

sten chiralen smektischen Materialien<sup>[2b, d, 10]</sup>. Dies ist eine Folge der Abnahme der dipolaren Ordnung mit steigender Temperatur aufgrund von verstärkter Rotation um die Molekülachse. Das Anwachsen der  $P_s$ -Werte des Komplexes [2b/3] mit steigender Temperatur ist ungewöhnlich, obwohl ein ähnliches Phänomen kürzlich bei einem Polyacrylat beobachtet worden ist<sup>[2e]</sup>. Der beträchtliche Unterschied zwischen den  $P_s$ -Werten von [2d/3] und [2b/3] ist wahrscheinlich eine Folge der Tatsache, daß die Rotation des wasserstoffbrückengebundenen Mesogens um seine Molekülachse in [2b/3] durch die Nähe des Mesogens zur Polymerhauptkette stärker gehindert ist.

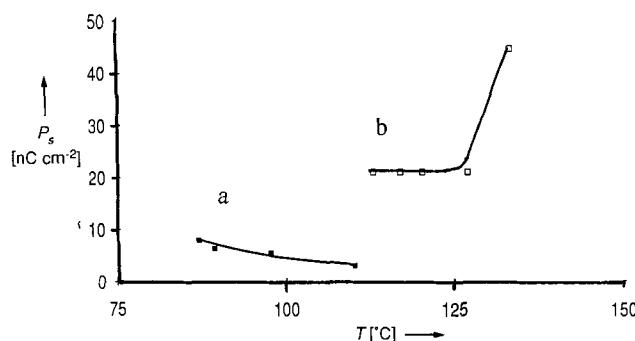


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der spontanen Polarisation für einige äquimolare Komplexe aus Polysiloxanen **2** und optisch aktivem Stilbazol **3**. a: [2d/3]; b: [2b/3].

Die Daten der Röntgenbeugungsanalyse der getemperten nicht-orientierten Proben sind in Tabelle 2 aufgeführt. Ein intensiver Ring (manchmal gemeinsam mit Reflexen zweiter Ordnung) deutet, zusammen mit der spontanen Polarisierung, auf eine smektische C-Phase aus zwei sich überlappenden wasserstoffbrückengebundenen Einheiten wie **1** hin. Ob-

Tabelle 2. Röntgenbeugungsuntersuchungen [a] an äquimolaren Mischungen aus den Polysiloxanen **2a–2d** und dem optisch aktiven Stilbazol **3**.

Komplex	T [°C]	Schichtabstand d [Å]
[2a/3]	110	45.5 (s) 7.2 (d)
	140	44.1 (s) 7.6 (d)
	145	42.8 (s) 8.0 (d)
[2b/3]	110	40.1 (s) 7.5 (d)
	140	38.4 (s) 7.6 (d)
[2c/3]	120	45.0 (s) 21.9 (w) 7.6 (d)
	130	46.4 (s) 7.6 (d)
	140	49.6 (s) 7.6 (d)
[2d/3]	110	43.7 (s) 21.8 (w) 7.7 (d)
	115	44.1 (s) 22.1 (w) 7.9 (d)
	135	43.2 (s) 21.7 (w) 7.9 (d)
	140	42.8 (s) 21.3 (w) 7.7 (d)
	150	42.1 (s) 21.4 (w) 8.0 (d)
	155	41.6 (s) 21.2 (w) 8.0 (d)

[a] Die Komplexe sind kristallin unterhalb der Temperatur des Übergangs kristallin → smekatisch; der diffuse Ring bei etwa 4.5 Å ist bei allen Proben vorhanden; (s) scharf; (w) schwach; (d) diffus.

wohl die DSC-Spuren keinen  $S_C \rightarrow S_A$ -Übergang anzeigen, ergeben Untersuchungen mit dem optischen Mikroskop, daß bei höherer Temperatur möglicherweise eine  $S_A$ -Phase vorliegt.

Unser Konzept, die Selbstorganisation zweier komplementärer Verbindungen zu nutzen, bietet Möglichkeiten zur gezielten Herstellung von Materialien mit definierter Mesophasenstabilität, Polarisierung und Viskosität, mit anisotro-

pen dielektrischen Eigenschaften und mit einem bestimmten Brechungsindex und eröffnet damit der Flüssigkristallforschung und -entwicklung neue Perspektiven.

