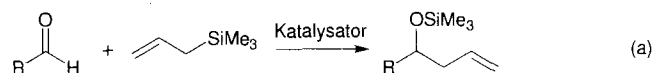


- [7] K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, T. Akasaka, T. Suzuki, Y. Maruyama, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 12831–12833.
 [8] A. Bartl, L. Dunsch, U. Kirbach, *Appl. Magn. Reson.* **1996**, *10*, im Druck.
 [9] K. Kikuchi, S. Suzuki, Y. Nakao, N. Nakahara, T. Wakabayashi, H. Shiromaru, K. Saito, I. Ikemoto, Y. Achiba, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 67–71.
 [10] K. Kikuchi, Y. Nakao, S. Suzuki, Y. Achiba, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9367–9368.
 [11] R. H. Michel, D. Fuchs, R. D. Beck, M. M. Kappes in *Physics and Chemistry of Fullerenes and Derivatives* (Hrsg.: H. Kuzmany, J. Fink, M. Mehring, S. Roth), World Scientific, Singapore **1995**, S. 89–104.
 [12] H. Shinohara, M. Kishida, T. Nakane, T. Kato, S. Bandow, X.-D. Wang, T. Hashizume, T. Sakurai, *Proc. Electrochem. Soc.* **1994**, *94–24*, 1361–1381.
 [13] K. Yamamoto, H. Funasaka, T. Takahashi, T. Akasaka, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 2008–2011.
 [14] R. E. Majors, *LC-GC*. **1995**, *8*, 276.
 [15] L. Dunsch, *Proc. Electrochem. Soc.* **1994**, *94–24*, 1068–1076.

Katalytische, enantioselektive Addition von Allylsilanen an Aldehyde: Bildung eines neuartigen reaktiven Ti^{IV} -Komplexes aus TiF_4 **

Donald R. Gauthier, Jr., und Erick M. Carreira *

Die stereoselektive Addition von Allylmethylreagentien an Aldehyde ist eine leistungsfähige und wichtige Reaktion zur Herstellung von Homoallylalkoholen. Sie wurde häufig zur Synthese stereochemisch komplexer Naturstoffe eingesetzt^[1, 2]. Vor kurzem wurde über katalytische Versionen dieses Prozesses mit Ti^{IV} -Komplexen und Allyl- oder Methallylzinnreagentien berichtet, wobei die Homoallylalkohole mit hohen Enantioselektivitäten und in guten Ausbeuten entstehen^[3]. Über Additionen mit preiswertem, nichttoxischem Allyltrimethylsilan zu geschützten Homoallylalkoholen [Gl. (a)] wurde nicht berichtet. Zur Entwicklung chiraler Komplexe, die als Katalysatoren bei Additionen an Aldehyde fungieren, haben wir aus TiF_4 hergestellte Ti^{IV} -Komplexe untersucht^[4–6]. Hier berichten wir über katalytische, enantioselektive Additionen von Allyltrimethylsilan an Aldehyde zu Homoallylalkoholen mit 60–94% ee in Ausbeuten von 69–93%. Der Erfolg dieser Reaktionen ist auf die einmalige Reaktivität eines in Acetonitril aus TiF_4 und (*R*)- oder (*S*)-1,1'-Bi-2-naphthol (BINOL) hergestellten Komplexes zurückzuführen.

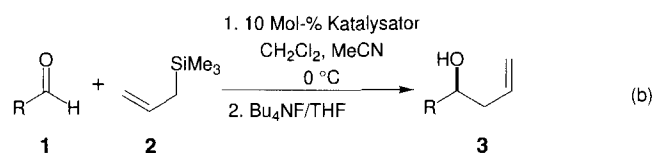


Allyltrialkylsilane sind bekanntermaßen bedeutend weniger reaktive Nucleophile als die entsprechenden Stannane: Die Addition von Allyltrimethylsilan an unterschiedliche Elektrophile verläuft im Vergleich zu der von Allyltributylzinn 10^3 – 10^4 mal langsamer^[7]. Allylsilane können in asymmetrische, katalytische Additionen an Aldehyde nicht eingesetzt werden, da es an hinreichend reaktiven Lewis-Säuren fehlt, die die Carbonylgruppe

