

Stereoselektive Synthesen von Alkoholen, II <sup>1)</sup>

## Stereochemie der [2,3]sigmatropen Umlagerung 3-substituierter 2-Alkenylsulfoxide

Siegfried Goldmann, Reinhard W. Hoffmann \*, Norbert Maak und  
Karl-Josef Geuke

Fachbereich Chemie der Universität Marburg,  
Lahnberge, D-3550 Marburg an der Lahn

Eingegangen am 25. Mai 1979

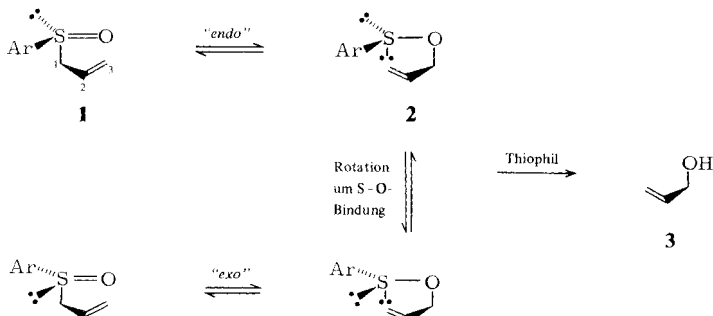
Bei der Umlagerung von 3-*E*-substituierten Allylsulfoxiden **5** weisen die so erhaltenen Allylalkohole **19** und **30** nur geringe Enantiomerenreinheit auf. Das 3-*Z*-substituierte Allylsulfoxid **7b** lagert dagegen einheitlich über den *endo*-Übergangszustand **26** um.

Stereoselective Synthesis of Alcohols, II <sup>1)</sup>

## Stereochemistry of the [2,3]Sigmatropic Rearrangement of 3-Substituted 2-Alkenyl Sulfoxides

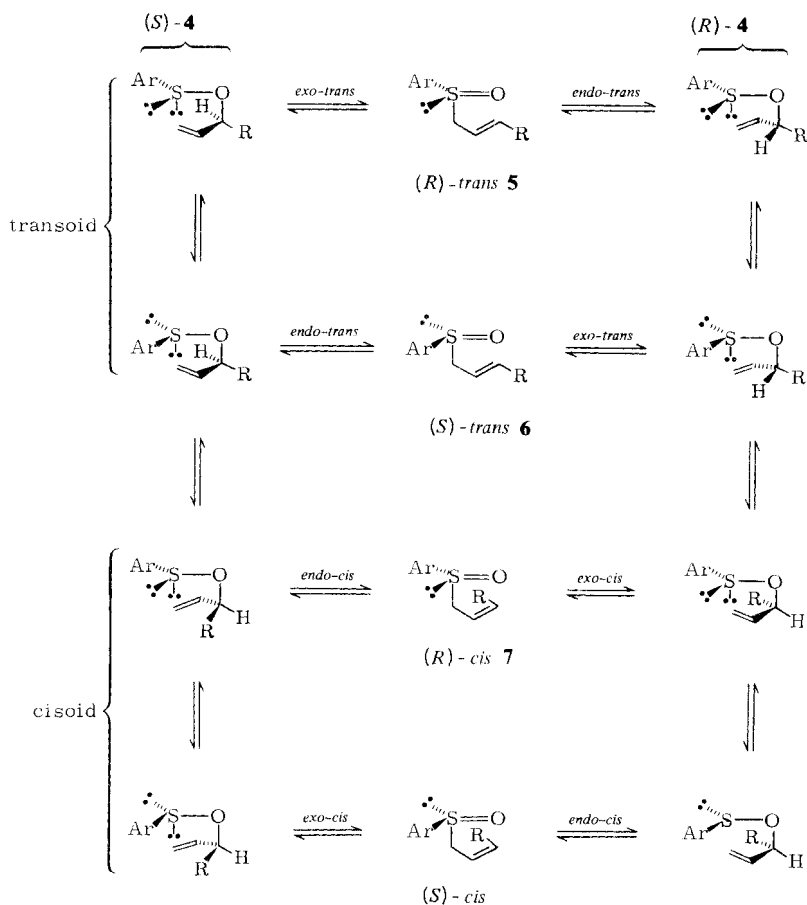
Rearrangement of the 3-*E*-substituted allyl sulfoxides **5** to the allyl alcohols **19** and **30** proceeds with low enantiomeric selectivity. In contrast, the 3-*Z*-substituted allyl sulfoxide **7b** rearranged uniformly *via* the *endo*-transition state **26**.

Mislow erkannte die [2,3]sigmatrope Allylsulfoxid-Sulfensäure-allylester-Umlagerung **1** → **2** als Ursache der thermischen Racemisierung von Allyl-aryl-sulfoxiden <sup>2)</sup>. Dazu muß die Umlagerung über beide der diastereomeren Übergangszustände „*exo*“ und „*endo*“ ablaufen, die sich hinsichtlich der konformativen Anordnung eines Substituenten (hier des Arylrestes) am 2-atomigen Teilstück der [2,3]sigmatropen Umlagerung unterscheiden <sup>3)</sup>.



Durch zugesetzte Thiophile lassen sich die Sulfensäureester aus dem Gleichgewicht heraus zu Allylalkoholen **3** spalten<sup>4)</sup>. Dies gelingt so effektiv, daß die Umwandlung **1** → **2** irreversibel wird<sup>4,5)</sup>. Damit bietet sich die Möglichkeit einer Chiralitätsübertragung vom Schwefel in **1** auf ein prochirales C-Atom C-3 in **3**, deren Ausmaß vom Verhältnis der Reaktionswege über den „endo“- und „exo“-Übergangszustand abhängt.

Über den Einfluß eines 1-ständigen Substituenten in **1** auf das *exo-endo*-Verhältnis<sup>6)</sup> der Reaktionswege finden sich bereits Informationen in der Literatur: In der Regel läuft die Umlagerung so ab, daß die neue Doppelbindung in **3** *E*-konfiguriert anfällt<sup>7)</sup>, unabhängig von welchem Diastereomeren der 1-substituierten Sulfoxide **1** man



Ar = *p*-Tolyl

	R
<b>a</b>	CH <sub>3</sub>
<b>b</b>	<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>11</sub>
<b>c</b>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>
<b>d</b>	<i>t</i> -Bu

ausgeht<sup>8)</sup>. Dies bedeutet, daß das eine Diastereomere über den *exo*-, das andere über den *endo*-Übergangszustand reagiert, so daß die Chiralitätsübertragung von C-1 auf C-3 über eine Chiralitätsübertragung vom Schwefel auf C-3 dominiert.

