbeute 0.28 g (78%), grüner Feststoff nach Umfällen aus Et₂O/Pentan, Fp = 66 °C.

2: Eine Lösung von 0.48 g (0.62 mmol) **5** in 50 mL THF wird mit 0.223 g (0.32 mL, 3.05 mmol) *t*BuNH₂ versetzt und 1.5 h unter Rückfluß erhitzt. Dabei ändert sich die Farbe der Lösung von grün nach blau. Man zieht das Lösungsmittel ab und chromatographiert den Rückstand an Kieselgel bei 0 °C. Mit Et₂O eluiert man **2**; Ausbeute 0.34 g (72%), blauer, mikrokristalliner Feststoff nach Umfällen aus Et₂O/Pentan, Fp = 144 °C.

1: Eine Lösung von 0.32 g (0.42 mmol) **2** in 40 mL THF wird bei –80 °C mit 1.10 mL einer 0.49 M Lösung von LiPh in Et₂O (0.54 mmol LiPh) versetzt, auf Raumtemperatur gebracht und 1.5 h gerührt. Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich von blau nach braunrot. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand an Al₂O₃ bei 0 °C chromatographiert und mit Et₂O/CH₂Cl₂ (2/1) eluiert; Ausbeute 160 mg (56%), roter, mikrokristalliner Feststoff nach Umfällen aus Et₂O/Pentan, Fp = 122 °C (Zers.).

Eingegangen am 22. September 1989 [Z 3563]

CAAS-Registry-Nummern:

1, 124618-91-3; **2**, 124618-92-4; **3**, 42401-95-6; **4**, 102258-54-8; **5**, 124650-70-0; PhC≡CBr, 932-87-6; *t*BuNH₂, 75-64-9; LiPh, 591-51-5.

- [1] Zusammenfassung: E. O. Fischer, Nobel-Vortrag, Stockholm, 11. Dezember 1973; *Angew. Chem.* **86** (1974) 651.
 [2] a) F. G. A. Stone, *Angew. Chem.* **96** (1984) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 89; b) H. P. Kim, R. J. Angelici, *Adv. Organomet. Chem.* **27** (1987) 51; c) H. Fischer, P. Hofmann, F. R. Kreißl, R. R. Schrock, U. Schubert, K. Weiss: *Carbyne Complexes*, VCH, Weinheim 1988.
 [3] a) A. C. Filippou, E. O. Fischer, *J. Organomet. Chem.* **365** (1989) 317; b) *ibid.* **383** (1990) 179.
 [4] a) A. C. Filippou, W. Grünleiner, *Z. Naturforsch. B44* (1989) 1023; b) A. C. Filippou in U. Schubert (Hrsg.): *Advances in Metal Carbene Chemistry*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht 1989, S. 101; c) A. C. Filippou, *Polyhedron*, im Druck.
 [5] S. Warner, S. J. Lippard, *Organometallics* **8** (1989) 228.
 [6] M. L. Listemann, R. R. Schrock, *Organometallics* **4** (1985) 74.
 [7] a) D. P. Tate, W. R. Knipple, J. M. Augl, *Inorg. Chem.* **1** (1962) 433; b) M. O. Albers, E. Singleton, N. J. Coville, *J. Chem. Edu.* **63** (1986) 444.
 [8] Nur wenige derartige Halogenalkinkomplexe sind bekannt: a) R. G. Beevor, M. Green, A. G. Orpen, I. D. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 673; b) C. Löwe, H.-U. Hund, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **371** (1989) 311.
 [9] a) J. L. Templeton, *Adv. Organomet. Chem.* **29** (1989) 1; b) E. O. Fischer, G. Kreis, *Chem. Ber.* **109** (1976) 1673.
 [10] **1:** Rote, längliche Platten aus *n*-Pentan/Ether; systematische Auslöschungen: $0k0$ ($k = 2n + 1$); Raumgruppe *P2₁* (Nr. 4); Gitterkonstanten aus einer Kleinst-Quadrat-Verfeinerung von 44 Reflexen bei hohen Beugungswinkeln; $a = 1160.3(5)$, $b = 1019.8(6)$, $c = 1329.6(4)$ pm, $\beta = 91.67(4)^\circ$; $V = 1573 \times 10^6$ pm³; Summenformel: C₂₂H₄₁BrN₄W ($M_r = 685.4$), $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.447$ g cm⁻³; $F_{000} = 680$; Gerät: Enraf-Nonius CAD4, MoK α -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm, Graphitmonochromator; $T = -50 \pm 3^\circ\text{C}$; Meßbereich: $1.0^\circ \leq \theta \leq 25^\circ$; ω -Scan; $t_{\text{max}} = 60$ s; 5533 gemessene Reflexe ($+h, \pm k, \pm l$); numerische Absorptionskorrektur (6 Flächen), $\mu = 50.9$ cm⁻¹; Zersetzung: in 86.8 h Meßzeit –16.3%, korrigiert; Strukturlösung: Pattersonmethode, Differenzfouriertechnik; 5096 unabhängige Reflexe, davon 4965 mit $I > 0.5 \sigma(I)$ zur Verfeinerung