des Aldehyds für solche Additionen aktivieren^[2, 7]. Deshalb sind die für Aldolkondensationen und für Additionen von Allyltrialkylzinn entwickelten chiralen Katalysatoren im Fall der Allyltrialkylsilane nicht geeignet. So lieferte die Addition von Allyltrimethylsilan an das reaktive Methylglyoxal in Gegenwart des chiralen Komplexes aus (*S*)-BINOL und TiBr_4 das Addukt in nur 40% Ausbeute und mit nur 30% ee^[8]. Wir haben entsprechend Reaktionen mit den Komplexen aus BINOL und $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_x\text{Cl}_{4-x}$ unter unterschiedlichen Reaktionsbedingungen ohne Erfolg untersucht.

Wir hofften, daß aus TiF_4 hergestellte Komplexe ausreichend reaktiv sein würden, die Addition von Allyltrimethylsilan an Aldehyde herbeizuführen. Diese Annahme beruhte auf der höheren Elektronegativität von Fluor (4 nach Pauling)^[9] im Vergleich zu der von Chlor (3) und der von Brom (2.8). Darüber hinaus war der Einsatz eines Komplexes mit einer starken Ti-F-Bindung ($D_0(\text{Ti-F}) = 140 \text{ kcal mol}^{-1}$)^[10] attraktiv: Die Entwicklung einer katalytischen Allylsilan-Addition an Aldehyde setzt voraus, daß Allyltrimethylsilan und die entstehenden Me_3SiO -Ether unter den Reaktionsbedingungen stabil sind. In dieser Hinsicht vermuteten wir, daß die starke Ti-F-Bindung eine Desilylierung des Produkts unter Bildung von Me_3SiF ($D_0(\text{Si-F}) = 135 \text{ kcal mol}^{-1}$) erschweren würde.

Polymeres TiF_4 ist ein preiswerter Feststoff, der in gängigen aprotischen organischen Lösungsmitteln (Et_2O , THF, CH_2Cl_2 , C_6H_6) unlöslich ist. Eine Lösung von TiF_4 in CH_3CN kann hingegen hergestellt werden und ist bei 23 °C über Wochen ohne merkliche Zersetzung stabil. Die Umsetzung von (*S*)-(-)-1,1'-Bi-2-naphthol (20 Mol-%) mit TiF_4 (10 Mol-%) in CH_3CN liefert eine tiefrote Lösung, aus der man nach dem Entfernen des Lösungsmittels einen rotbraunen Feststoff erhält. Setzt man diesen in CH_2Cl_2 mit Allyltrimethylsilan und einem Aldehyd bei 0 °C um, erhält man den entsprechenden Me_3Si -geschützten Homoallylalkohol^[11]. Durch Abspaltung der Silylschutzgruppen mit Bu_4NF in THF entstehen die Homoallylalkohole 3, die leicht analysiert werden konnten [Gl. (b), Tabelle 1]. Die Enan-

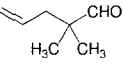
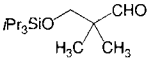