Eingegangen am 18. Mai 1992 [Z 5358]

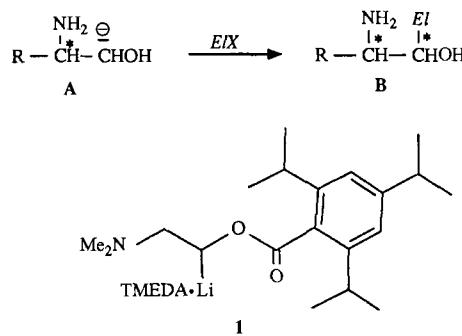
- [1] N. A. Clark, S. T. Lagerwall, *Appl. Phys. Lett.* **1980**, *36*, 899.
- [2] a) V. P. Shibaev, M. V. Koslovsky, L. A. Beresnev, L. M. Blinov, N. A. Plate, *Polym. Bull.* **1984**, *12*, 299; b) M. Dumon, H. T. Nguyen, M. Mauzac, C. Destrade, M. F. Achard, H. Gasparoux, *Macromolecules* **1990**, *23*, 355; c) S. Uchida, K. Morita, K. Miyoshi, K. Hashimoto, K. Kawasaki, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1988**, *155*, 93; d) T. Suzuki, T. Okawa, T. Ohnuma, S. Yohata, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1988**, *9*, 755; e) H. J. Coles, H. F. Gleeson, C. Scherowsky, A. Schliwa, *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Lett.* **1990**, *7*, 117.
- [3] a) T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8533; b) T. Kato, J. M. J. Fréchet, *Macromolecules* **1989**, *22*, 3818; T. Kato, H. Adachi, A. Fujishima, J. M. J. Fréchet, *Chem. Lett.* **1992**, 265.
- [4] G. W. Gray, *Molecular Structure and Properties of Liquid Crystals*, Academic Press, New York, **1962**.
- [5] J. W. Goodby, T. M. Leslie, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1984**, *110*, 175.
- [6] U. Kumar, T. Kato, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, im Druck.
- [7] **3:**  $F_p = 111^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]^{25} = -28.8^\circ$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $25^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 8.52, 7.32 (\text{C}_6\text{H}_5\text{N}), 7.48, 7.22, 6.91, 6.85 (\text{C}_6\text{H}_4, \text{CH}=\text{CH}), 3.98 (\text{OCH}_2), 3.75 (\text{CH}), 3.47 (\text{OCH}_3), 1.29 (\text{CH}_2\text{CH})$ .
- [8] S. E. Odinikov, A. A. Mashkovsky, V. P. Glazunov, A. V. Iogansen, B.-V. Rassadin, *Spectrochim. Acta A* **1976**, *32*, 1355.
- [9] a) C. B. Sawyer, C. H. Tower, *Phys. Rev.* **1930**, *35*, 269; b) K. Yoshino, T. Uemoto, Y. Inuishi, *Jpn. J. Appl. Phys.* **1977**, *16*, 571.
- [10] S. T. Lagerwall, B. Otterholm, K. Skarp, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1987**, *152*, 503.

## Stereoselektive Erzeugung von 1-Acyloxy-2-amino-Carbanionen durch Deprotonierung; Synthese von enantio- und diastereomererenreinen $\beta$ -Aminoalkoholen\*\*

Von Jörg Schwerdtfeger und Dieter Hoppe\*

Professor Ulrich Schöllkopf zum 65. Geburtstag gewidmet

Syntheseäquivalente für 2-Amino-1-hydroxy-Carbanionen **A**, welche die stereoselektive elektrophile Substitution zu höher substituierten 2-Aminoalkanolen **B** ermöglichen, sind bislang unbekannt<sup>[1]</sup>. Lediglich das racemische, dipolstabilisierte 2,4,6-Triisopropylbenzoat **1** wurde von Beak et al.<sup>[2]</sup>



