

- [7] a) T. M. Krygowski, M. Cyrański, *Tetrahedron* **1996**, 52, 1713–1722; b) *ibid.* **1996**, 52, 10255–10264.
- [8] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1947**, 69, 542–553.
- [9] In der Cambridge Structural Database bezieht sich AS auf die Genauigkeit der Kristallstrukturanalyse. „AS=1, 2“ heißt, daß die geschätzte Standardabweichung der Bindungslängen 0.01 Å nicht überschreitet.
- [10] Siehe z. B.: J. D. Dunitz, *X-Ray Analysis and the Structure of Organic Molecules*, Cornell University Press, Ithaca, **1979**.
- [11] a) T. M. Krygowski, R. Anulewicz, J. Kruszewski, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1983**, 39, 732–739; b) T. M. Krygowski, R. Anulewicz, M. Wisiorowski, *Pol. J. Chem.* **1995**, 69, 1579–1584. Im HOSE-Modell kann die Gewichtung der kanonischen Strukturen direkt aus den Bindungslängen des Moleküls mit π -Elektronen oder eines Fragments davon abgeschätzt werden.
- [12] Siehe: M. Boronat, E. Ortí, P. M. Viruela, F. Tomás *J. Mol. Struct. Theochem* **1997**, 390, 149–156.
- [13] Gaussian 94: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Pittsburgh, PA, **1995**.
- [14] Zu weiteren Rechnungen an Phosphyrinsystemen siehe: a) D. Lamoen, M. Parrinello, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, 248, 309–315, zit. Lit.; b) P. M. Kozlowski, A. A. Jarzecki, P. Pulay, *J. Phys. Chem* **1996**, 100, 7007–7013, zit. Lit.

Design und Anwendung eines von Campher abgeleiteten Methylketon-Enolats für hoch stereoselektive „Acetat“-Aldolreaktionen**

Claudio Palomo,* Alberto González Jesús M. García, Cristina Landa, Mikel Oiarbide, Santiago Rodríguez und Anthony Linden

In den beiden letzten Jahrzehnten wurden beträchtliche Anstrengungen unternommen, um die Konfiguration neu entstehender stereogener Kohlenstoffzentren in Aldolreaktionen zu kontrollieren.^[1] Besondere Aufmerksamkeit wurde dabei der Verwendung chiraler Enolate aus Carbonsäurede-

[*] Prof. Dr. C. Palomo, Dr. M. Oiarbide

Departamento de Química Orgánica, Universidad del País Vasco
Facultad de Química
Apdo 1072, E-20080 San Sebastián (Spanien)
Telefax: Int. +43/212236
E-mail: qoboigaj@sc.ehu.es

Dr. A. González, Dr. J. M. García, C. Landa
Departamento de Química, Universidad Pública de Navarra
Campus de Arrosadía, E-31006 Pamplona (Spanien)

Dr. A. Linden^[+]
Organisch-chemisches Institut der Universität
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)

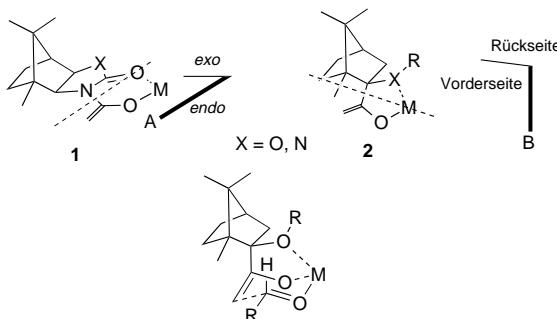
Dr. S. Rodríguez
Departamento de Química Inorgánica y Orgánica
Universidad Jaume I
E-12080 Castellón (Spanien)

[+] Kristallstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde von der Regierung von Navarra (Projekt O.F. 68/1995) und von der baskischen Regierung (Projekt PI 95/93) gefördert. Wir danken der Regierung von Navarra und dem Ministerio de Educación y Cultura für ein Stipendium an C. L.