Über den Einfluß eines 2-ständigen Substituenten auf die Stereochemie der Umlagerung von **1** soll in der nachstehenden Arbeit berichtet werden<sup>9)</sup>. In dieser Arbeit diskutieren wir unsere Untersuchungen über den Einfluß 3-ständiger Substituenten auf die Stereochemie der Allylsulfoxid-Sulfensäure-allylester-Umlagerung.

### Die diastereomeren Übergangszustände

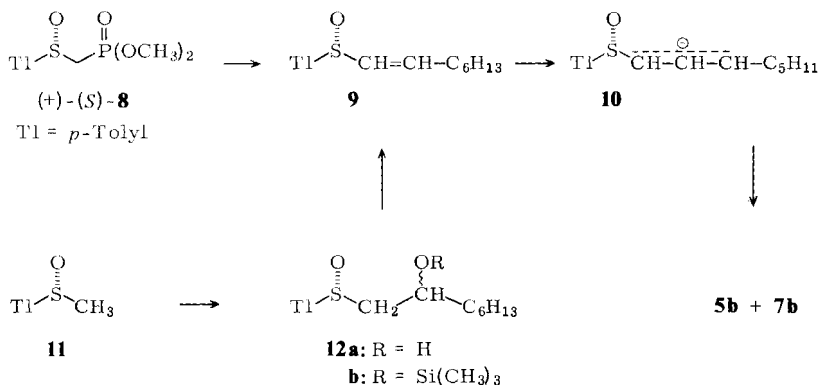
Die grundlegenden Überlegungen von *Mislow*<sup>2)</sup> zeigen, daß im Falle eines 3-substituierten Derivats von **1** die Umlagerung über vier Paare von diastereomeren Übergangszuständen ablaufen kann, wovon je zwei Paare der „*exo*“- bzw. „*endo*“-Anordnung entsprechen.

Der Befund, daß das 2-Butenylsulfoxid **6a** bei Raumtemperatur racemisiert<sup>2)</sup>, zeigt, daß sowohl der *exo-trans*-**23** als auch der *endo-trans*-Übergangszustand **24** durchlaufen wird. Der energetisch höhere von beiden Übergangszuständen bestimmt die Aktivierungsparameter, die zu  $\Delta H^\ddagger = 19.3$  kcal/mol und zu  $\Delta S^\ddagger = -11.3$  eu gefunden wurden<sup>2)</sup>. Daß der *endo-trans*-Übergangszustand **24** günstiger als der *exo-trans*-Übergangszustand **23** ist, folgte aus der Umlagerung von (*S*)-**4a** unter  $\geq 37\%$  Chiralitätsübertragung zu (*S*)-*trans*-**6a**.

*Mislow* beobachtete weiterhin bei Raumtemperatur eine langsame *E/Z*-Isomerisierung von **6a**<sup>2)</sup>. Man erkennt daraus, daß wenigstens einer der Übergangszustände „*exo-cis*“-**25** oder „*endo-cis*“-**26** bei Raumtemperatur erreichbar ist. Da die Kenntnis des relativen Energieinhalts aller vier Übergangszustände die Basis für weitere Untersuchungen der Chiralitätsübertragung bei der Allylsulfoxid-Sulfensäure-allylester-Umlagerung bildet, haben wir das 2-Octenyl-tolyl-sulfoxid-System näher untersucht.

### Darstellung chiraler 2-Octenyl-sulfoxide

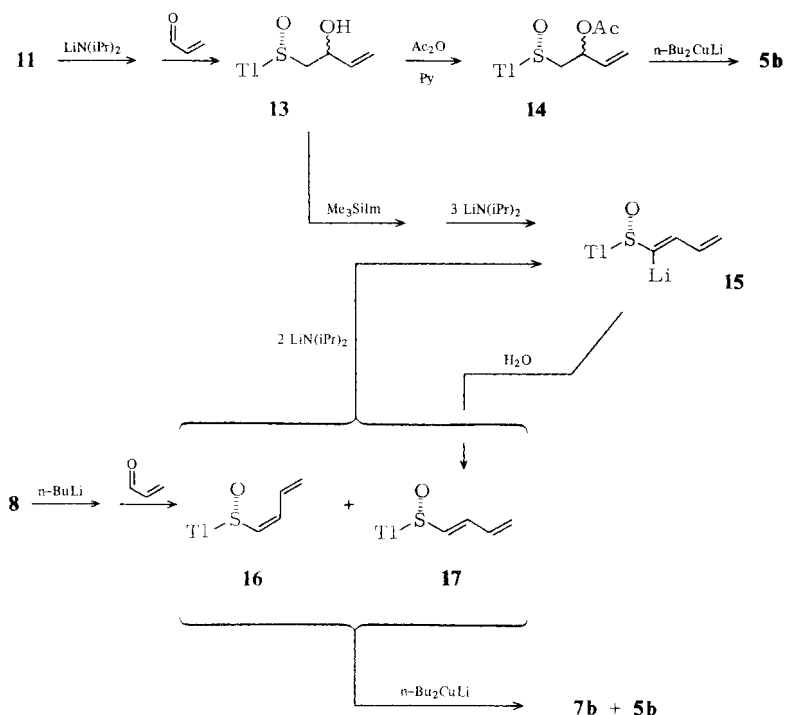
Ausgehend vom (+)-(*S*)-**8**<sup>10)</sup> gewannen wir durch Wittig-Horner-Reaktion<sup>11)</sup> ein *E/Z*-Gemisch der Vinylsulfoxide **9**. Das *trans*-Isomere wurde auch ausgehend von (+)-(*R*)-Methyl-*p*-tolyl-sulfoxid (**11**)<sup>12)</sup> über das  $\beta$ -Hydroxysulfoxid **12a** und den Silylether



**12b** erhalten. Die Vinylsulfoxide wurden dann wie in der vorausgehenden Mitteilung beschrieben<sup>1)</sup> zu einer Mischung der Allylsulfoxide **5b** und **7b** isomerisiert.

