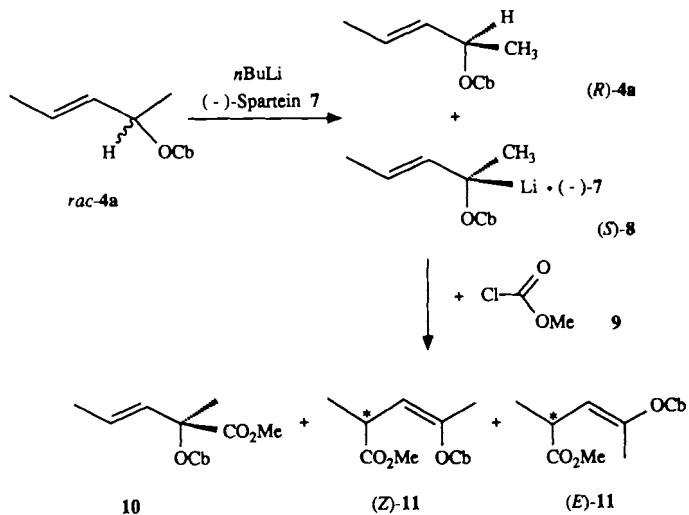


- [19] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-320021, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [20] Agostische H-Atome sind eigentlich solche, die kovalent an ein C- und ein Übergangsmetallatom gebunden sind: M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 395.
- [21] "The conformation of the *n*-butyl group is assumed to be the most favorable energetically": W. Bauer, T. Clark, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 979.
- [22] a) L. Lochmann, J. Pospíšil, D. Lim, *Tetrahedron Lett.* 1966, 257; b) L. Lochmann, J. Trekoval, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 53 (1988) 76; c) L. Lochmann, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
- [23] a) M. Schlosser, *J. Organomet. Chem.* 8 (1967) 9; b) M. Schlosser, S. Strunk, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 741; c) M. Schlosser, *Pure Appl. Chem.* 60 (1988) 1627.

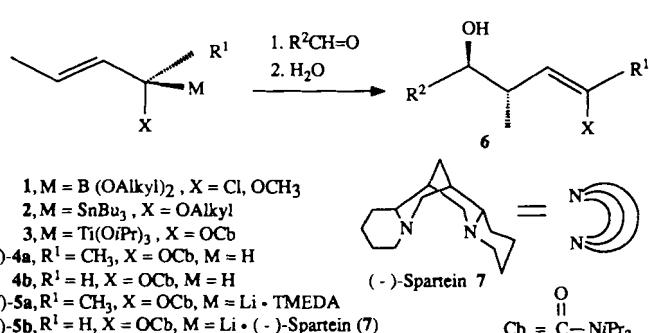


Herstellung eines enantiomerenangereicherten Allyllithium-Derivates durch Deprotonierung unter kinetischer Racematspaltung **