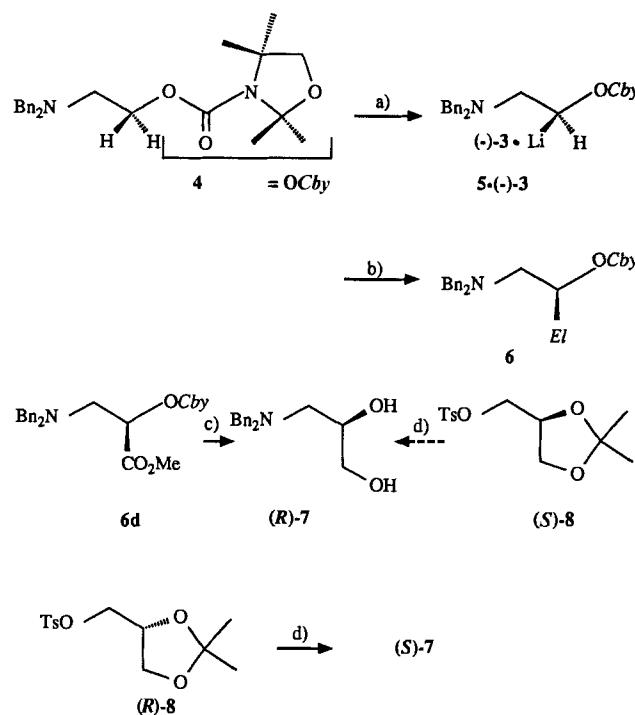
[\*] Prof. Dr. D. Hoppe<sup>[+]</sup>, Dipl.-Chem. J. Schwerdtfeger  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Olshausenstraße 40–60, D-2300 Kiel

[+] Neue Anschrift: Organisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, D-4400 Münster

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Pharmaforschungszentrum der Bayer AG, Wuppertal, gefördert.

erzeugt und durch Deuterolyse nachgewiesen. Wir fanden nun einen einfachen und hochstereoselektiven Weg zur Lösung des Problems.

Im Alkylteil unsubstituierte Lithio-Carbonanionen des Typs **2** sind hochstereoselektiv durch enantioselektive Deprotonierung der entsprechenden *O*-Alkyloxycarbamate mit *sec*-Butyllithium/(-)-Spartein<sup>[3]</sup> zugänglich. Der Kniff besteht im Schutz der Hydroxygruppe bei gleichzeitiger Aktivierung der benachbarten Methylen-Protonen durch eine sterisch anspruchsvolle und dennoch säurelabile 1,3-Oxazolidin-3-carbonyl-Gruppe sowie der Chelatstabilisierung des Ionenpaars<sup>[4]</sup>. Der Komplexligand (-)-Spartein **3**<sup>[5]</sup> bewirkt eine enantiotop-differenzierende Deprotonierung und führt unter bevorzugter Abstraktion des *Si*-Protons mit Selektivitäten >95% ee zu den konfigurationsstabilen Lithium-(1*S*)-(acyloxy)alkaniden des Typs **2**; diese werden durch die meisten Elektrophile unter Stereoretention substituiert<sup>[3, 6]</sup>.



Schema 1. a) 3 Äquiv. sBuLi/(-)-3, Et<sub>2</sub>O, -78 °C, 3 h; b) EIX. c) LiAlH<sub>4</sub>; d) 1. Bn<sub>2</sub>NH, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, 65%; 2. MeSO<sub>3</sub>H, MeOH, 65%. Bn = Benzyl.

In der Alkylgruppe R können sich in der  $\gamma$ - und  $\delta$ -Position auch Alkoxy-substituenten<sup>[7]</sup> befinden, ohne daß Einbußen bezüglich Ausbeute und Stereoselektivität auftreten. Es war zu befürchten, daß die *N,N*-Dialkylamino-Gruppe im Substrat mit (-)-Spartein als Komplexbildner konkurriert und somit eine verringerte Stereoselektivität bewirkt<sup>[8]</sup>.