rivaten zuteil,^[2] da sich in diesen Fällen das Auxiliar am Ende der Reaktion leicht wieder abtrennen läßt. Die resultierenden β -Hydroxycarbonyl- oder 1,3-Dihydroxyverbindungen sind Substrukturen in vielen Naturstoffen.^[3] Eine konzeptionell andere, aber in der Praxis gleichwertige Strategie zum Aufbau derartiger Strukturelemente ist die Verwendung von Enolaten aus chiralen α -Hydroxyketonen.^[4] Dabei lassen sich die gewünschten β -Hydroxycarbonylverbindungen aus den Aldolprodukten durch oxidative Spaltung der α -Ketoleinheit herstellen.^[5] Wesentliche Nachteile dieser Vorgehensweise sind die Abspaltung der kovalent gebundenen chiralen Hilfsgruppe im letzten Reaktionsschritt und die unbefriedigenden Stereoselektivitäten, die man allgemein mit α -unsubstituierten Enolaten erhält.^[6] Gerade hinsichtlich dieser zweiten Limitierung sind in den letzten Jahren durch Acetat-Aldolreaktionen unter Einsatz von chiralen Liganden an Metall-Enolaten oder von externen chiralen Katalysatoren^[7] große Fortschritte erzielt worden. Dennoch sind die Probleme, die bei der Verwendung von Enolaten aus chiralen Acetaten auftreten, nur unzureichend gelöst,^[8] und bis auf eine Ausnahme^[4j] ist besonders die Stereoselektivität in Aldolreaktionen mit Methylketon-Enolaten sehr niedrig.^[4b, g-i]

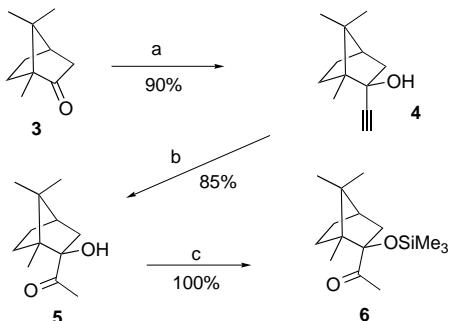
Wir haben kürzlich über die Reaktion von *N*-Acetylimid-Enolaten **1** (Schema 1) mit Aldehyden berichtet,^[9] die in mäßiger Diastereoselektivität zu den entsprechenden Ad-



Schema 1. Design des neuen chiralen Methylketon-Enolats **2** durch Verschieben der Acyleinheit von **1** in größere Nähe zum Camphergrundgerüst. Dargestellt ist auch der Übergangszustand, der bei Aldolreaktionen mit **2** durchlaufen wird.

dukten führt. Unsere Bemühungen, das Stereodifferenzierungsvermögen des Camphergrundgerüsts wirkungsvoller zu nutzen, führte zum Design des vom Campher abgeleiteten Enolats **2**. Die Entwicklung von **2** wurde von zwei Hauptzielsetzungen geleitet: a) die Einflugschneise des elektrophilen Aldehyds sollte mehr in die Nähe des Camphergerüsts verlagert werden, und b) es sollte eine Seitenselektivität zwischen der Hinterseite und der sterisch anspruchsvoller Vorderseite des Camphergerüsts herbeigeführt werden. Diese Seiten sind in Schema 1 als Halbräume dargestellt, welche durch die Ebene B definiert werden;^[10] diese Darstellung unterscheidet sich von der üblicheren *endo/exo*-Bezeichnung der gegenüberliegenden Seiten von Ebene A.^[11] Geht man also davon aus, daß ein chelatisierendes Metallion wie Lithium eine Dreipunkt-Koordination eingeht, kann man wegen des sechsgliedrigen Zimmerman-Traxler-Übergangszustands^[12]

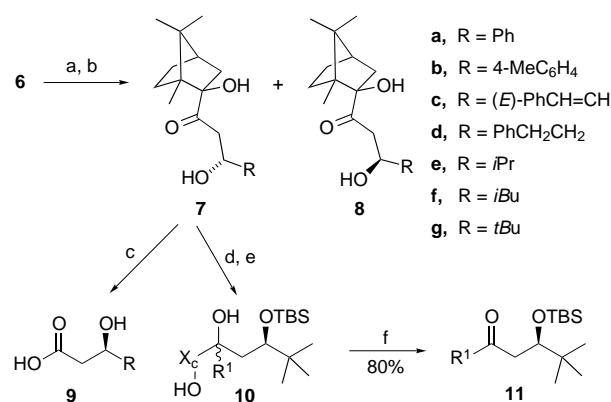
eine hohe Diastereoselektivität erwarten. Ein guter Kandidat, um die aufgestellten Hypothesen zu überprüfen, ist das kristalline Methylketon **5**^[13] (Schema 2), das durch Addition von Lithiumacetylid an kommerziell erhältlichen (1*R*)-(+)-Campher **3** nach der Methode von Midland^[14] hergestellt wurde. Das Addukt fiel im *endo*:*exo*-Verhältnis von 97:3 an,