Von Oliver Zschage, Jan-Robert Schwark und Dieter Hoppe *

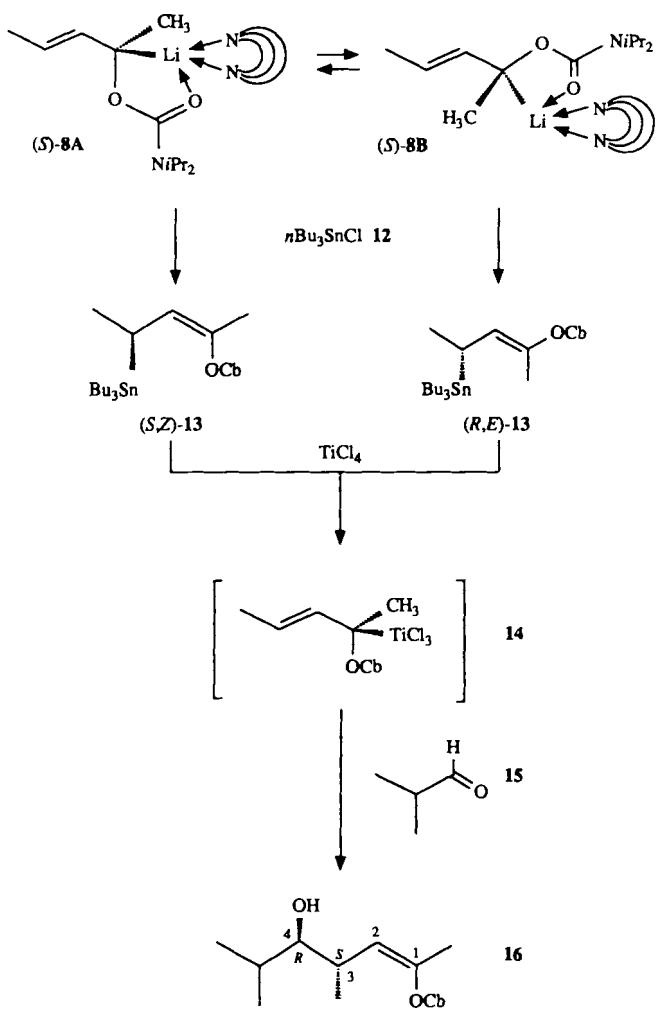
Professor Paul von Ragué Schleyer
zum 60. Geburtstag gewidmet

Chirale Allylmetall-Derivate, die am metalltragenden Kohlenstoffatom einheitlich konfiguriert sind – z. B. Boronate^[1] 1, Stannane^[2] 2, Silane^[3] oder die Titanate^[4] 3 – haben sich zur enantio- und diastereoselektiven Synthese von Homoallylalkoholen 6 bewährt; sie addieren Aldehyde unter praktisch vollständiger Chiralitätsübertragung von C-1 auf C-3 und unter hoher enantiofacialer Differenzierung an der Carbonylgruppe. Entsprechende sekundäre (1-Lithio-2-alkenyl)carbamate 5a sind die bislang einzigen Allylalkalimetall-Derivate, die im präparativ nutzbaren Ausmaß konfigurationsstabil sind^[4]. Sie werden durch stereoretentive Deprotonierung optisch aktiver Carbamate wie 4a gewonnen^[4]. Die von der prochiralen Vorstufe 4b abgeleitete Lithiumverbindung (R)-5b wurde durch asymmetrische Lithierung in Gegenwart des Diamins (–)-Spartein 7 erhalten; hier stellt eine asymmetrische Umwandlung zweiter Ordnung stereochemisch die Weichen^[5].



Wir berichten nun über ein erstes Beispiel zur Erzeugung nichtracemischer, chiraler Lithiumderivate durch enantiomerendifferenzierende Deprotonierung: Eine Lösung von *rac*-4a^[6] und 0.5 Äquiv. (–)-Spartein 7 in Pentan wurde mit 0.5 Äquiv. *n*-Butyllithium bei –78 °C behandelt und nach

10 h mit Methoxycarbonylchlorid 9 versetzt. Man gewann den Ester 10 in 36% Ausbeute mit 82% ee^[7] neben den γ -Addukten (*E*)- und (*Z*)-11 (13%)^[8] und 46% (*R*)-4a mit 80% ee^[4]. Die Ausbeuten sind dabei auf *rac*-4a bezogen. Auch bei der Verwendung von je 1.1 Äquiv. *n*-Butyllithium und (–)-7 (4 h bei –78 °C) – d. h. mit einer Basenmenge, die zur vollständigen Deprotonierung auch von (*R*)-4a ausreichen sollte – wurde fast das gleiche Ergebnis erzielt^[9]. Unter den Reaktionsbedingungen wird somit (*S*)-4a rasch zu (*S*)-8, (*R*)-4a aber nur sehr langsam deprotoniert.