Die Konfiguration der Doppelbindung des 2-Octenyl-sulfoxids ist für das Vorzeichen der Chiralitätsübertragung mitbestimmend, da C-3 das Prochiralitätszentrum der Umlagerung darstellt. Die Stereochemie der Doppelbindung wird bei der Protonierung des Allylanions **10** festgelegt. Je nach Protonierungsbedingungen erhielten wir 4:1- bis 1:2-Mischungen aus **5b** und **7b**. Bisher konnten wir jedoch in keinem Fall ein sterisch einheitliches Produkt gewinnen. Deswegen prüften wir andere Wege zur Darstellung von einheitlichem **5b** und **7b**.

So gewannen wir durch Umsetzung von **11** mit Acrolein über **13** ein Gemisch der diastereomeren Acetate **14**. Eine Substitution des Acetats mit Lithium-dibutylcuprat unter Allylumkehr ließ sich unterhalb von 0°C durchführen, so daß **5b** ohne die Gefahr einer Racemisierung erhalten werden konnte. Im Einklang mit anderen stereoselektiven Cuprat-Substitutionen<sup>13)</sup> fiel **5b** zu > 97% *E*-konfiguriert an und wurde unmittelbar mit Trimethylphosphit zum 1-Octen-3-ol (**19**) gespalten, das in einer opt. Reinheit von 29% erhalten wurde.



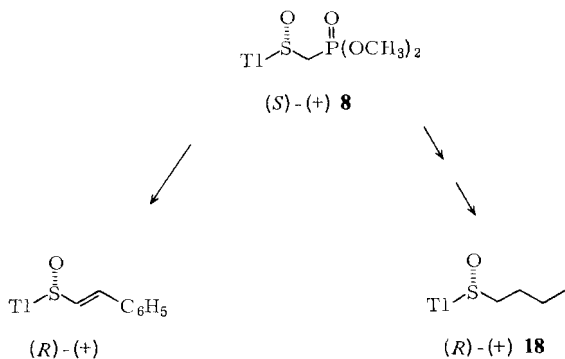
Da Vinylsulfoxide Cuprate addieren<sup>14)</sup> und Michael-Additionen auch von Butadienylsulfoxiden bekannt<sup>15)</sup>, untersuchten wir weiterhin die Cuprat-Addition an die Butadienylsulfoxide **16** und **17**. Zu deren Darstellung wurde der von **13** abgeleitete Silylether mit überschüssigem Lithium-diisopropylamid metalliert. Dabei äquili-

brieren<sup>16</sup>) die Vinylolithium-Verbindungen zur *E*-Form **15**, so daß nach Hydrolyse reines **17** anfiel. Andererseits konnte auch aus **8** das *E*/*Z*-Gemisch der Butadienylsulfoxide direkt erhalten werden. Eine nachträgliche Isomerisierung von **16** zu **17** war nach Metallierung zu **15** möglich.

Die Konfiguration der Doppelbindung in **16** bzw. **17** erwies sich für die folgende Umsetzung mit Lithium-dibutylcuprat als unerheblich, da in jedem Fall nur Mischungen von **7b** und **5b** erhalten werden konnten, deren Zusammensetzung von 2:1 bis 4:1 variierte.

### Stereochemische Untersuchungen

Aussagen über den sterischen Ablauf der Umlagerung setzen die Kenntnis der absoluten Konfiguration und der Enantiomeren-Reinheit der Edukte **5b** und **7b** sowie des entstehenden 1-Octen-3-ols (**19**) voraus. Die Enantiomeren-Reinheit des Ausgangsmaterials **8** war bereits mit Hilfe eines chiralen Shiftreagens gesichert worden<sup>10</sup>). Die Zuordnung der absoluten Konfiguration (*S*)-(+)<sup>10</sup>) für **8** basiert auf einer chemischen Korrelation sowohl mit dem (*R*)-(+)-Styryl-*p*-tolyl-sulfoxid als auch mit dem (*R*)-(+)-*n*-Butyl-*p*-tolyl-sulfoxid (**18**)<sup>17</sup>).

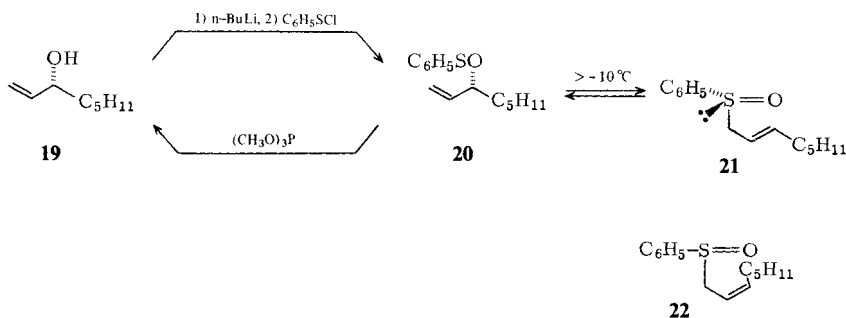


Das eingesetzte Methyl-*p*-tolyl-sulfoxid (**11**) zeigte in Aceton einen Drehwert von  $[\alpha]_D^{20} = +141^\circ$  und dürfte damit<sup>17</sup>)  $\geq 97\%$  optisch rein sein. Wir gehen deswegen davon aus, daß die aus **8** und **11** gewonnenen Allylsulfoxide **5b** und **7b** zu  $\geq 95\%$  enantiomerenrein sind.

Für (*S*)-(+)-1-Octen-3-ol<sup>18</sup>) wurde ein Drehwert von  $17.1^\circ$  angegeben. Wir haben durch Kristallisieren der Phthalsäurehalbester-Salze des (+)-1-Phenylethylamins ein 1-Octen-3-ol von  $[\alpha]_D^{25} = +15.62^\circ$  erhalten. Eine Bestimmung der Enantiomerenreinheit gelang weder mit  $\text{Eu}(\text{TFC})_3$ <sup>19</sup>), noch nach Veresterung mit Mosher-Reagens<sup>20</sup>), so daß der Wert von  $17.1^\circ$  bis auf weiteres für optisch reines Material angenommen wird.