Schema 2. Synthese der chiralen Methylketone **5** und **6**: a) $\text{HC}\equiv\text{CLi}$, THF, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ (*endo*:*exo* = 97:3); b) HgO , H_2SO_4 , Me_2CO , Rückfluß; c) TMSO , $\text{F}_3\text{CSO}_2\text{OH}$ kat., RT.

und **4** wurde nach säulenchromatographischer Reinigung in 90 % Ausbeute isoliert. Die Hydratisierung der Dreifachbindung führte zu **5** in 85 % Ausbeute nach Umkristallisieren aus Hexan^[15] (Schmp. 94–95 °C, $[\alpha]_D^{25} = -65.6$ ($c = 1.0$ in CH_2Cl_2)).

In Übereinstimmung mit unseren Erwartungen wurden die Aldolprodukte aus der Umsetzung ausgewählter Aldehyde mit dem Lithium-Enolat **6**, das aus **5** durch Silylierung mit *N*-Trimethylsilyl-2-oxazolidinon (TMSO)^[16] und anschließende Reaktion mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) hergestellt wurde, tatsächlich mit bemerkenswert hoher Diastereoselektivität gebildet (Schema 3). Auch nach der Desilylierung zu



Schema 3. Diastereoselektive Synthese α -unsubstituierter β -Hydroxycarbonsäuren und -ketone: a) LDA (1.2 Äquiv.), THF, -78°C , 0.5 h, dann RCHO , 3–7 h; b) 1M HCl in MeOH oder Bu_4NF (2 Äquiv.) in THF, RT, 5 min; c) NaIO_4 , $\text{MeOH}/\text{H}_2\text{O}$ (2/1), RT oder Rückfluß, 12–48 h; d) TBS-Cl, Imidazol, DMF, RT, 3 d, 86%; e) R^1MgBr , CeCl_3 , THF oder Et_2O , 0 °C, 2 h; f) $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ (2 Äquiv.), C_6H_6 , 5 °C, 2 h.

den Addukten **7**/**8** blieb das Diastereomerenverhältnis unverändert bei etwa 95:5 (Tabelle 1). Für die stereochemische Zuordnung der Hauptprodukte **7** aus den Umsetzungen von **6** mit Benzaldehyd, Isobutyraldehyd und Pivaldehyd wurde

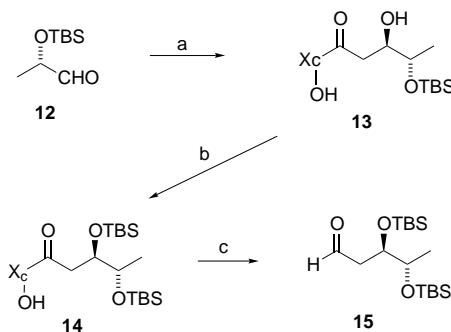
Tabelle 1. Aldolreaktion des Lithium-Enolats von **6** mit ausgewählten Aldehyden.^[a]

Aldehyd	<i>t</i> [h]	7 : 8 ^[b]	Ausb. (7) [%] ^[c]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	6	96:4	80
$4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$	7	96:4	67
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHCHO}$	6	92:8	80
$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CHO}$	2	95:5	81
<i>i</i> - $\text{C}_3\text{H}_7\text{CHO}$	3	97:3	67
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CHO}$	6	96:4	75
$(\text{CH}_3)_3\text{CCHO}$	6	>98:2	70