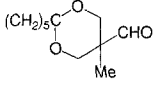


tiomerenreinheit der Produkte lag für die untersuchten Aldehyde bei 60–94% ee und die Ausbeuten bei 69–93%^[12]. Nach Umsetzung zum (*S*)-(-)- α -Methoxy- α -(trifluormethyl)phenyl-essigsäure(MTPA)-Ester konnte der Grad der asymmetrischen Induktion für jedes entschützte Addukt gaschromatographisch bestimmt werden^[13]. Die absolute Konfiguration der Produkte wurde durch Korrelation mit den bekannten enantiomerenreinen Homoallylalkoholen^[2] oder durch Vergleich mit authentischen Proben ermittelt, die nach bekannten Methoden synthetisiert wurden^[14, 15]. Für den hier beschriebenen katalytischen, enantioselektiven Prozeß sind α,α -disubstituierte Aldehyde ideale Substrate, sie geben die entsprechend substituierten Homoallylalkohole mit hohen Enantiomerenreinheiten (Nr. 1–4). Die β,β -Dimethyl-substituierte sekundäre Hydroxyfunktion ist ein gemeinsames Strukturmotiv vieler bioaktiver Naturstoffe wie etwa der Bryostatine^[16], der Elfamycine^[17], des Aplasmomycins^[18], des Boromycins^[19] und der Mycalamide^[20], weshalb die Addukte unter Nr. 1 und 2 nützliche Ausgangsverbindungen für die asymmetrische Synthese solcher stereochemisch komplexer Verbindungen sind.

[*] Prof. E. M. Carreira, Dr. D. R. Gauthier, Jr.
 Arnold and Mabel Beckman Laboratory for Chemical Synthesis
 California Institute of Technology
 Pasadena, CA 91125 (USA)
 Telefax: Int. + 818/564-9297
 E-mail: emc@starbase1.caltech.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der Packard Foundation, von der National Science Foundation (USA), von den National Institutes of Health (USA) sowie von den Firmen Upjohn, Pfizer, Merck und Eli Lilly gefördert.

Tabelle 1. Katalytische, enantioselektive Allyltrimethylsilan-Addition an Aldehyde [Gl (b)] [a].

| Nr. | Aldehyd | t [h] | Ausb. [%] | ee [%] |
|-----|---|-------|-----------|--------|
| 1 |  | 4 | 90 | 94 |
| 2 |  | 20 | 93 | 84 |
| 3 | $(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$ | 4 | 91 | 94 |
| 4 |  | 20 | 92 | 93 |
| 5 |  | 20 | 81 [b] | 74 |
| 6 | PhCHO | 4 | 85 | 80 |
| 7 | $\text{c-C}_6\text{H}_{11}\text{CHO}$ | 4 | 72 | 60 |
| 8 | $\text{PhCH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$ | 4 | 69 | 61 [c] |

[a] Der Enantiomerenüberschuß (ee) wurde nach Herstellung der (S)-(-)- α -Methoxy- α -(trifluormethyl)phenyllessigsäure(MTPA)-Ester und Vergleich mit einer authentischen Probe durch Gaschromatographie an einer J&W-Cyclodex-B-Säule bestimmt. [b] Bezogen auf 25% zurückgewonnenen Aldehyd. [c] Bestimmt durch HPLC-Analyse des freien Alkohols mit einer Chiracel-OD-Säule.

Wie wir festgestellt haben, ist es wichtig, die Reaktion in Gegenwart geringer Mengen an Acetonitril durchzuführen. So entsteht mit dem aus (S)-(-)-1,1'-Bi-2-naphthol und TiF_4 in CH_2Cl_2 hergestellte Katalysator das Addukt des Pivalaldehyds mit 75% ee in nur 10% Ausbeute. Wie bei Allylstannan- und Aldol-Additionen besteht auch bei dem hier beschriebenen Prozeß eine nichtlineare Beziehung zwischen der Enantiomerenreinheit des 1,1'-Bi-2-naphthols und der optischen Reinheit des gebildeten Homoallylalkohols. Wird die Allylierung mit (S)-(-)-BINOL (50% ee) und TiF_4 in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ durchgeführt, so erhält man das Addukt des Pivalaldehyds mit 82% ee.