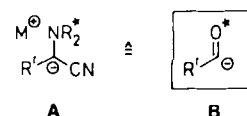
benutzt; 249 Parameter verfeinert; $R = \sum(|F_o| - |F_c|)/\sum|F_o| = 0.041$; $R_w = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/\sum w F_o^2]^{1/2} = 0.032$; $\text{GOF} = [\sum w(|F_o| - |F_c|)^2/(\text{NO} - \text{NV})]^{1/2} = 2.96$ ($w = 1/\sigma^2[F_o]$); Shift/err < 0.01 im letzten Verfeinerungszyklus; $\Delta e_o/\text{\AA}^3 = +2.05$ (neben dem Schweratom Wolfram); die Verfeinerung in der enantiomorphen Aufstellung bringt deutlich schlechtere *R*-Werte; Wasserstofflagen in idealer Geometrie berechnet ($d_{\text{CH}} = 95$ pm) und mit kollektiven isotropen Auslenkungsparametern pro C-Atom in die Strukturfaktorberechnung einbezogen, aber nicht verfeinert, anomale Dispersion berücksichtigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54289, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [11] a) G. Huttner, A. Frank, E. O. Fischer, *Isr. J. Chem.* **15** (1976/77) 133; b) D. Neugebauer, E. O. Fischer, N. Q. Dao, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **153** (1978) C41; c) F. A. Cotton, W. Schwotzer, *Inorg. Chem.* **22** (1983) 387.

Asymmetrische nucleophile Acylierung via metallierte chirale Aminocyanide; enantioselektive Synthese von 3-substituierten 4-Oxoestern durch asymmetrische Michael-Addition**

Von Dieter Enders*, Peter Gerdes und Helmut Kipphardt

Seit den Pionierarbeiten von Hauser *et al.*^[1] in den frühen sechziger Jahren werden metallierte Aminocyanide **A**^[2] als d¹-Bausteine zur Umpolung der klassischen α^1 -Reaktivität von Carbonylverbindungen^[3] und Aminen^[4] genutzt^[5]. Beispielhaft sei die Synthese von α -Hydroxyketonen^[6], Aminoalkoholen^[7] und α -Aminoketonen^[8] erwähnt. Die Verbindungen **A** sind synthetisch besonders wertvoll als Äquivalente von Acylcarbanionen **B**, zumal zum Aufbau von 1,4-Dicarbonylverbindungen auch konjugierte Additionen