[a] Die Reaktionen wurden bei -78°C im 0.5-mmol-Maßstab durch Zugabe einer auf -78°C vorgekühlten Lösung des Aldehyds in THF zum Lithium-Enolat von **6** in THF bei -78°C durchgeführt. [b] Die Produktverhältnisse wurden sowohl ^{13}C -NMR-spektroskopisch (Fläche der CHOH -Signale beider Diastereomere bei $\delta = 65$ –75) als auch durch HPLC-Analyse des Reaktionsgemisches bestimmt. Das Diastereomer **8** hatte bei allen HPLC-Messungen die kürzere Retentionszeit. [c] Ausbeute an **7** nach Reinigung durch Säulenchromatographie und Trennung der Diastereomere durch HPLC mit Merck-LiChrosorb-Säulen Si 60 (7 μm) und Elutionsgemischen aus Ethylacetat und Hexan.

zunächst die Acyloineinheit^[5] unter Bildung der entsprechenden Carbonsäuren **9** und gleichzeitiger Rückgewinnung des Camphers (85–90 %) abgespalten; die gemessenen Drehwerte der so erhaltenen β -Hydroxysäuren wurden mit Literaturwerten^[17] verglichen. Darüber hinaus sichert eine an einem Einkristall des Aldoladdukts **7g** durchgeführte Kristallstrukturanalyse die Konfiguration der Addukte. Aus den Daten in Tabelle 1 wird deutlich, daß die Diastereoselektivität der Reaktion unabhängig von der Art des verwendeten Aldehyds ist und sowohl für aromatische und α,β -ungesättigte als auch für lineare und verzweigte aliphatische Aldehyde ähnlich hoch ist. Die exzellenten Diastereoselektivitäten bei diesen Umsetzungen sind von besonderem Interesse, da die Addition einer Carbonylkomponente mit nachfolgender Diolspaltung die Grundlage für eine enantioselektive Synthese von α -unsubstituierten β -Hydroxyketonen legt. Mit Organocer-Reagentien^[18] konnten z.B. die Carbinole **10** ($\text{R}^1 = \text{Me}$, 85%; $\text{R}^1 = \text{Ph}$, 90%; $\text{R}^1 = \text{Allyl}$, 80%)^[19] hergestellt werden, deren Umsetzung mit Bleitetraacetat in Benzol die α -unsubstituierten β -Silyloxyketone **11** in guten Gesamtausbeuten und nahezu optisch rein liefert.

Ein weiteres Beispiel, das die Effizienz des hier vorgestellten Systems unterstreicht, ist die Reaktion des Dianions von **5** mit dem α -Oxyaldehyd **12** (Schema 4), einem chiralen



Schema 4. a) **5**, LDA (2.4 Äquiv.), LiCl (6 Äquiv.), THF, -78°C , 4 h, 75%; b) TBS-Cl, Imidazol, DMF, RT, 14 h, 90%; c) $\text{BH}_3 \cdot \text{THF}$, THF, 0 °C, 7 h, dann $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ (2 Äquiv.), C_6H_6 , 5 °C, 2 h, 70%.

Aldehyd, der bei der Umsetzung mit Enolaten aus Methylacetat oder α -Silyloxymethylketon fast keine Diastereoselektivität zeigt.^[4b, 5b] Die Reaktion von **12** mit dem Dianion von **5** in Gegenwart von LiCl führte zu einem Gemisch diastereomerer Aldoladdukte im Verhältnis 93:7, aus dem das Hauptisomer **13** nach säulenchromatographischer Reinigung in 75 % Ausbeute erhalten wurde. Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von **13** bestätigte die dem Addukt zugeordnete absolute Konfiguration.^[20] Die Reduktion der Ketogruppe der *tert*-Butyldimethylsilyl(TBS)-geschützten Verbindung **14** mit Diboran und die oxidative Aufarbeitung lieferten neben der Ausgangsverbindung Campher den α -unsubstituierten β -Silyloxyaldehyd **15** in 70 % Ausbeute.

Die Umsetzung mit dem entwickelten α -Hydroxymethylketon-Enolat hilft, eine hinsichtlich des Verhaltens von α -unsubstituierten Enolaten in diastereoselektiven Aldolreaktionen bestehende Lücke zu füllen. Darüber hinaus gestattet diese Methode erstmals, die Quelle der chiralen Information zurückzugewinnen.