Das aus der Umlagerung von (*R*)-**5b** entstehende (-)-(*R*)-1-Octen-3-ol wies aufgrund des Drehwerts eine optische Reinheit von 29% auf. Daraus darf man auf die Art der durchlaufenen Übergangszustände schließen, sofern die Reaktion **5b** → **4b** irreversibel ist. Dies wurde im vorliegenden Fall nicht direkt geprüft. Die Daten von Evans<sup>21</sup>) und eigene Arbeiten<sup>9</sup>) machen jedoch in hohem Maße wahrscheinlich, daß bei der Spaltung von **2** mit Trimethylphosphit die Rückreaktion **2** → **1** unterbunden wird. Insofern

dürfte die optische Reinheit des erhaltenen Octenols das Verhältnis der Reaktionswege über den *endo-trans*- (65%) und den *exo-trans*- (35%) Übergangszustand bei 25 °C widerspiegeln. Dieses Resultat entspricht den Befunden von *Mislow*<sup>2)</sup> für die Umlagerung **5a** → **4a**, es steht aber im Widerspruch zu einem früher von uns mitgeteilten<sup>22)</sup> Experiment: Seinerzeit wurde 1-Octen-3-ol (**19**) mit Phenylsulfonylchlorid zum Sulfensäureester **20** verestert und nach (vermeintlicher) Umlagerung zum Sulfoxid **21** durch Zugabe von Trimethylphosphit gespalten, wonach **19** vom ursprünglichen Drehwert erhalten wurde.



Die Nacharbeitung ergab<sup>1)</sup>, daß die Umlagerung **20** → **21** nicht, wie seinerzeit angenommen, bei –30 °C, sondern erst bei –10 °C abgeschlossen ist. Erwärmen von **20** auf 0 °C sicherte nunmehr die Umlagerung zu **21**. Eine Zugabe von Trimethylphosphit lieferte jetzt ein Octenol **19**, das nur noch 25% des ursprünglichen Drehwertes zeigte. Bei der Reaktionsfolge **20** → **21** → **20** sind zwei sigmatrope Umlagerungen beteiligt. Die Erhaltung von 25% der optischen Aktivität über zwei Umlagerungen entspricht im Mittel einer Erhaltung von 50% pro Umlagerung. Angesichts der unterschiedlichen Reaktionsbedingungen bei den Umlagerungen **20** → **21** und **5b** → **4b** erscheint die Differenz zu dem Wert von 29% für die Umlagerung **5b** → **4b** nicht erheblich.

Man kann also aus den Experimenten an **5a**, **5b** und **21** aussagen, daß die Umlagerungen zu 70 ± 5% über den *endo-trans*- und zu 30 ± 5% über den *exo-trans*-Übergangszustand abgelaufen sind.

Leider standen nicht genügende Mengen an reinem **7b** für die Untersuchung des stereochemischen Verlaufs der Umlagerung eines *Z*-konfigurierten Allylsulfoxids zur Verfügung. Deswegen wurde eine (66:34, laut <sup>13</sup>C-NMR)-Mischung von **7b** und **5b** mit Trimethylphosphit umgesetzt. Aus der optischen Reinheit des erhaltenen Octenols **19** lassen sich in Kenntnis des Verhaltens von **5b** und des Verhältnisses **5b**:**7b** Aussagen über den Reaktionsablauf bei **7b** machen, sofern ein vollständiger Umsatz sowohl von **5b** als auch von **7b** gewährleistet ist. Nach 40 d bei 25 °C waren keine weiteren Veränderungen im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum der Probe erkennbar. Sicherheitshalber wurde die Aufarbeitung erst nach 60 d begonnen. Diese Zeit entspricht aufgrund der kinetischen Daten (s. unten) einem vollständigen Umsatz von **5b** und einem 90proz. Umsatz von **7b**. Das danach erhaltene (+)-(*S*)-Octenol (**19**) zeigte eine optische Reinheit von 42%. Daraus folgt<sup>23)</sup>, daß **7b** zu ≥ 90% über den *endo-cis*- und zu ≤ 10% über den *exo-cis*-Übergangszustand umlagerte. Da sich (*R*)-**5b** und (*R*)-**7b** in der Konfiguration des Pro-

chiralitätszentrums C-3 unterscheiden, führt eine Umlagerung über den *endo*-Übergangszustand im einen Fall zu (*R*)-, im anderen Fall zu (*S*)-1-Octen-3-ol (**19**).

Die relative Lage aller vier Übergangszustände **23** bis **26** läßt sich aus der Kenntnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von **5b** bzw. **7b**, dem Energieunterschied zwischen **5b** und **7b** ( $\approx 0.5$  kcal) und der optischen Reinheit des jeweils gebildeten Octenols abschätzen. Deswegen wurde die Spaltung von **5b** in Trimethylphosphit/Methanol bei 25°C polarimetrisch verfolgt, Bedingungen unter denen die [2,3]sigmatrope Umlagerung irreversibel sein dürfte<sup>4,21</sup>). Der Drehwert nahm über mehr als vier Halbwertszeiten nach einem Zeitgesetz erster Ordnung ab. **7b** reagierte deutlich langsamer. Setzte man daher ein 7:3-Gemisch von **7b** und **5b** ein, so war nach 14 d das *E*-Isomere vollständig umgesetzt. Aus dem Reaktionsgut konnte reines **7b** erhalten werden, dessen weitere Umsetzung mit Trimethylphosphit/Methanol seinerseits polarimetrisch über drei Halbwertszeiten sauber nach erster Ordnung verlief.

Zusätzlich wurde noch die Kinetik der Spaltung von racemischem **21** und **22** unter den gleichen Reaktionsbedingungen <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt<sup>23</sup>).

Damit lagen die folgenden Geschwindigkeitskonstanten vor:

$$k_{21} = (8.4 \pm 0.13) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{5b} = (3.8 \pm 0.05) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{22} = (0.9 \pm 0.2) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

$$k_{7b} = (0.48 \pm 0.02) \times 10^{-6} \text{ s}^{-1}$$

Das *E*-Isomere reagierte in beiden Fällen neunmal rascher als das *Z*-Isomere. Dieser Zahlenwert stimmt überraschend gut mit Angaben für die Claisen-Umlagerung überein, bei der ein *E*-2-Butenyl-Rest bei 25°C um vier- bis neunmal<sup>24</sup>) bzw. neunmal<sup>25</sup>) rascher als ein *Z*-2-Butenyl-Rest wandert.