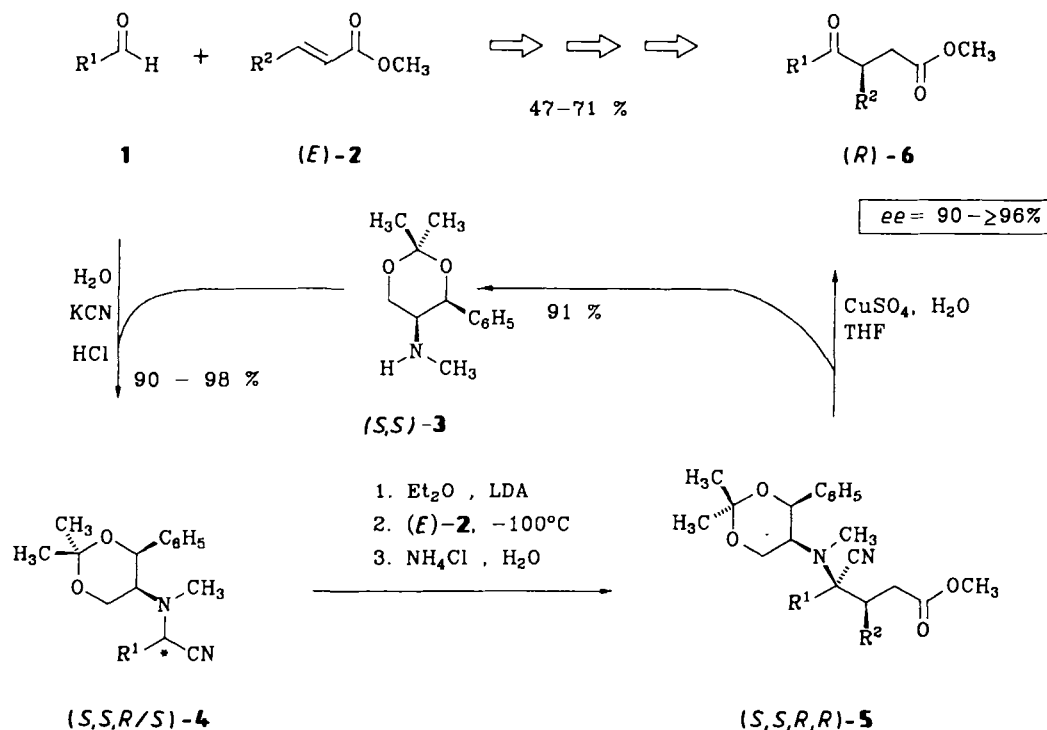


von **A** an α,β -ungesättigte Ketone^[1b,9], Cyanide^[10,11a,b] und Ester^[1b,9c,11] entwickelt wurden^[12]. In jüngster Zeit sind zahlreiche Anwendungen von optisch aktiven Aminocyaniden veröffentlicht worden^[13–23]. Es überrascht, daß ihr synthetisches Potential zur asymmetrischen nucleophilen Acylierung bisher kaum genutzt wird. Wir berichten nun über eine effiziente enantioselektive Synthese von 3-substituierten 4-Oxoestern durch asymmetrische Michael-Addition von lithiierten chiralen Aminocyaniden an α,β -ungesättigte Ester (Schema 1).

Hierzu werden die Aldehyde **I** durch Reaktion mit dem enantiomerenreinen sekundären Amin (*S,S*)-**3**^[24] in die epimeren Aminocyanide (*S,S,R/S*)-**4** umgewandelt [(*S,S*)-**3**·HCl, KCN, H₂O, 0 °C; 1.3 Äquivalente R¹CHO, 0 °C → Raumtemperatur, 3–14 h, 90–98%] und dann mit Lithiumdiisopropylamid in Ether metalliert. Nach Zugabe der α,β -ungesättigten Ester (*E*)-**2** bei –100 °C bilden sich die teilweise kristallinen, hoch diastereomeren Michael-Adduk-

[*] Prof. Dr. D. Enders, Dipl.-Chem. P. Gerdes, Dr. H. Kipphardt, Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Firmen Boehringer Mannheim GmbH, BASF AG, Bayer AG und Hoechst AG für Chemikalienspenden.