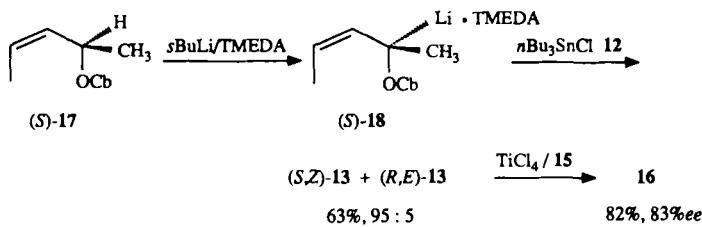


[*] Prof. Dr. D. Hoppe, Dipl.-Chem. O. Zschage, Dipl.-Chem. J.-R. Schwark
Institut für Organische Chemie der Universität
Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel 1

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

Die Umsetzung der an (*S*)-8 angereicherten Reaktionslösung mit Tri-*n*-butylzinnchlorid **12** führt zu einer Mischung der Stannane^[10, 11] (*S,Z*)- und (*R,E*)-**13** im Verhältnis 87:13, Ausbeute 96% (bezogen auf 7); diese Konfiguration und die Enantiomerenreinheit von > 80% ee wurde durch eine kürzlich entwickelte Reaktionssequenz^[4c] ermittelt: Die Umsetzung von **13** mit 2-Methylpropanal **15**/TiCl₄ ergab das Homoaldol-Addukt (*1Z,3S,4R*)-**16** mit 74% Ausbeute und 80% ee^[10, 12].

Daraus folgt für die intermediäre Trichlortitanio-Verbindung **14** die (*R*)- und, da sich der Zinn-Titan-Austausch als *syn*-S_E2'-Reaktion vollzieht^[4c], die angegebene Konfiguration der beiden Stannane **13**. Die Stereodivergenz ihrer Bildung aus den Konformeren (*S*)-**8A** und (*S*)-**8B** wird durch die stereokonvergente Umwandlung zu (*R*)-**14** „neutralisiert“ und ist somit für die präparative Anwendung unerheblich. In einem Kontrollexperiment wurde das enantiomerenreine (*Z*)-Carbamat (*S*)-**17**^[13] mit *n*-Butyllithium/TMEDA lithiiert^[4c], mit **12** in die Stannane (*S,Z*)- und (*R,E*)-**13** überführt und dann mit **15**/TiCl₄ umgesetzt. Das daraus mit 82% Ausbeute gewonnene Homoaldol-Addukt weist 83% ee auf.



Insgesamt bietet die kinetische Racematspaltung mit chiralen Allyllithium-Komplexen einen neuartigen Zugang zu nichtracemischen Allylmetall-Derivaten, dessen Effizienz an die Deprotonierung enantiomerenreiner Vorstufen heranreicht.

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 4 mmol *rac*-(*E*)-*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(1-methyl-2-butenoxy)ester **4a** [6] und 2 mmol (–)-Spartein **7** in 10 mL Pentan gibt man unter Kühlung in Trockeneis/Aceton-Bad 2.2 mmol einer ca. 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan. Nach 10 h werden 15 mmol Methoxykarbonylchlorid **9** bzw. 2.4 mmol Tri-*n*-butylzinnchlorid **12** vorgekühlt hinzugeropft. Nach 10 min wird auf Raumtemperatur erwärmt, mit 2 N Salzsäure und Ether (je 20 mL) versetzt und wie üblich aufgearbeitet. Die Reinigung erfolgt durch Blitzchromatographie an Kieselgel mit Ether/Pentan (1:8 bzw. 1:10).