Aus den nunmehr vorhandenen Daten lassen sich für die Energien der einzelnen Übergangszustände die in der Abb. 1 angegebenen Werte abschätzen. Der Wert für den *exo-cis*-Übergangszustand **25** stellt eine Untergrenze dar.

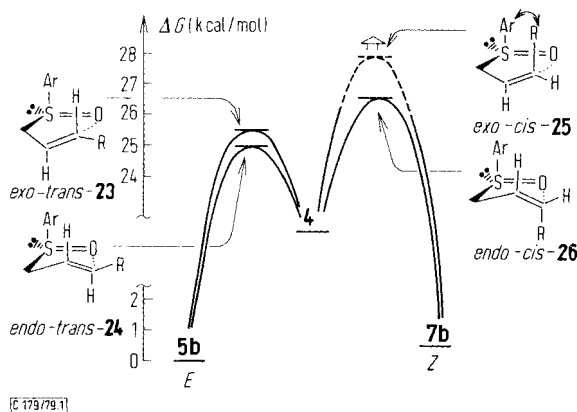


Abb. 1. Vergleich der Energien für die Übergangszustände **23** – **26**

In den *endo-trans*- und *endo-cis*-Übergangszuständen **24** und **26** ist eine sterische Wechselwirkung zwischen 2-H und dem Arylrest erkennbar. Der durch die *Z*- bzw. *E*-Konfiguration der Doppelbindung bedingte Unterschied in den Energien dieser Über-

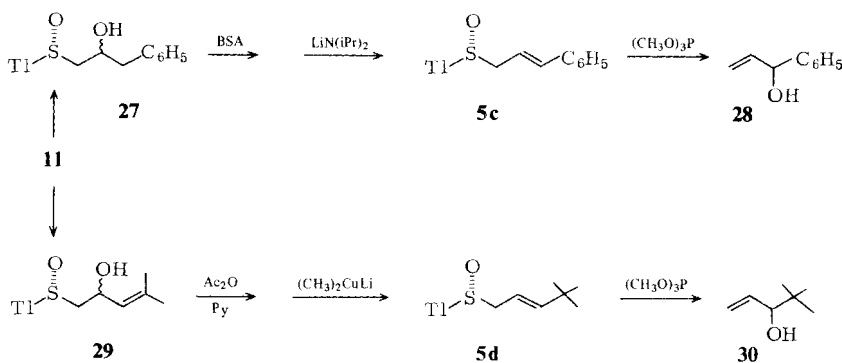
gangszustände,  $\approx 1.5$  kcal, ist größer als der entsprechende Unterschied in den Edukten ( $\approx 0.5$  kcal). Dies dürfte daran liegen, daß in **26** der Rest R zwangsläufig zu einem der 1-H-Atome ekliptisch steht (Allyl<sup>(1,3)</sup>strain)<sup>26</sup>.

In den *exo*-Übergangszuständen **23** und **25** ist eine sterische Wechselwirkung von 3-H bzw. des Restes R mit dem Arylrest bestimmend. Die Destabilisierung von **25** relativ zu **23** ist offensichtlich. Die Konsequenz daraus ist, daß bei der Umlagerung von *Z*-konfigurierten Allylsulfoxiden zu Allylalkoholen hohe optische Induktionen erzielt werden können.

Das Verhältnis von *exo-trans*- **23** zu *endo-trans*-Übergangszustand **24** vergleicht die Wechselwirkung der Arylgruppe einmal mit 2-H (in **24**) und zum anderen mit 3-H (in **23**). Das Ergebnis zeigt, daß keine großen Unterschiede bestehen. Man darf deshalb vermuten, daß bei einer Substitution von 2-H durch einen Rest R der Übergangszustand **24** selektiv destabilisiert werden sollte, so daß derartige Allylsulfoxide bevorzugt über den *exo-trans*-Übergangszustand **23** umlagern dürften. Über entsprechende Untersuchungen berichten wir in der nachstehenden Arbeit<sup>9)</sup>.

### Umlagerung weiterer *E*-Allylsulfoxide

Um den Einfluß der Größe des Restes R auf den Energieinhalt der *trans*-Übergangszustände **23** und **24** zu prüfen, wurden die Sulfoxide **5** mit R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> und R = tBu dargestellt.



Bei der Behandlung des aus **27** gewonnenen Silylethers mit überschüssigem Lithiumdiisopropylamid entstand nicht das Vinyl-, sondern das Allylanion<sup>1)</sup>, so daß nach der Hydrolyse unmittelbar das Allylsulfoxid **5c** erhalten wurde. Bei dessen Behandlung mit Trimethylphosphit fiel der Allylalkohol **28** racemisch an. Die Enantiomeren-Reinheit des aus **5d** entstehenden Allylalkohols **30** wurde mit Hilfe von Eu(TFC)<sub>3</sub><sup>19)</sup> zu ca. 5% bestimmt. Man erkennt damit, daß die Umlagerung sowohl von **5c** als auch von **5d** annähernd zu gleichen Teilen über den *exo-trans*- (**23**) und den *endo-trans*-Übergangszustand (**24**) abgelaufen ist. Der ohnehin kleine Energieunterschied zwischen **23** und **24** nimmt also in der Reihenfolge R = CH<sub>3</sub>, n-C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>, t-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>  $\approx$  C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ab.



Unser Dank gilt der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die gewährte Unterstützung. Diese Arbeiten wurden durch Promotionsstipendien des *Verbands der Chemischen Industrie* an S. Goldmann und der *Konrad-Adenauer-Stiftung* an N. Maak gefördert. Für Chemikalienspenden der *BASF Aktiengesellschaft*, der *BAYER Aktiengesellschaft* und *DRAGOCO* möchten wir auch an dieser Stelle danken.

## Experimenteller Teil<sup>27)</sup>

1. (+)-(*S*)-(p-Tolylsulfinyl)methanphosphonsäure-dimethylester (**8**): Das entsprechend<sup>10)</sup> gewonnene **8** zeigte  $[\alpha]_D^{25} = +176.3^\circ$  in Substanz.  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.5$  (AB,  $J = 9$  Hz, 4H), 3.8 (d,  $J = 11$  Hz, 3H), 3.75 (d,  $J = 11$  Hz, 3H), 3.45 (d,  $J = 15$  Hz, 2H), 2.4 (s, 3H).