Schema 1.

te **(S,S,R,R)-5**, die als Rohprodukte mit gesättigter Kupfersulfatlösung und Tetrahydrofuran als Cosolvens racemisierungsfrei hydrolysiert werden. Nach Destillation oder Chromatographie erhält man die 3-substituierten 4-Oxoester **(R)-6** in guten Gesamtausbeuten (47–71 %) und mit hohen Enantiomerenüberschüssen ($ee = 90 - \geq 96\%$) (Tabelle 1). Das chirale Hilfsreagens **(S,S)-3** kann aus der alkalisch gemachten wäßrigen Phase durch Extraktion mit Ether zu 91 % zurückgewonnen werden.

Tabelle 1. Durch konjugierte nucleophile Acylierung hergestellte hoehenantimereine Oxoester **(R)-6**.

6	R ¹	R ²	Gesamt- ausb. [%]	α_D^{23} [°] (unverd.)	ee [%] [a]	Konfi- guration [b]
a	CH ₃	CH ₃	69	+57.2	93	R
a	CH ₃	CH ₃	65	–56.6	92	S [c]
b	C ₂ H ₅	n-C ₄ H ₉	47	+51.9	≥95	R
c	n-C ₃ H ₇	C ₂ H ₅	51	+47.2	≥95	R
d	p-C ₆ H ₄ Cl	CH ₃	66	+28.7	≥95	R
e	2-Furyl	n-C ₄ H ₉	61	+62.6	90	R
f	p-C ₆ H ₄ F	CH ₃	71	+18.25	≥96	R

[a] Durch ¹H-NMR-Verschiebungsexperimente mit Eu(hfbc)₃ bestimmt. [b] Die angegebenen absoluten Konfigurationen basieren auf einer Röntgenstrukturanalyse eines kristallinen Adduktes **5** sowie auf polarimetrischen Messungen nach chemischer Korrelation mit Verbindungen bekannter Konfiguration [25]. [c] Als chirales Auxiliar wurde **(R,R)-3** verwendet.

Wie am Beispiel **6f** (R¹ = p-C₆H₄F, R² = CH₃) demonstriert, sind die Enantiomerenüberschüsse leicht und relativ genau durch ¹H-NMR-Verschiebungsexperimente am scharfen Methoxy-Singulett der Esterfunktion bestimmbar (Abb. 1). Die hierbei zu Vergleichszwecken nötigen racemischen Oxoester **rac-6** wurden in allen Fällen analog Schema 1 unter Verwendung von achiralem Pyrrolidin anstelle von **(S,S)-3** hergestellt. Die optischen Antipoden **(S)-6** erhält

man entsprechend mit dem enantiomeren Auxiliar **(R,R)-3** [Beispiel **(R)-6a**/**(S)-6a**].

Die angegebenen absoluten Konfigurationen stützen sich auf eine Röntgenstrukturanalyse eines kristallinen Adduktes **5g** (R¹ = p-H₃COC₆H₄, R² = CH₃) und polarimetrische

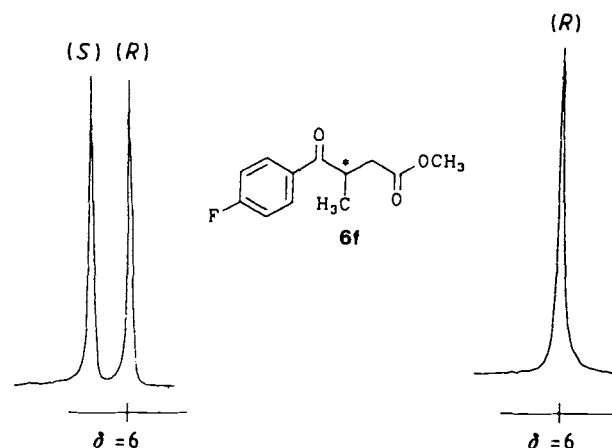


Abb. 1. Bestimmung des Enantiomerenüberschusses durch ¹H-NMR-Verschiebungsexperimente (Methoxy-Singulett). Proben: 50 mg **6f** + 200 mg Eu(hfbc)₃ in 1 mL CDCl₃. Links: **rac-6f**, ee = 0%; rechts: **(R)-6f**, ee ≥ 96 %.

Messungen nach chemischer Korrelation mit bekannten Verbindungen sowie Annahme eines einheitlichen Reaktionsmechanismus^[25].