Eingegangen am 16. Juni 1997 [Z10552]

Stichwörter: Acetylen · Aldolreaktionen · Asymmetrische Synthesen · Campher · Methylketone

- [1] Übersichten zu asymmetrischen Aldolreaktionen: a) D. A. Evans, J. V. Nelson, T. R. Taber, *Top. Stereochem.* **1982**, *13*, 1; b) S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 1; c) *Comprehensive Organic Chemistry*, Vol. 2 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, **1991**; d) C. H. Heathcock in Lit.^[1c], S. 133; e) M. Kim, S. F. Williams, S. Masamune in Lit.^[1c], S. 239; f) I. Paterson in Lit.^[1c], S. 301; g) A. S. Franklin, I. Paterson, *Contemp. Org. Synth.* **1994**, *1*, 317; h) M. Braun in *Stereoselective Synthesis (Houben-Weyl)*, Vol. E21/3 (Hrsg.: G. Helmchen, R. W. Hoffmann, J. Mulzer, E. Schaumann), Thieme, Stuttgart, **1996**, S. 1603.
- [2] Für umfassende Zusammenstellungen chiraler Auxiliare siehe: a) A.-ur Rahman, Z. Shah, *Stereoselective Synthesis in Organic Chemistry*, Springer, Berlin, **1993**; b) J. Seydel-Penne, *Chiral Auxiliaries and Ligands in Asymmetric Synthesis*, Wiley, New York, **1995**; c) D. J. Ager, I. Prakash, D. R. Schaad, *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 835.
- [3] S. Hanessian, *Total Synthesis of Natural Products: The Chiron Approach*, Pergamon, Oxford, **1983**.
- [4] a) C. H. Heathcock; M. C. Pirrung, C. T. Buse, J. P. Hagen, S. D. Young, J. E. Sohn, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7077; b) C. H. Heathcock, M. C. Pirrung, J. Lampe, C. T. Buse, S. D. Young, *J. Org. Chem.* **1981**, *46*, 2290; c) N. A. Van Draanen, S. Arseniyadis, M. T. Crimmins, C. H. Heathcock, *ibid.* **1991**, *56*, 2499; d) S. Masamune, SK. A. Ali, D. L. Snitman, D. S. Garvey, *Angew. Chem.* **1980**, *92*, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1980**, *19*, 557; e) S. Masamune, W. Choy, F. A. L. Kerdesky, B. Imperiale, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1566; f) C. Siegel, E. R. Thornton, *ibid.* **1989**, *111*, 5722; g) B. M. Trost, H. Urabe, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 3982; h) C. H. Heathcock, C. T. White, J. J. Morrison, D. VanDerveer, *ibid.* **1981**, *46*, 1296; i) D. A. Evans, J. V. Nelson, E. Vogel, T. R. Taber, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 3099; j) B. R. Lagu, H. M. Crane, D. C. Liotta, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 4191; k) S. Figueras, R. Martín, P. Romea, F. Urpí, J. Vilarrasa, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1637.
- [5] a) C. H. Heathcock, C. T. Buse, W. A. Kleschick, M. C. Pirrung, J. E. Sohn, J. Lampe, *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 1066; b) C. H. Heathcock, S. D. Young, J. P. Hagen, M. C. Pirrung, C. T. White, D. Vanderveer, *ibid.* **1980**, *45*, 3846.
- [6] Detaillierte Informationen zu diesem Thema finden sich in: a) M. Braun, *Angew. Chem.* **1987**, *99*, 24; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, *26*, 24; b) M. Braun in *Advances in Carbanion Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: V. Snieckus), Jai, London, **1992**, S. 177.
- [7] Für Aldolreaktionen achiraler Methylketone mit achiralen Aldehyden unter Verwendung von chiralen Borreagentien siehe: a) I. Paterson, J. M. Goodman, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 997; b) P. V. Ramachandran, W. Xu, H. C. Brown, *ibid.* **1996**, *37*, 4911; c) A. Bernardi, C. Gennari, J. M. Goodman, I. Paterson, *Tetrahedron: Asymmetry* **1995**, *6*, 2613; unter Verwendung von chiralen Titanreagentien: d) R. O. Duthaler, P. Herold; W. Lottenbach, K. Oertle, M. Riediker, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 495; unter Verwendung von chiralen Palladium(II)-Reagentien: e) M. Sodeoka, R. Tokunoh, F. Miyazaki, E. Hagiwara, M. Shibasaki, *Synlett* **1997**, 463; unter Verwendung externer chiraler Katalysatoren: f) K. J. Hale, S. Manaviaz in *Advanced Asymmetric Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: G.-R. Stephenson), Chapman and Hall, London, **1996**, S. 27; g) T. Mukaiyama, *Aldrichimica Acta* **1996**, *29*, 59.