Wie ^1H -NMR-spektroskopische Untersuchungen ergaben, entstehen bei der Umsetzung von Allyltrimethylsilan (2 Äquiv.) mit (S)-(-)-1,1'-Bi-2-naphthol (1 Äquiv.) und TiF_4 (1 Äquiv.) in CD_2Cl_2 in Gegenwart von 3% CH_3CN ($0^\circ\text{C} \rightarrow 23^\circ\text{C}$) Me_3SiF und Propen. Bei nachfolgender Zugabe des Allylsilans im Überschuß treten zusätzlich nur dessen Signale auf. Erst wenn ein Aldehyd zur Reaktionsmischung gegeben wird, werden weitere Signale beobachtet, die die Bildung des neuen Produktes anzeigen. Diese Befunde deuten darauf hin, daß das Allyltrimethylsilan zunächst als Base fungiert, die bei der Herstellung des Katalysators zwei Äquivalente HF verbraucht, wobei Propen und Me_3SiF entstehen. Da Signale einer Allyltitan-Spezies^[21] nicht auftreten, ist davon auszugehen, daß keine Transmetallierung stattfindet und der Komplex als Lewis-Säure fungiert.

Die hier beschriebene katalytische, enantioselektive Addition von Allyltrimethylsilan an Aldehyde ist somit eine Alternative zu Methoden mit Organozinnreagentien. Der Erfolg der Reaktion beruht auf der bemerkenswerten Reaktivität eines Fluorotitankomplexes, der in Acetonitril aus TiF_4 und (R)- oder (S)-1,1'-Bi-2-naphthol entsteht. Die Additionen mit Allyltrimethylsilan werden dadurch möglich, daß der aus TiF_4 gebildete Katalysator reaktiver ist als die bisher häufig eingesetzten Chloro-, Bromo- und Alkoxytitankomplexe. Diese Ergebnisse bieten

neue Möglichkeiten für den Entwurf und die Synthese wohldefinierter chiraler Fluorotitankomplexe als Katalysatoren in vielen anderen wichtigen stereoselektiven Prozessen.

Experimentelles

Zu einer Lösung von (S)-(-)-1,1'-Bi-2-naphthol (57 mg, 0.20 mmol) in MeCN (0.5 mL) wurde eine 0.5 M Lösung von TiF_4 in MeCN (0.20 mL, 0.10 mmol) gegeben, wobei eine tieferrote Lösung entstand, die 5 min gerührt wurde, bevor das Lösungsmittel bei vermindertem Druck (0.5 h, $\rightarrow 1$ torr) vollständig entfernt wurde. Der Rückstand wurde in CH_2Cl_2 suspendiert, die Lösung auf 0°C abgekühlt und tropfenweise mit Allyltrimethylsilan (0.24 mL, 1.5 mmol) versetzt. Nach 1.5 h Rühren bei 0°C wurde zur entstandenen rotorangefarbenen Lösung 2,2-Dimethyl-4-pentenal (0.14 mL, 1.0 mmol) gegeben. Die Reaktionsmischung wurde 4 h bei 0°C gerührt und dann mit 10 mL $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ (1/2) verdünnt. Die Mischung wurde durch Kieselgel filtriert und der Filterkuchen mit 50 mL $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ (1/2) gewaschen. Das Filtrat wurde im Vakuum zu einem Öl eingedunstet, das mit THF (2.0 mL) verdünnt wurde. Die entstandene Lösung wurde mit Bu_4NF (1.0 mL einer 0.1 M THF-Lösung) versetzt und 0.5 h bei 23°C gerührt; anschließend wurde Et_2O (50 mL) zugegeben und die Lösung mit 20 mL H_2O gewaschen. Der Etherextrakt wurde mit einer gesättigten wäßrigen Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und im Vakuum zu einem farblosen Öl eingedunstet. Die chromatographische Reinigung an Kieselgel mit $\text{Et}_2\text{O}/\text{Pentan}$ (1/10) gab 138 mg (90%) des Produkts.

Eingegangen am 1. Juli 1996 [Z 9272]

Stichworte: Allylierungen • Allylsilan • Asymmetrische Katalyse • Synthesemethoden • Titanverbindungen