Das neue Verfahren der konjugierten nucleophilen Acylierung von Enoaten mit metallierten Aminocyaniden unter hoher asymmetrischer Induktion eröffnet einen einfachen Zugang zu hoch enantiomerenreinen 3-substituierten 4-Oxoestern **6**^[26, 27]. Erste Untersuchungen mit anderen Michael-Acceptoren wie α,β-ungesättigten Phosphonaten und Sulfonen zeigen, daß die neue Methode vielfältig anwendbar ist^[25b].

Zu einer Lösung von 11.0 mmol Lithiumdiisopropylamid (hergestellt aus 6.9 mL einer 1.6 N Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan und 1.1 g Diisopropylamin in 25 mL Ether bei 0 °C) gibt man unter Rühren bei –78 °C tropfenweise eine Lösung von 10 mmol (*S,S,R/S*)-4 in 75 mL Ether. Man läßt innerhalb 0.5 h auf 0 °C aufwärmen, kühlt auf –100 °C ab und gibt unter kräftigem Rühren langsam 10 mmol (*E*)-2 zu. Man rührt noch 1 h, läßt innerhalb 2–3 h auf –20 °C kommen und arbeitet mit 20 mL gesättigter NH₄Cl-Lösung/30 mL Ether auf. Die organische Phase wird abgetrennt, zweimal mit je 10 mL gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über Na₂SO₄ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Die rhen Michael-Addukte **5** werden mit 40 mL THF/20 mL gesättigter CuSO₄-Lösung durch Rühren bei Raumtemperatur (**5d**–f 3 h Rückfluß) hydrolysiert (2–16 h, DC-Kontrolle). Man gibt 150 mL Ether zu, trennt die wäßrige Phase ab, extrahiert diese zweimal mit je 50 mL Ether, wäscht die vereinigten organischen Phasen zweimal mit je 10 mL gesättigter NaCl-Lösung und trocknet über Na₂SO₄. Nach Entfernung des Lösungsmittels werden die Oxoester (*R*)-**6** durch Kugelrohrdestillation oder Flashchromatographie (Petroläther: Ether 1:1) gereinigt. Durch Zugabe von 3 g K₂CO₃ zur wäßrigen Phase und dreimalige Extraktion mit je 50 mL Ether kann das chirale Auxiliar (*S,S*)-**3** (2.0 g, 91 %) zurückgewonnen werden.

Eingegangen am 19. September 1989 [Z 3552]

C₁₂S-Registry-Nummern:

6a (Isomer 1), 124686-28-8; **6a** (Isomer 2), 124686-29-9; **6b**, 124686-30-2; **6c**, 124686-31-3; **6d**, 124686-32-4; **6e**, 124686-33-5; **6f**, 124686-34-6.