$\text{C}_{10}\text{H}_{15}\text{O}_4\text{PS}$  (263.3) Ber. C 45.80 H 5.77 S 12.22 Gef. C 45.86 H 5.71 S 12.5

2. (*R*)-1-Octenyl-p-tolyl-sulfoxid (**9**): 8.0 g (30 mmol) (+)-(*S*)-**8** wurden in 75 ml wasserfreiem THF bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 16 ml (34 mmol) n-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 30 min wurden 3.4 g (30 mmol) Heptanal in 60 ml THF zugegeben. Nach 30 min wurde aufgetaut und 3mal mit je 50 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen. Die organischen Phasen wurden vom Lösungsmittel befreit, in 10 ml Wasser aufgenommen und 3mal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die Extrakte wurden nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  i. Vak. vom Lösungsmittel befreit: 5.4 g (72%) eines linksdrehenden 1:2-Z/E-Gemisches von **9** als Öl.

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{OS}$  (250.4) Ber. C 71.95 H 8.86 S 12.80 Gef. C 71.71 H 9.03 S 12.6

Die Isomeren wurden durch Schichtchromatographie an Kieselgel 60 PF<sub>254</sub> der Firma Merck mit Benzol/Chloroform/Essigester (5:5:1) aufgetrennt und mit Aceton vom Sorbens extrahiert:

*E*-1-Octenyl-p-tolyl-sulfoxid:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.6-2.6$  (m, 13H), 2.4 (s, 3H), 6.2 + 6.5 (ABX-System,  $J_{1,2} = 16$  Hz,  $J_{2,3} = 6$  Hz, 2H), 7.3 + 7.5 (AB,  $J = 7$  Hz, 4H).

*Z*-1-Octenyl-p-tolyl-sulfoxid:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.6-2.6$  (m, 13H), 2.4 (s, 3H), 6.0 (s und t,  $J_{2,3} = 6$  Hz, 2H), 7.3 + 7.5 (AB,  $J = 7$  Hz, 4H).

3. (*R*)-(2-Hydroxyoctyl)-(p-tolyl)-sulfoxid (**12a**): Zu einer Lösung von 53 mmol Lithiumdiisopropylamid in 50 ml wasserfreiem THF wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  7.1 g (46 mmol) (+)-(*R*)-Methyl-p-tolyl-sulfoxid (**11**) in 50 ml wasserfreiem THF getropft. Nach 15 min Rühren wurden 5.5 g (50 mmol) Heptanal in 50 ml wasserfreiem THF zugegeben. Nach weiteren 30 min bei  $-78^\circ\text{C}$  wurde mit 30 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert. Die organische Phase wurde noch 2mal mit je 30 ml Ammoniumchloridlösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und vom Lösungsmittel befreit: 13.3 g (100%) **12a** als Diastereomeren-Gemisch. Nach Lösung in 15 ml Methylenchlorid und Versetzen mit 70 ml Petrolether ( $60-70^\circ\text{C}$ ) kristallisierten 3.5 g eines Diastereomeren vom Schmp.  $80^\circ\text{C}$ .  $[\alpha]_D^{25} = +201.1^\circ$  ( $c = 1$  in Aceton).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.4$  (AB,  $J = 9$  Hz, 4H), 3.8–4.6 (m, 2H), 2.7–3.4 (m, 2H), 2.5 (s, 3H), 0.7–1.8 (m, 13H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{24}\text{O}_2\text{S}$  (268.4) Ber. C 67.12 H 9.01 S 11.95 Gef. C 67.28 H 8.89 S 11.9

4. (*R*)-(p-Tolyl)-[2-(trimethylsilyloxy)octyl]-sulfoxid (**12b**): 2.7 g (10 mmol) **12a** vom Schmp.  $80^\circ\text{C}$  wurden in 20 ml wasserfreiem Methylenchlorid mit 1.9 g (12 mmol) Bis(trimethylsilyl)-acetamid über Nacht belassen. Die flüchtigen Bestandteile wurden bei 0.01 Torr und  $60^\circ\text{C}$  abkondensiert und der Rückstand aus 20 ml Petrolether ( $60-70^\circ\text{C}$ ) umkristallisiert: 3.1 g (90%) **12b** vom Schmp.  $54^\circ\text{C}$ .  $[\alpha]_D^{25} = +166.8^\circ$  ( $c = 1$  in Aceton).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS extern):  $\delta = 7.5$  (AB,  $J = 8$  Hz, 4H), 4.0–4.4 (s br., 1H), 2.8–3.1 (m, 2H), 2.6 (s, 3H), 0.9–2.0 (m, 13H), 0.1 (s, 9H).

$\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{SSi}$  (340.6) Ber. C 63.47 H 9.47 S 9.41 Gef. C 63.24 H 9.39 S 9.6

5. (*R*)-1-Octenyl-*p*-tolyl-sulfoxid (**9**): 1.6 g (5 mmol) **12b** wurden in 30 ml wasserfreiem THF bei  $-40^{\circ}\text{C}$  mit einer Lösung von 20 mmol Lithium-diisopropylamid in 50 ml THF versetzt. Nach 10 min wurde in 100 ml gesättigte Ammoniumchloridlösung eingerührt. Die organische Phase wurde über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit: 1.2 g rohes **9** als gelbes Öl.