Zu unserer Überraschung verlief jedoch die Deprotonierung des aus 2-(*N,N*-Dibenzylamino)ethanol erhaltenen Carbamats **4**<sup>[9, 10]</sup> mit 3 Äquiv. *sec*-Butyllithium/(-)-Spartein in Diethylether bei -78 °C problemlos und lieferte nach Abfangen des intermediären Ionenpaares **5 · (-)-3** mit Elektrophilen die erwarteten Substitutionsprodukte **6**<sup>[10]</sup> in guten Ausbeuten und Enantiomerenreicherungen von >95%<sup>[11]</sup> (Schema 1, Tabelle 1). Die (*R*)-Konfiguration von **6d** wurde durch Umwandlung in das Diol (*R*)-**7**<sup>[12]</sup> bestätigt; das Enantiomer (*S*)-**7** wurde zum Vergleich aus dem käuflichen Glycerin-Derivat (*R*)-**8** synthetisiert<sup>[12]</sup>. Mit *N,N,N',N'*-Tetramethylethylenediamin (TMEDA) anstelle von (-)-**3**

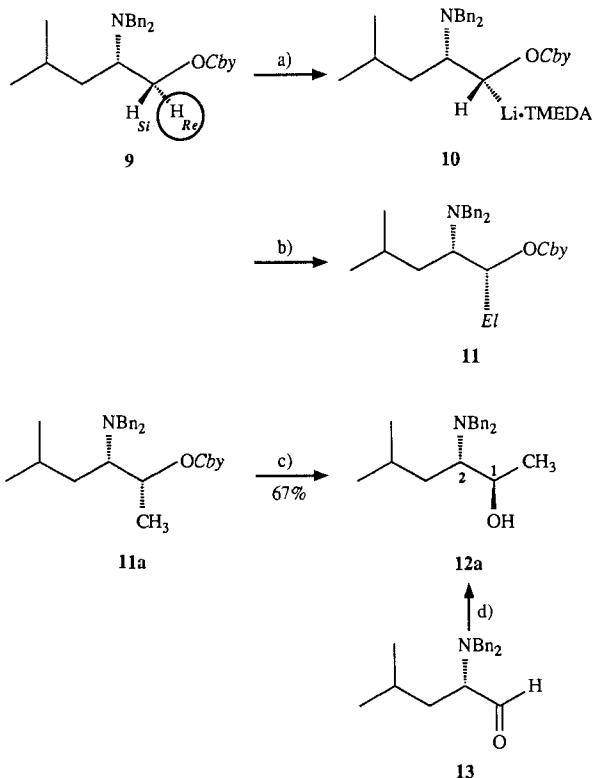
wurden entsprechend die Racemate *rac*-**6** mit ähnlichen Ausbeuten erhalten.

Das von (*S*)-*N,N*-Dibenzylleucinal<sup>[13]</sup> abgeleitete Carbamat **9**<sup>[9, 10]</sup> wurde bei -78 °C nicht durch *sec*-Butyllithium/(-)-Spartein deprotoniert. Dies gelang jedoch mit TMEDA als Komplexbildner und lieferte über den Lithium-Komplex **10** nach der Methylierung diastereomerenreines Substitutionsprodukt **11a**<sup>[10]</sup> (Schema 2, Tabelle 1). Die Freisetzung der Hydroxygruppe führte zum Aminoalkohol (2*R,3S*)-**12a**<sup>[14]</sup>, welcher auch das Hauptprodukt in der Substratkontrollierten Grignard-Addition von Methylmagnesiumiodid an (*S*)-*N,N*-Dibenzylleucinal **13** ist<sup>[13]</sup>. Somit wurde in **9** ausschließlich das *Re*-Proton abgelöst. Wegen der ausgeprägten *Si*-Präferenz des *sec*-Butyllithium/(-)-Spartein-Komplexes sind die interne und externe chirale Induktion gegenüberliebig, welches sich in einer stark verringerten Reaktivität im „mismatched pair“<sup>[15]</sup> niederschlägt.

Tabelle 1. Enantio- oder diastereoselektive Deprotonierung und Substitution der Carbamate **4**, **9** und **14**.