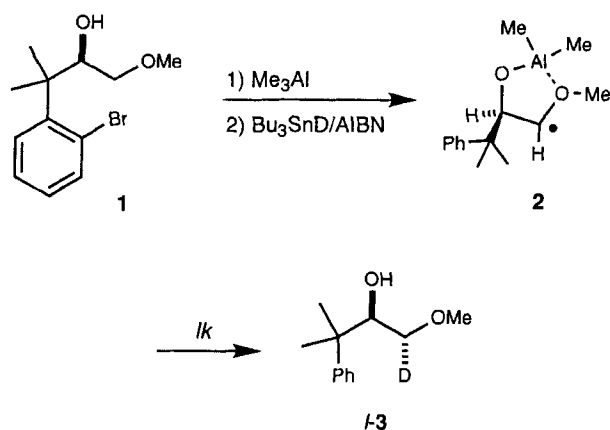
- [1] Allgemeine Übersichten: a) J. A. Marshall, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 31; b) Y. Yamamoto, N. Asao, *ibid.* **1993**, *93*, 2207; c) W. R. Roush in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, **1990**, S. 1–53; d) R. W. Hoffman, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 555; e) W. R. Roush in *Applications of Allylboronates in the Synthesis of Carbohydrates and Polyhydroxylated Natural Products* (Hrsg.: D. Horton, L. D. Hawkins, G. J. McGarvey), *ACS Symposium Series* **386**, American Chemical Society, Washington, DC, **1989**, S. 242–277.
- [2] a) A. Hafner, R. O. Duthaler, R. Marti, G. Rihs, P. Rothe-Streit, F. Schwarzenebach, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 2321; b) J. A. Marshall, Y. Tang, *Synlett* **1992**, 653; c) B. Schmidt, D. Sebach, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 99; d) W. R. Roush, L. K. Hoong, M. A. Palmer, J. C. Park, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4109; e) H. C. Brown, U. S. Racherla, *ibid.* **1991**, *56*, 401; f) K. Furuta, M. Mouri, H. Yamamoto, *Synlett* **1991**, 561; g) E. J. Corey, C.-M. Yu, S. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 5495; h) R. P. Short, S. Masamune, *ibid.* **1989**, *111*, 1892; i) M. T. Reetz, T. Zierke, *Chem. Ind.* **1988**, 663; j) R. W. Hoffman, T. Herold, *Chem. Ber.* **1981**, *114*, 375.
- [3] a) G. E. Keck, K. H. Tarbet, L. S. Geraci, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8467; b) A. L. Costa, M. G. Piazza, E. Tagliavini, C. Trombini, A. Umani-Ronchi, *ibid.* **1993**, *115*, 7001; c) G. E. Keck, D. Krishnamurthy, M. C. Grier, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6543; d) J. W. Faller, D. W. Sams, X. Liu, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1217.
- [4] Zur Öffnung von Epoxiden mit Fluorotitanisopropoxiden: A. A. Nikitenko, B. M. Arshava, I. E. Mikerin, Y. E. Raifeld, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 7087.
- [5] Exzellente, umfassende Übersichten über Ti^{IV} -Komplexe und ihren Einsatz bei Additionen an Aldehyde: a) R. O. Duthaler, A. Hafner, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 807; b) M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **1986**.
- [6] Als Teil sehr eleganter Arbeiten über Ti-Kohlenhydrat-Komplexe in der organischen Synthese haben Hafner und Duthaler berichtet, daß die Addition von $\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_3$ an Aldehyde durch $\text{CpTi}(\text{TADDOLat})$ katalysiert wird (TADDOL = $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -Tetraaryl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan-4,5-dimethanol): A. Hafner, R. O. Duthaler, *Abstr. Pap. Seventh IUPAC Symposium on Organometallic Chemistry Directed Towards Organic Synthesis (OMCOS-7)*, Kobe, Japan, S. 22.
- [7] H. Mayr, M. Patz, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 938.
- [8] S. Aoki, K. Mikami, M. Terada, T. Nakai, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 1783.
- [9] L. Pauling, *The Nature of the Chemical Bond*, 3. Aufl., Cornell University Press, Ithaca, **1960**, S. 93.
- [10] Zum Vergleich: $D_0(\text{Ti-Cl})(\text{TiCl}_4) = 103 \text{ kcal mol}^{-1}$, $D_0(\text{Ti-Br})(\text{TiBr}_4) = 88 \text{ kcal mol}^{-1}$; J. E. Huheey, *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 3. Aufl., Harper and Row, New York, **1983**, S. 845.
- [11] Die silylgeschützten Addukte sind in allen Additionen die Hauptprodukte. Daneben wurden die freien Alkohole in 5–10% Ausbeute isoliert. Die ee-Werte der erhaltenen Alkohole stimmten bei jedem der untersuchten Aldehyde mit denen der silylgeschützten Addukte überein.
- [12] Auch mit einer Mischung aus (S)-(-)-1,1'-Bi-2-naphthol und TiF_4 in $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (3/97) waren die Additionen erfolgreich, wobei von Vorteil ist, daß nicht eine größere Menge an Acetonitril entfernt werden muß.