6. (*R*)-2-Octenyl-*p*-tolyl-sulfoxid (**5b** + **7b**): Zu einer Suspension von 448 mg (11 mmol) Kaliumhydrid in 20 ml wasserfreiem THF wurden bei  $0^{\circ}\text{C}$  unter Rühren 2.5 g (10 mmol) (*R*)-1-Octenyl-*p*-tolyl-sulfoxid (**9**) in 30 ml THF getropft. Nach 1 h wurde mit 50 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung und 50 ml Ether versetzt. Die organische Phase wurde bis zur neutralen Reaktion mit Ammoniumchloridlösung gewaschen, über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit: 2.0 g (80%) 2-Octenyl-*p*-tolyl-sulfoxid als gelbes Öl, *E/Z* = 7:3. Zur Analyse wurde eine Probe mit Chloroform/Essigester (20:1) an Kieselgel chromatographiert.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 7.45 (AB, *J* = 9 Hz, 4H), 5.1–6.0 (m, 2H), 3.6 + 3.45 (2 d, 3:7, 2H), 2.4 (s, 3H), 0.9–1.7 (m, 11H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{OS}$  (250.4) Ber. C 71.95 H 8.86 S 12.80 Gef. C 71.76 H 9.08 S 12.6

7. (*R*)-2-Hydroxy-3-butenyl-*p*-tolyl-sulfoxid (**13**): 7.70 g (50 mmol) (+)-(*R*)-Methyl-*p*-tolyl-sulfoxid (**11**) wurden wie unter 3. mit Lithium-diisopropylamid metalliert und mit 3.35 ml (50.0 mmol) frisch destilliertem Acrolein umgesetzt. Nach Hydrolyse mit Ammoniumchloridlösung wurde das THF abgezogen und das Reaktionsgut mit Methylenechlorid extrahiert. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Befreien vom Lösungsmittel: 10.4 g (99%) eines Diastereomeren-Gemischs von **13** als hellgelbes Öl. Aus einer Lösung von 0.7 g des Gemischs in 6 ml Ether kristallisierten bei  $-30^{\circ}\text{C}$  0.2 g eines Diastereomeren. Aus Petrolether ( $60-70^{\circ}\text{C}$ ) Schmp.  $91-92^{\circ}\text{C}$ .  $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$  = +256° (*c* = 12.5 mg/ml Methanol).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 2.5 (s, 3H), 2.7–3.3 (m, 2H), 4.3 (d, *J* = 4 Hz, OH), 4.6–5.1 (m, 1H), 5.1–5.6 (m, 2H), 5.6–6.3 (m, 1H), 7.5 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7.7 (d, *J* = 9 Hz, 2H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{O}_2\text{S}$  (210.3) Ber. C 62.83 H 6.71 S 15.29 Gef. C 62.93 H 6.83 S 15.4

8. (+)-(*R*)-2-Acetoxy-3-butenyl-*p*-tolyl-sulfoxid (**14**): 8.4 g (40 mmol) des Diastereomeren-Gemischs von **13** wurden in 40 ml  $\text{CCl}_4$  mit 3.6 ml (45 mmol) Pyridin und 4.0 ml (42 mmol) Acetanhydrid über Nacht belassen. Nach Verdünnen mit Methylenechlorid wurde je 2mal mit 1 *N* HCl und Natriumchloridlösung ausgeschüttelt. Nach Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und Befreien vom Lösungsmittel: 9.55 g (95%) eines rechtsdrehenden Diastereomeren-Gemischs von **14**. Zur Analyse wurde eine Probe mit Ether an Kieselgel chromatographiert.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 1.9 und 2.1 (2 s, 3H), 2.4 (s, 3H), 2.7–3.3 (m, 2H), 5.1–6.2 (m, 4H), 7.3 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7.55 (d, *J* = 9 Hz, 2H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{O}_3\text{S}$  (252.3) Ber. C 61.88 H 6.39 S 12.71 Gef. C 61.34 H 6.12 S 12.5

9. (+)-(*R*)-(*E*-2-Octenyl)-*p*-tolyl-sulfoxid (**5b**) und (–)-(*R*)-1-Octen-3-ol (**19**): Zu einer Suspension von 3.81 g (20 mmol) Kupfer(I)-iodid in 20 ml Ether wurden bei  $-20^{\circ}\text{C}$  25.5 ml (40 mmol) *n*-Butyllithium (15proz. in Hexan) zugefügt und 30 min gerührt. Danr. wurden bei  $-40^{\circ}\text{C}$  4.5 g (18 mmol) (+)-(*R*)-**14** in 15 ml Ether zugetropft. Nach 1 h bei  $-5^{\circ}\text{C}$  wurde mit gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und das THF bei  $0^{\circ}\text{C}$  abgezogen. Der Rückstand wurde mit gekühltem Methylenechlorid ausgeschüttelt, die Extrakte wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und bei  $0^{\circ}\text{C}$  vom Lösungsmittel befreit: 4.5 g hellgelbes Öl, das laut  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ) bei  $-17^{\circ}\text{C}$  weniger als 3% **7b** enthält.  $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$  = +114° (50 mg in 0.7 ml Methanol und 0.3 ml Trimethylphosphit). Das Öl wurde in 10 ml Ether aufgenommen, mit 5 ml Trimethylphosphit sowie 10 ml Methanol versetzt und 10 d bei Raumtemp. belassen. Das Lösungsmittel wurde bei  $50^{\circ}\text{C}$  abgezogen und der Rückstand mit Wasserdampf destilliert. Durch Extraktion des Destillats mit Methylenechlorid, Trocknen über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und gaschromatographische (1.5 m  $\times$  0.6-cm-Säule mit SE 30 auf Chromosorb G-AW-DMCS/60–80 mesh,  $140^{\circ}\text{C}$ , 150 ml He/min) Reinigung gewann man 0.80 g (35%) **19** von  $[\alpha]_{\text{D}}^{25}$  =  $-5.0^{\circ}$  (in Substanz).

10. (*R*)-(E-1,3-Butadienyl)-*p*-tolyl-sulfoxid (**17**): 4.21 g (20.0 mmol) des Diastereorengemischs von (*R*)-(2-Hydroxy-3-butenyl)-*p*-tolyl-sulfoxid (**13**) wurden in 35 ml Tetrachlorkohlenstoff mit 3.6 ml (25 mmol) Trimethylsilylimidazol über Nacht belassen. Die flüchtigen Bestandteile wurden i. Vak. bei 60°C abgezogen. Der Rückstand wurde in 70 ml Petrolether (40–60°C) aufgenommen, worauf im Kühlschrank das Imidazol auskristallisierte. Das Filtrat wurde vom Lösungsmittel befreit: 5.27 g (93%) (*R*)-*p*-Tolyl-[2-(trimethylsilyloxy)-3-butenyl]-sulfoxid. – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.1 und 0.25 (2 s, 9H), 2.5 (s, 3H), 2.5–3.2 (m, 2H), 4.4–5.0 (m, 1H), 5.1–6.5 (m, 3H), 7.5 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7.7 (d, *J* = 9 Hz, 2H).