Edukt	Diamin	EIX	Pro- dukt [a]	EI	Ausb. [%] [b]	ee oder ds [%]	Konfi- guration [c]	[ $\alpha$ ] <sub>D</sub> <sup>20</sup> [d]
<b>4</b>	(-)- <b>3</b>	CH <sub>3</sub> I	<b>6a</b>	CH <sub>3</sub>	72	>95	<i>S</i>	-34.7
<b>4</b>	(-)- <b>3</b>	Me <sub>2</sub> SiCl	<b>6b</b>	Me <sub>2</sub> Si	70	>95	<i>S</i>	+6.2
<b>4</b>	(-)- <b>3</b>	Bu <sub>3</sub> SnCl	<b>6c</b>	Bu <sub>3</sub> Sn	70	>95	<i>S</i>	+28.4
<b>4</b>	(-)- <b>3</b>	CO <sub>2</sub> [e]	<b>6d</b>	CO <sub>2</sub> Me	56	>95	<i>R</i>	-7.8
<b>9</b>	TMEDA	CH <sub>3</sub> I	<b>11a</b>	CH <sub>3</sub>	84	>95:5 [f]	1 <i>R,2S</i>	-35.2
<b>9</b>	TMEDA	CO <sub>2</sub>	<b>11e</b>	CO <sub>2</sub> H	84	>95:5 [f]	1 <i>S,2S</i>	+2.2
<b>9</b>	TMEDA	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH=O	<b>11f</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCHOH	49	>95:5 [g]	1 <i>S,2S,1'RS</i> [i]	-
<b>14</b>	TMEDA	CH <sub>3</sub> I	<b>16a</b>	CH <sub>3</sub>	72	>95:5 [f]	2 <i>'R,2S</i>	-51.0
<b>14</b>	(-)- <b>3</b>	CH <sub>3</sub> I	<b>16a</b>	CH <sub>3</sub>	56	>95:5 [f]	2 <i>'R,2S</i>	-51.4
<b>14</b>	TMEDA	Bu <sub>3</sub> SnCl	<b>16c</b>	Bu <sub>3</sub> Sn	71	>95:5 [f]	2 <i>'R,2S</i>	-69.6
<b>14</b>	TMEDA	CO <sub>2</sub> [e]	<b>16d</b>	CO <sub>2</sub> Me	40	>95:5 [f]	2 <i>'S,2S</i>	-19.2
<b>14</b>	TMEDA	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH=O	<b>16f</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCHOH	85	>95:5 [h]	2 <i>'S,2S,2''RS</i> [i]	-
<b>14</b>	TMEDA	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O	<b>16g</b>	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> COH	33	>95:5 [f]	2 <i>'S,2S</i>	-7.4

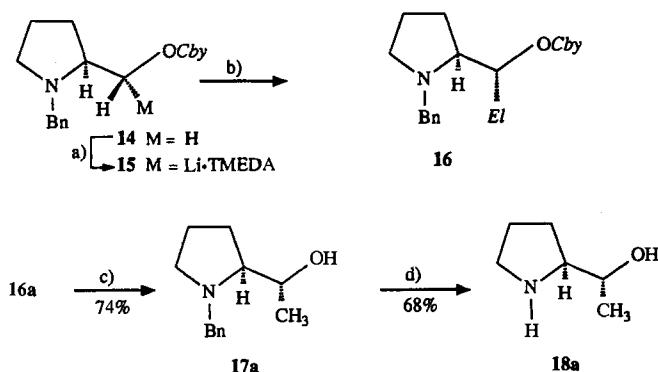
[a] Siehe Lit. [10]. [b] Ausbeute nach chromatographischer Reinigung. [c] Die gewählten Bezeichnungen korrespondieren nicht mit den IUPAC-Namen; siehe Schema 1–3. [d] In CHCl<sub>3</sub>, *c* = 1.0–1.5. [e] Nach Veresterung des Rohproduktes mit Diazomethan. [f] Bei der sorgfältigen chromatographischen Trennung und <sup>1</sup>H-NMR-Analyse wurde kein zweites Diastereomer erkannt. [g] Zwei Diastereomere, 55:45. [h] Zwei Diastereomere, 73:27. [i] Die relative Konfiguration des zusätzlichen stereogenen Zentrums wurde nicht bestimmt.



Schema 2. a) 3 Äquiv.  $\text{LiAlD}_4$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $-78^\circ\text{C}$ , 3 h; b)  $\text{EtI}$ ; c) 5 N HCl; d)  $\text{CH}_3\text{MgI}$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ ,  $0^\circ\text{C}$ , 1 h, 85%, **12a**:*epi*-**12a** = 90:10.