Eingegangen am 28. November 1989 [Z 3657]

- [1] R. W. Hoffmann, K. Ditrich, G. Köster, R. Stürmer, *Chem. Ber.* **122** (1989) 1783, zit. Lit.
- [2] V. J. Jephcott, A. J. Pratt, E. J. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1989, 1529, zit. Lit.
- [3] T. Hayashi, Y. Matsumoto, T. Kiyoi, Y. Ho, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 5667, zit. Lit.
- [4] a) D. Hoppe, T. Krämer, *Angew. Chem.* **98** (1986) 171; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **25** (1986) 160; b) T. Krämer, D. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 5149; c) T. Krämer, J.-R. Schwark, D. Hoppe, *ibid.* **30** (1989) 7037.
- [5] D. Hoppe, O. Zschage, *Angew. Chem.* **101** (1989) 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 69.
- [6] D. Hoppe, R. Hanko, A. Brönneke, F. Lichtenberg, E. van Hülsen, *Chem. Ber.* **118** (1985) 2822.
- [7] **10**: $[\alpha]_D^{20} = -2.5$ (MeOH, $c = 1.5$); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.24$ [d, $J = 6.8$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$], 1.67 (s, 1- CH_3), 1.74 (d, $J = 5.0$ Hz, 4- H_3), 3.72 (s, OCH_3), 3.26 und 4.05 (je m, NCH_3), 5.76 (dd, $J_{3,4} = 5.0$ Hz, $J_{1,2} = 15.6$ Hz, 3-H), 5.84 (d, $J = 15.6$ Hz, 2-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.87$ (4-C), 23.37 (1- CH_3), 21.2 [NCH(CH_3)₂], 46.08 (NCH), 52.11 (COOCH_3), 79.32 (1-C), 126.53 (3-C), 130.98 (2-C), 153.99 (NCO), 172.50

(COOCH_3). Der ee-Wert wurde $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch mit 23 Mol-% Tris[3-heptafluoropropylhydroxymethylen]- α -campherojeuropium(III) [$\text{Eu}(\text{hfs})_3$] in ca. 0.2 M CDCl_3 -Lösung anhand des 1- CH_3 -Signals bestimmt ($\Delta_S = 0.2$). Die angegebene Absolutkonfiguration von **10** beruht auf der Annahme, daß sich die Substitution durch C-Elektrophile (wie für die Alkylierung [10] und die Hydroxyalkylierung [4a] nachgewiesen) unter Retention vollzieht.

- [8] Die isomeren γ -Addukte (*E*- und (*Z*)-**11** wurden nicht getrennt und auf ihre Enantiomerenreinheit geprüft. Die gaschromatographische Analyse ergab ein Diastereomerieverhältnis von 58:42. (*E*)- und (*Z*)-**11**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.24$ (d, $J = 7.3$ Hz, 4- H_3), 1.25 [d, $J = 6.4$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$], 1.91 und 1.92 (je d, $J = 1.1$ Hz, 1- CH_3), 3.35 (dq, $J_{3,2} = 9.1$ Hz, $J_{1,4} = 7.3$ Hz, 3-H), 3.20 und 4.05 (je m, NCH), 3.66 und 3.70 (je s, OCH_3), 5.07 (dd, $J_{2,3} = 9.1$ Hz, $J_{2,1 \text{ - Me}} = 1.1$ Hz, 2-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.93$ (4-C), 19.84 und 21.13 (1- CH_3), 20.53 [NCH(CH_3)₂], 36.78 (3-C), 46.21 (NCH), 51.73 und 52.62 (COOCH_3), 114.22 und 115.33 (2-C), 146.50 und 147.56 (1-C), 152.57 (NCO), 175.15 (COOCH_3).

- [9] 10 mmol **4a** und 10 mmol **7** wurden in 20 mL Pentan gelöst und mit 11 mmol einer ca. 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in Hexan 4 h bei –78 °C bis –70 °C gerührt. Man gab 50 mmol **9** hinzu, arbeitete nach 30 min wie beschrieben auf und erhielt 47% (*R*)-**4a** mit 79% ee, 34% **10** mit 80% ee, sowie 8% **11**.

- [10] T. Krämer, *Dissertation*, Universität Kiel 1989.