- [13] J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 2543.
 [14] H. C. Brown, P. K. Jadhav, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2092.
 [15] W. R. Roush, L. Banfi, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3979.
 [16] G. R. Pettit, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 2271.
 [17] H. Maehr, M. Leach, L. Yarmchuk, M. Mitrouic, *J. Antibiot.* **1979**, *32*, 361.
 [18] T. Okazaki, T. Kitahara, Y. Okami, *J. Antibiot.* **1975**, *28*, 176.
 [19] R. Hutter, W. Keller-Schierlein, F. Knusel, V. Prelog, G. C. Rodgers, P. Suter, G. Vogel, W. Voser, H. Zahner, *Helv. Chim. Acta* **1967**, *50*, 1533.
 [20] N. B. Perry, J. W. Blunt, M. H. Munro, L. K. Pannell, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 4850.
 [21] Zu einer umfassenden Diskussion der Struktur und spektroskopischen Eigenschaften eines wohldefinierten chiralen Allyltitanokomplexes siehe: R. O. Duthaler, A. Hafner, M. Riediker in *Organic Synthesis via Organometallics*, (Hrsg.: K. H. Dötz, R. W. Hoffman), Vieweg, Braunschweig, **1991**, S. 285.

Stereoselektivität in Reaktionen von 1,2-Dioxy-substituierten Radikalen unter Chelatkontrolle: ein unerwartetes Resultat**

Michèle Gerster, Kurt Schenk und Philippe Renaud*

Kürzlich haben wir gezeigt, daß 2-Alkyl-1,2-dioxy-substituierte Radikale mit guten Diastereoselektivitäten unter Chelatkontrolle reagieren können^[1]. So ergab die Behandlung des einfach geschützten Diols **1** mit Trimethylaluminium^[2], gefolgt von der Umsetzung mit Bu₃SnD/AIBN (= Azobisisobutyronitril) das *like*-Produkt **l-3**. Vermutlich bildet das radikalische

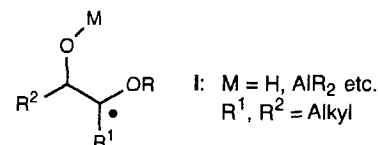


Intermediat, das durch 1,5-Verschiebung generiert wird, ein Chelat (**2**) und reagiert mit Bu₃SnD an der sterisch weniger gehinderten Seite, also *anti* zur vicinalen PhMe₂C-Gruppe. Dies war das erste Beispiel in der Radikalchemie für das Cram-Chelatmodell^[3-5].