Ähnliche Ergebnisse werden mit dem (S)-Prolinol-Derivat **14**<sup>[9, 10]</sup> erzielt; auch hier wird in Gegenwart von TMEDA über die Lithium-Verbindung **15** nur das *Re*-Proton substituiert (Schema 3, Tabelle 1). Die Konfiguration des Aceton-Addukts **16g** konnte durch eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[16]</sup> gesichert werden. Zwar beobachteten wir auch in Gegenwart von (–)-Spartein eine Deprotonierung, doch führte die Methylierung in geringerer Ausbeute wiederum zum einheitlichen *u*-Diastereomer **16a**; d. h., die diastereotope Selektivität wird durch das stereogene Zentrum im Substrat gesteuert. Prostereogene Aldehyde addieren sich an die carbanionischen Zwischenstufen **10** und **15** mit nur geringer Stereodifferenzierung an der Carbonylgruppe (siehe Tabelle 1, **11f** und **16f**).

Wie für die Überführung des Methylierungsprodukts **16a** über **17a**<sup>[3, 10, 17]</sup> in den freien Aminoalkohol **18a**<sup>[3, 10, 17, 18]</sup> demonstriert wird, gelingt die Deblockierung von Amino-<sup>[19]</sup> und Hydroxy-Gruppe<sup>[3]</sup> mit Standardverfahren.



Schema 3. a) 3 Äquiv. *s*BuLi/TMEDA, Et<sub>2</sub>O, -78 °C, 3 h. b) EIX. c) 1. MeSO<sub>3</sub>H, MeOH, 16 h; 2. Ba(OH)<sub>2</sub>, 4 h. d) Pd-Mohr, MeOH, HCOOH.

Wir zeigten anhand einiger Beispiele ein neuartiges, breit anwendbares Verfahren zur hochstereoselektiven Synthese von  $\beta$ -Aminoalkanolen und 2-Amino-1-hydroxy-carbonsäuren. Darüber hinaus wiesen wir nach, daß *N*-Benzylamino-Gruppen neben der bekannten effizienten Differenzierung zwischen diastereotopen Seiten<sup>[13]</sup> auch eine solche zwischen diastereotopen Gruppen, wie Protonen, auszulösen vermögen.

## *Experimentelles*

Zur Lösung von 1.0 mmol des Carbamats und 3.0 mmol des Diamins in 8 mL wasserfreiem Ether wurden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  3.0 mmol [20] *sec*-Butyllithium (ca. 1.4 M in Cyclohexan/Hexan) injiziert. Man rührte 3 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  und gab anschließend 3.0 mmol des Elektrophils hinzu, rührte 1 h nach und erwärmte die Reaktionsmischung langsam auf Raumtemperatur. Nach Aufarbeitung mit Ether und Wasser (2 mL) wurden die Rohprodukte durch Blitzchromatographie an Kieselgel oder Aluminiumoxid (Aktivitätsstufe 2–3) mit Ether-/Pentan-Gemischen gereinigt. Zur Synthese der Methylester **7d** und **16d** wurde als Elektrophil Kohlendioxid im Überschuss eingesetzt, die Reaktionsmischung mit 2 N Salzsäure auf pH 5 eingestellt und die ungereinigten Säuren mit Diazomethan behandelt.

Eingegangen am 22. Juni 1992 [Z 5422]

### CAS-Registry-Nummern:

- (-)-3, 90-39-1; **4**, 143746-13-8; **6a**, 143746-16-1; **6b**, 143746-17-2; **6c**, 143746-18-3; **6d**, 143746-19-4; (*R*)-**7**, 143837-93-8; (*S*)-**7**, 143837-94-9; **8** (Isomer 1), 23788-74-1; **9**, 143746-19-9; **11a**, 143746-20-7; **11e**, 143746-21-8; **11f** (Isomer 1), 143746-22-9; **11f** (Isomer 2), 143837-95-0; **12a**, 111085-50-8; **epi-12a**, 111060-90-3; **13**, 111060-65-2; **14**, 143746-15-0; **16a**, 143746-23-0; **16c**, 143746-24-1; **16d**, 143790-27-6; **16f** (Isomer 1), 143746-25-2; **16f** (Isomer 2), 143837-96-1; **16g**, 143746-26-3; **17a**, 143746-27-4; **18a**, 113865-57-9; *ent-18a*, 113865-55-7; **Ch<sub>3</sub>I**, 74-88-4; **Me<sub>3</sub>SiCl**, 75-77-4; **Bu<sub>3</sub>SnCl**, 1461-22-9; **CO<sub>2</sub>**, 9224-50-1; **(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CHCH=O**, 78-84-2; **(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C=O**, 67-64-1; **Dibenzylaminium**, 103-49-1.