- [8] Neuere Beispiele ausgehend von chiralen Acetatimid-Enolaten: a) K. Otsuka, T. Ishizuka, K. Kimura, T. Kunieda, *Chem. Pharm. Bull.* **1994**, *42*, 748; b) T.-H. Yan, A.-W. Hung, H.-C. Lee, C. S. Chang, W.-H. Liu, *J. Org. Chem.* **1995**, *60*, 3301; c) T. H. Yan, A.-W. Hung, H.-C. Lee, C. S. Chang, *ibid.* **1994**, *59*, 8187; ausgehend von chiralen *N*-Acetysultam-Enolaten: d) W. O. Oppolzer, C. Starkemann, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2139; ausgehend von Fischer-Carben-Enolaten: e) T. S. Powers, Y. Shi, K. J. Wilson, W. D. Wolff, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 6882.
- [9] a) C. Palomo, M. Oiarbide, A. Gonzalez, J. M. García, F. Berree, A. Linden, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6931; b) C. Palomo, F. Berree, A. Linden, J. M. Villalgordo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1961.
- [10] Bereits früher wurden unter anderen Gesichtspunkten auf Campher basierende Ester-Acetat-Aldolreaktionen durchgeführt: G. Helmchen, U. Leikauf, I. Taufer-Knöpfel, *Angew. Chem.* **1985**, *97*, 874; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 874.
- [11] Übersicht zu vom Campher abgeleiteten chiralen Helfsstoffen: W. Oppolzer, *Tetrahedron* **1987**, *43*, 1969.
- [12] H. E. Zimmerman, M. D. Traxler, *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79*, 1920.
- [13] M. Kagawa, *Chem. Pharm. Bull.* **1959**, *7*, 306.
- [14] a) M. M. Midland, *J. Org. Chem.* **1975**, *40*, 2250; b) M. M. Midland, J. I. McLoughlin, R. T. Werley, Jr., *Org. Synth. Coll.* **1993**, *8*, 391.
- [15] Das Reaktionsprodukt der Addition von Lithiumacetylid an (1R)-(+)-Campher wurde bereits als *endo*-Addukt charakterisiert: a) M.-L. Capmau, W. Chodkiewicz, P. Cadiot, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, 3233. Andere Autoren hingegen schlagen die Bildung des *exo*-Addukts vor: b) C. D. Johnson, S. Lane, P. N. Edwards, P. J. Taylor, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 5130; c) P. Bovonsombat, E. McNelis, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 4277. In eigenen Experimenten lieferte das Verfahren von Midland^[14] reproduzierbare Ergebnisse. Produkt **5** kann auch durch direkte Hydrierung des *endo:exo*-Rohgemisches von **4** und anschließendes einmaliges Umkristallisieren aus Hexan erhalten werden (90 %).^[20]
- [16] J. M. Aizpurua, C. Palomo, A. L. Palomo, *Can. J. Chem.* **1984**, *62*, 336.
- [17] Gemessene $[\alpha]_D^{25}$ -Werte **9a**: +15.5 ($c = 0.9$ in EtOH) (+17.9 ($c = 2.3$ in EtOH 95 %)^[10]); **9e**: +41.7 ($c = 1.0$ in CHCl_3) (+40.5 ($c = 0.6$ in CHCl_3)^[10]); **9g**: +53.0 ($c = 1.0$ in CHCl_3) (+53.2 ($c = 1.0$ in CHCl_3))^[7d].
- [18] T. Imamoto, N. Takiyama, K. Nakamura, T. Hatajima, Y. Kamiya, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 4392.
- [19] Versuche, die Carbonylgruppe des Aldolproduktes mit Lithium- oder Grignard-Reagentien zur Reaktion zu bringen, führten zu unbefriedigenden Ergebnissen.
- [20] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen **5**, **7g** und **13** wurden als „supplementary publication no. CCDC-100315“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).