- [1] a) C. R. Hauser, H. M. Taylor, T. G. Ledford, *J. Am. Chem. Soc.* **82** (1960) 1786; b) H. M. Taylor, C. R. Hauser, *ibid.* **82** (1960) 1790, 1960; c) C. R. Hauser, G. F. Morris, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 4740.
- [2] Übersichten: a) J. D. Albright, *Tetrahedron* **39** (1983) 3207; b) T. A. Hase (Hrsg.): *Unpoled Synthons*, Wiley, New York 1987.
- [3] Übersichten: a) D. Seebach, *Angew. Chem.* **81** (1969) 690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 639; b) *Synthesis* 1969, 17; c) D. Seebach, M. Kolb, *Chem. Ind. (London)* 1974, 687; d) O. W. Lever, Jr., *Tetrahedron* **32** (1976) 1943; e) D. Seebach, B.-T. Gröbel, *Synthesis* 1977, 357; f) P. Beak, D. B. Reitz, *Chem. Rev.* **78** (1978) 275.
- [4] D. Seebach, D. Enders, *Angew. Chem.* **87** (1975) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 15.
- [5] Zur d-/a-Nomenklatur siehe D. Seebach, *Angew. Chem.* **91** (1979) 259; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 239.
- [6] V. Reutrakul, P. Ratananukul, S. Nimgirawath, *Chem. Lett.* 1980, 71.
- [7] G. Stork, R. M. Jacobson, R. Levitz, *Tetrahedron Lett.* 1979, 771.
- [8] D. Enders, H. Lotter, *ibid.* **23** (1982) 639, zit. Lit.
- [9] a) E. Leete, *J. Org. Chem.* **41** (1976) 3438; b) G. Stork, A. A. Ozario, A. Y. W. Leong, *Tetrahedron Lett.* 1978, 5175; c) H. Ahlbrecht, H.-M. Kompter, *Synthesis* 1983, 645; d) M. Zervos, L. Wartski, J. Seyden-Penne, *Tetrahedron* **42** (1986) 4963; e) M. Zervos, L. Wartski, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 2985.
- [10] a) E. Leete, M. R. Chedekel, G. B. Bodem, *J. Org. Chem.* **37** (1972) 4465; b) W. Müller, R. Preuß, E. Winterfeldt, *Angew. Chem.* **87** (1975) 385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 357; c) E. Leete, G. B. Bodem, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 6321.
- [11] a) J. D. Albright, F. J. McEvoy, D. B. Moran, *J. Heterocycl. Chem.* **15** (1978) 881; b) F. J. McEvoy, J. D. Albright, *J. Org. Chem.* **44** (1979) 4597; c) W. E. McEwen, A. V. Grossi, R. J. McDonald, A. P. Stamegna, *ibid.* **45** (1980) 1301; d) H. Schick, F. Theil, H.-Jablokoff, S. Schwarz, *Z. Chem.* **21** (1981) 68; e) O. Tsuge, K. Ueno, S. Kanemasa, K. Yorozu, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **60** (1987) 3347.
- [12] Zur Anwendung von 2-(*N*-Methylanilino)acrylnitril als doppelt umgepolter Acetaldehyd siehe H. Ahlbrecht, K. Pfaff, *Synthesis* 1980, 413; H. Ahlbrecht, M. Ibe, *ibid.* 1988, 210, zit. Lit.
- [13] a) K. Weinges, G. Graab, D. Nagel, B. Stemmler, *Chem. Ber.* **104** (1971) 3594; b) K. Weinges, B. Stemmler, *ibid.* **106** (1973) 2291; c) K. Weinges, G. Gries, B. Stemmler, W. Schrank, *ibid.* **110** (1977) 2098; d) K. Weinges, G. Brune, H. Droste, *Liebigs Ann. Chem.* 1980, 212; e) K. Weinges, H. Blackholm, *Chem. Ber.* **113** (1980) 3098; f) K. Weinges, H. Brachmann, P. Stahnecker, H. Rodewald, M. Nixdorf, H. Irngartinger, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 566; g) K. Weinges, U. Reinelt, W. Maurer, N. Gässler, *ibid.* 1987, 833.