- [1] Übersichten: a) J. E. Saavedra in *Umpoled Synths* (Hrsg.: T. Hase), Wiley, New York, 1981, S. 101; b) D. Seebach, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1363; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1320.

[2] P. Beak, L. G. Carter, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2363.

[3] a) D. Hoppe, F. Hintze, P. Tebben, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1457; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1422; b) F. Hintze, D. Hoppe, *Synthesis* **1992**, im Druck; c) Patentanmeldung D. Hoppe, P. Tebben, F. Hintze, T. Raffel, EP 464439 (8. Januar 1992).

[4] Zur Röntgenstrukturanalyse eines (1-Lithioallyl)carbamat-Spartein-Komplexes siehe: M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 338; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 321.

[5] Übersicht über frühe Versuche zur chiralen Modifizierung von Lithio-Carbanionen durch Spartein: R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 34; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 49.

[6] Enantioselektive Deprotonierung und Substitution von *N*-Boc-pyrrolidin durch sBuLi/(−)-Spartein: S. T. Kerrick, P. Beak, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9708; D. J. Gallagher, S. T. Kerrick, P. Beak, *ibid.* **1992**, *114*, 5872.

[7] M. Paetow, H. Ahrens, D. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 5323, 5327.

[8] P. Sommerfeld, D. Hoppe, *Synlett* **1992**, 764.

[9] Herstellung nach dem Alkoholat-Versfahren, Lit. [3].

[10] Alle neuen Verbindungen wurden analysesrein erhalten ( $C, H \pm 0.3\%$ ).

[11]  $^1H$ -NMR-spektroskopisch bestimmt in ca. 0.05 M  $CDCl_3$ -Lösung mit 1–2 Mol-% Tris[3-(heptafluorpropylhydroxymethylen)-(+)-camphorato]-praseodym  $[Pr(hfc)_3]$  für **6b** und des aus **6a** gewonnenen freien Alkohols.

[12] (R)-**7**:  $F_p = 55^\circ C$  (Ether/Pentan);  $[\alpha]_D^{20} + 45.6$  ( $c = 1.0$ ,  $CHCl_3$ ); (S)-**7**:  $[\alpha]_D^{20} - 48.8$  ( $c = 1.0$ ,  $CHCl_3$ ).

[13] Übersicht: a) M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1559; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1531; b) M. T. Reetz, M. W. Drewes, A. Schmitz, *ibid.* **1987**, *99*, 1186 bzw. **1987**, *26*, 1141.

[14] **12a**: Öl;  $[\alpha]_D^{20} + 28.0$  ( $c = 1.0$ ,  $CHCl_3$ ).

[15] Übersicht zur doppelten Stereodifferenzierung: S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1.

[16] Wir danken Herrn Dr. M. Göhrt, Bayer AG, Leverkusen, für die Anfertigung der Strukturanalyse. Deren Ergebnisse werden an anderer Stelle veröffentlicht.

[17] **17a**: Öl;  $[\alpha]_D^{20} - 85.0$  ( $c = 0.7$ ,  $CHCl_3$ ). **18a**:  $F_p = 86^\circ C$  (Ether/Pentan);  $[\alpha]_D^{20} - 36.4$  ( $c = 1.0$ , MeOH). – Die in Lit. [18] für *ent*-**18a** veröffentlichten Daten weichen stark ab.

[18] A. K. Ganguly, S. Szmulowicz, O. Z. Sarre, D. Greeves, J. Morton, J. McGlotten, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, 395.

[19] B. El Amin, G. M. Anantharamaiah, G. P. Royer, G. E. Means, *J. Org. Chem.* **1979**, *44*, 3442.

[20] Bei Verwendung von nur 1.5 Äquiv. sec-Butyllithium/(−)-Spartein lagen die mit **4** erzielten Ausbeuten deutlich niedriger.