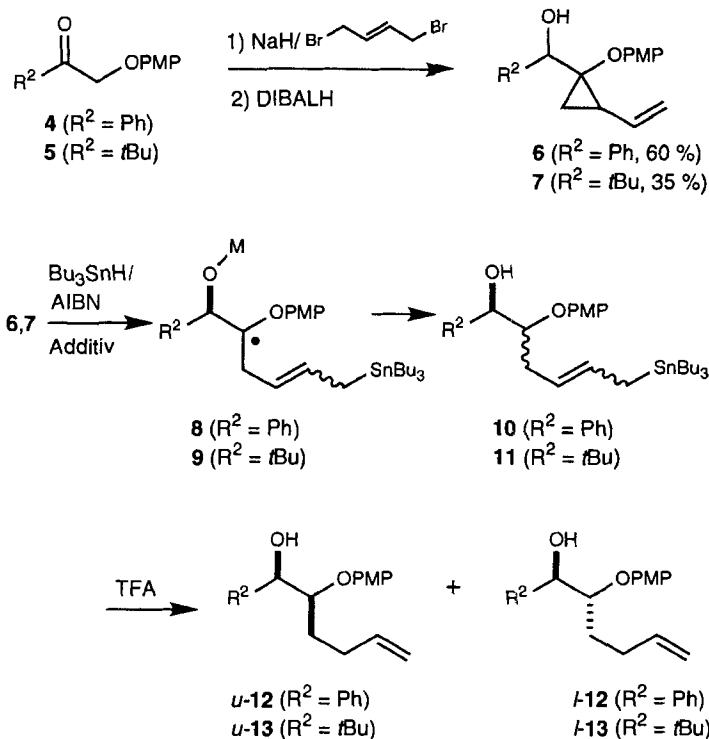
[*] Prof. P. Renaud, M. Gerster
 Université de Fribourg, Institut de Chimie Organique
 Pérolles, CH-1700 Fribourg (Schweiz)
 Telefax: Int. + 37/299739
 E-mail: philippe.renaud@unifr.ch
 Dr. K. Schenk
 Université de Lausanne, Institut de Cristallographie
 BSP, CH-1015 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Projekt CHiral2, Nr. 2027-44/234.95) und vom Stipendienfonds der Chemischen Industrie Basel (M. G.) unterstützt. Wir danken der Firma Ciba-Geigy (Marly, Schweiz) für die Durchführung der Mikroanalysen.

Wir berichten nun, daß sich 1-Alkoxy-1,2-dialkyl-2-hydroxy-substituierte Radikale vom Typ **I** unter Chelatkontrolle anders verhalten, d. h. daß Produkte mit entgegengesetzter Konfiguration entstehen. Dies ist einer der wenigen Fälle, in denen das ursprünglich für ionische Reaktionen (hier nucleophile Additionen) entwickelte Modell nicht auf die analogen Radikalreaktionen angewendet werden kann. Unsere Befunde belegen die Wichtigkeit der Pyramidalisierung des Radikalzentrums im Grund- und Übergangszustand.



Die Radikale vom Typ **I** wurden aus Vinylcyclopropanen generiert, indem die sehr effiziente Ringöffnungsreaktion von Cyclopropylmethylradikalen^[6] genutzt wurde. Die Vorläuferverbindungen **6** und **7** wurden aus den (*p*-Methoxyphenoxy-(PMPO))methylketonen **4** bzw. **5** durch eine Eintopf-Dop-



pelalkylierung^[7], gefolgt von einer Reduktion mit DIBALH (= Diisobutylaluminiumhydrid) hergestellt. Bestrahlung des Vinylcyclopropan **6** mit einer Sonnenlichtlampe in Gegenwart von Bu₃SnH/AIBN in Dichlormethan ergab das acyclische, einfach geschützte Diol **10** via das intermediäre Radikal **8** als ein *u/l*-Diastereomergemisch im Verhältnis 1.5:1 (Tabelle 1, Eintrag 1). Das Diastereomerenverhältnis wurde nach der Eliminierung der *E/Z*-Isomerie durch Protodestannylierung von **10** zu **12** mit Trifluoressigsäure (TFA) bestimmt. Überraschenderweise hat die Zugabe von 1.1 Äquivalenten Me₃Al keinen Einfluß auf die Stereoselektivität (Eintrag 2). Aufgrund unserer früheren Ergebnisse^[1] waren wir trotzdem überzeugt, daß das radikalische Zwischenprodukt das Metallatom, wie in **8.1** gezeigt (siehe später), chelatisiert. Verwendung des sterisch anspruchsvollen MAD (Methylaluminium-bis(2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenoxyl)) als Additiv ergab nach dem Behandeln mit TFA leicht bevorzugt *l*-**12** (Eintrag 3).