- [11] (*E*)-**13**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.7$ –1.6 [m, SnCH_2 , CH_2CH_3 , $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$, 4- $\text{H}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$, SnCH_2CH_2], 1.85 (d, $J = 1.1$ Hz, 1- CH_3), 2.14 (dq, $J_{3,2} = 12.0$ Hz, $J_{3,4} = 7.2$ Hz, 3-H), 5.16 (dq, $J_{2,3} = 12.1$ Hz, $J_{2,1 \text{ - Me}} = 1.1$ Hz, 2-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.89$ (SnCH_2), 13.63 (CH_2CH_3), 15.85 (1- CH_3), 18.72 und 18.99 (3-C und 4-C), 21.08 [NCH(CH_3)₂], 27.52 und 29.28 (CH_2CH_3 und SnCH_2CH_2), 46.01 (NCH), 122.99 (2-C), 139.71 (1-C), 153.11 (C=O). (*Z*)-**13**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.82$ –0.90 (m, SnCH_2 , CH_2CH_3), 1.24 [d, $J = 6.7$ Hz, $\text{NCH}(\text{CH}_3)_2$], 1.25 (d, $J = 7.3$ Hz, 4- H_3), 1.25–1.35 (m, CH_2CH_3), 1.40–1.45 (m, SnCH_2CH_2), 1.87 (d, $J = 1.1$ Hz, 1- CH_3), 2.27 (dq, $J_{3,2} = 11.6$ Hz, $J_{3,4} = 7.3$ Hz, 3-H), 3.81 und 4.04 (je m, NCH), 4.94 (dq, $J_{2,1 \text{ - Me}} = 1.1$ Hz, $J_{2,3} = 11.6$ Hz, 2-H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 8.80$ (SnCH_2), 13.71 (CH_2CH_3), 18.19 (3-C), 18.34 (4-C), 19.69 (1- CH_3), 21.12 [NCH(CH_3)₂], 27.54 (CH_2CH_3), 29.29 (SnCH_2CH_2), 46.01 (NCH), 122.46 (2-C), 139.48 (1-C), 153.14 (C=O).

- [12] (*1Z,3S,4R*)-**16**, 82% ee: $[\alpha]_D^{20} = +5.1$ (MeOH, $c = 2.0$), siehe [4b, c].

- [13] J.-R. Schwark, D. Hoppe, *Synthesis* **1990**, Heft 4, im Druck.

Änderung von Reaktionsmechanismen durch Monoschicht-Kompression am Beispiel einer Esterhydrolyse

Von Jamil Ahmad* und Kenneth Brian Astin*

Monoschichten bieten die Möglichkeit, die Reaktivität von Molekülen, die in einer Ebene fixiert sind, zu untersuchen. Aus der Reaktivität von Molekülen in Monoschichten bei verschiedenen Oberflächendrücken (oder Flächen pro Molekül) kann auf die geometrischen Erfordernisse von Übergangszuständen geschlossen werden. Die Methode eignet sich z. B. zur Untersuchung von Nachbargruppeneffekten^[1–3]. Beispielsweise werden die Reaktionsgeschwindigkeiten der säurekatalysierten Cyclisierung von Nerol^[11] und der säurekatalysierten Dehydratisierung von 1,1-Diphenyl-1-octadecanol^[22] durch Änderungen des Oberflächendruckes sehr stark beeinflußt, da diese Reaktionen die Beteiligung entfernter funktioneller Gruppen, der entfernten Doppelbindung in Nerol bzw. der β -Wasserstoffatome in 1,1-Diphenyl-1-octadecanol, erfordern. Hohe Oberflächendrücke erschweren diese Beteiligung, und die Reaktionsgeschwindigkeit ist entsprechend niedriger. Im Gegensatz dazu werden Reaktionen, die an einem einzigen Reaktionszentrum ablaufen, z. B. die Chromsäure-Oxidation von 1-Phenyl-1-hexadecanol^[33] und die basenkatalysierte Hydrolyse eines Octade-

[*] Prof. Dr. J. Ahmad, Prof. Dr. K. B. Astin
Department of Chemistry, University of Bahrain
P.O. Box 32038, Isa Town (Bahrain)