- [14] S. Yamada, S. Hashimoto, *Chem. Lett.* 1976, 921.
- [15] K. Hiroi, K. Nakazawa, *ibid.* 1980, 1077.
- [16] a) D. Enders in H. Nozaki (Hrsg.): *Current Trends in Organic Synthesis*, Pergamon Press, Oxford 1983, S. 151; b) D. Enders, H. Lotter, N. Mäigrot, J.-P. Mazaleyrat, Z. Welvart, *Nouv. J. Chim.* **8** (1984) 747.
- [17] D. M. Stout, L. A. Black, W. L. Martier, *J. Org. Chem.* **48** (1983) 5369.
- [18] a) N. Mäigrot, J.-P. Mazaleyrat, Z. Welvart, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 40; b) *J. Org. Chem.* **50** (1985) 3916.
- [19] a) H. Kunz, W. Sager, *Angew. Chem.* **99** (1987) 595; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 557; b) H. Kunz, W. Sager, W. Pfengle, D. Schanzenbach, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 4397.
- [20] a) J. L. Marco, J. Royer, H.-P. Husson, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 3567; b) *Synth. Commun.* **17** (1987) 669; c) D. J. Aitken, J. Royer, H.-P. Husson, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 3315.
- [21] D. Döpp, M. Pies, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1734.
- [22] A. Delgado, D. Mauleon, *Synth. Commun.* **18** (1988) 823.
- [23] E. Zeller, D. S. Grierson, *Heterocycles* **27** (1988) 1575.
- [24] (4*S*,5*S*)-(+) 2,2-Dimethyl-5-methylamino-4-phenyl-1,3-dioxan [(*S,S*)-**3**] kann aus käuflichem (4*S*,5*S*)-(+) 5-Amino-2,2-dimethyl-4-phenyl-1,3-dioxan im Molmaßstab in zwei Stufen (1. HCO₂CH₃, Rückfluß, 3 d; Kristallisation (Et₂O). 2. LiAlH₄, THF, Rückfluß. Gesamtausbeute: 84 %) hergestellt werden: K_p = 77–80 °C/0.05 Torr, α_D²⁰ = +61.8° (unverdünnt), [α]_D²⁰ = +46° (c = 1.5, Benzol). Analog erhält man (*R,R*)-**3**: H. Lotter, *Dissertation*, Universität Bonn 1985.
- [25] a) G. Boche, D. Enders, P. Gerdes, K. Harms, M. Marsch, H. Ahlbrecht, H. Sommer, unveröffentlicht; b) P. Gerdes, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen 1989.
- [26] Alternativ können die Oxoester **6** auch durch α-Alkylierung von (*S*)-/(*R*)-Aminomethoxymethylpyrrolidin(SAMP-/RAMP)-Hydrazonen mit BrCH₂CO₂R mit hohen *ee*-Werten erhalten werden: D. Enders, U. Baus, P. Müller, unveröffentlicht; U. Baus, *Dissertation*, Universität Bonn 1985.
- [27] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und passende Spektren (IR, ¹H-NMR, MS).

Gemischte Kolbe-Elektrolysen mit Zuckercarbonsäuren**

Von Andreas Weiper und Hans J. Schäfer*

Professor Christoph Rüchardt zum 60. Geburtstag gewidmet

Carbonsäuren lassen sich durch anodische Oxidation zu Radikalen und/oder Carbokationen decarboxylieren. Auf dem radikalischen Weg (Kolbe-Elektrolyse) sind Dimere oder Addukte an Doppelbindungen zugänglich^[1]. Auf dem kationischen Pfad (Nicht-Kolbe-Elektrolyse) werden Ester, Ether, Acetale, Olefine, Fragmentierungs- und Umlagerungsprodukte erhalten^[1c, 2]. Welcher Weg beschritten wird, hängt außer von Reaktionsbedingungen (pH des Elektrolyten, Art des Elektrodenmaterials, Salzzusätze, Stromdichte) in starkem Maße von der Struktur der Carbonsäure ab. So werden aus Carbonsäuren mit Wasserstoffatomen oder elektronenziehenden Substituenten am α-Kohlenstoffatom bevorzugt Dimere erhalten, während aus Carbonsäuren mit Alkyl-, Arylresten oder elektronenliefernden Substituenten am α-Kohlenstoffatom überwiegend bis ausschließlich Produkte kationischen Ursprungs entstehen. Entsprechend wurden bisher bei anodischer Decarboxylierung von Zuckercarbonsäuren und Tetrahydropyran-2-carbonsäuren keine Kupplungsprodukte, sondern Acetale isoliert^[3].

Wir fanden jetzt, daß sich Zuckercarbonsäuren mit Carbonsäuren (Verhältnis 1:10) in befriedigenden Ausbeuten zu

* Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dipl.-Chem. A. Weiper
Organisch-chemisches Institut der Universität
Corrensstraße 40, D-4400 Münster

** Elektroorganische Synthese, 46. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie und vom Fonds der chemischen Industrie gefördert. – 45. Mitteilung: R. Schneider, H. J. Schäfer, *Synthesis* 1989, 742.