Der rohe Silylether, gelöst in 30 ml wasserfreiem THF, wurde innerhalb von 10 min bei –78°C zu 60 mmol Lithium-diisopropylamid in THF getropft. Nach 10 min wurde mit einer Lösung von Ammoniumchlorid in wäbr. Methanol versetzt. Das Lösungsmittel wurde zunächst i. Vak. abgezogen, der Rückstand mit Methylenchlorid ausgeschüttelt und die organische Phase über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet sowie vom Lösungsmittel befreit: 3.46 g (90%) rohes **17**. Zur Analyse wurde eine Probe an Kieselgel mit Ether chromatographiert. [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +548° (*c* = 27.0 mg/ml CCl<sub>4</sub>).

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.3 (q), 123.7 (t), 124.7 (d), 130.0 (d), 133.27 (d), 136.0 (d), 136.5 (d), 140.6 (s), 141.6 (s). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 2.4 (s, 3H), 5.2–5.7 (m, 2H), 6.0–7.1 (m, 3H), 7.3 (d, *J* = 9 Hz, 2H), 7.5 (d, *J* = 9 Hz, 2H).

Zum Beweis der *E*-Konfiguration wurde eine Lösung von 42.3 mg **17** und 72.5 mg Eu(TFC)<sub>3</sub><sup>19</sup> in 0.5 ml CDCl<sub>3</sub> vermessen: 1-H erscheint als d, *J* = 15 Hz, 2-H als d, *J* = 11 Hz, von *d*, *J* = 15 Hz<sup>20</sup>).

C<sub>11</sub>H<sub>12</sub>OS (192.3) Ber. C 68.71 H 6.29 S 16.67 Gef. C 68.89 H 6.40 S 16.3

11. (*R*)-(E/*Z*-1,3-Butadienyl)-*p*-tolyl-sulfoxid (**17** + **16**): 5.28 g (20.0 mmol) (+)-(*S*)-(p-Tolylsulfinyl)methanphosphonsäure-dimethylester (**8**) wurden in 150 ml wasserfreiem THF bei –78°C mit 12.8 ml (20 mmol) *n*-Butyllithium (15proz. in Hexan) anionisiert und mit 1.34 ml (20.0 mmol) frisch destilliertem Acrolein versetzt. Nach dem Auftauen wurde mit gesättigter Ammoniumchloridlösung hydrolysiert und das THF am Rotationsverdampfer abgezogen. Nach Extraktion mit Methylenchlorid, Trocknen der Extrakte über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels erhielt man 3.76 g (98%) eines Gemischs von **16** und **17** als leicht braunes Öl.

Zur Überführung in **17** wurden 0.96 g (5.0 mmol) des Gemischs in 15 ml wasserfreiem THF bei –78°C innerhalb von 10 min zu 10 mmol Lithium-diisopropylamid in 10 ml THF getropft. Nach 2 min bei –78°C wurde mit Methanol/Ammoniumchlorid/Wasser versetzt. Aufarbeitung wie unter 10. ergab 0.82 g (85%) *E*-Sulfoxid **17**.

12. (*R*)-(Z-2-Octenyl)-*p*-tolyl-sulfoxid (**7b**) und Spaltung zu (+)-(*S*)-1-Octen-3-ol (**19**): Eine Suspension von 3.81 g (20.0 mmol) Kupfer(I)-iodid in 60 ml Ether wurde bei –20°C mit 25.5 ml (40 mmol) *n*-Butyllithium (15proz. in Hexan) versetzt. Nach 45 min wurde bei –78°C eine Lösung von (*R*)-(E/*Z*-1,3-Butadienyl)-*p*-tolyl-sulfoxid (**17** + **16**) in 80 ml Ether zugegetropft. Nach 45 min bei –20°C wurde entsprechend 9. aufgearbeitet: 4.7 g (94%) (*R*)-(2-Octenyl)-*p*-tolyl-sulfoxid, das lt. <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>) ein *E*/*Z*-Verhältnis von 32:68, lt. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>) von 34:66 aufwies. Das Rohprodukt wurde unmittelbar in 10 ml Ether gelöst und mit 5 ml Trimethylphosphit und 10 ml Methanol 60 d belassen. Nach Aufarbeitung wie unter 9.: 1.1 g (45%) (+)-(*S*)-**19** von [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +7.13° (in Substanz), entspr. 42% optischer Reinheit.

4.7 g (*R*)-(2-Octenyl)-*p*-tolyl-sulfoxid (*E*/*Z* = 3:7) wurden wie oben umgesetzt. Nach 14 d wurden die flüchtigen Komponenten bei 0°C und 10<sup>–3</sup> Torr abgezogen. Das <sup>13</sup>C-NMR-Spektrum des Rückstandes zeigte die Abwesenheit von **5b**. Der Rückstand wurde bei 0°C an Kieselgel mit Ether chromatographiert: 0.7 g reines (*R*)-(Z-2-Octenyl)-*p*-tolyl-sulfoxid (**7b**). – <sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 0.4–2.0 (m, 11H), 2.5 (s, 3H), 3.5 (d, *J* = 8 Hz, 2H), 4.9–6.0 (m, 2H), 7.2–7.8 (m, 4H). Die charakteristischen Signale von **5b** bei δ = 3.2–3.5 waren nicht nachweisbar. [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = +35° (50 mg in 0.7 ml Methanol und 0.3 ml Trimethylphosphit).

**Kinetik:** 50 mg **7b** wurden in 0.7 ml Methanol und 0.3 ml Trimethylphosphit gelöst. Die Abnahme des Drehwertes wurde in einer auf 25 °C thermostatisierten Polarimeterzelle verfolgt. Die Kinetik für die Spaltung von **5b** wurde in gleicher Weise bestimmt.

13. (*R*)-1-Butenyl-*p*-tolyl-sulfoxid: 8.0 g (30 mmol) (+)-(*S*)-(*p*-Tolylsulfinyl)methanphosphonsäure-dimethylester (**8**) wurden entsprechend 2. mit 1.8 g (30 mmol) Propanal umgesetzt: 3.6 g (67%) *E/Z*-1-Butenyl-*p*-tolyl-sulfoxid als farbloses Öl. Zur Analyse wurde eine Probe mit Chloroform/Essigester (10:1) chromatographiert.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 7.5 (AB, *J* = 9 Hz, 4H), 6.0–6.9 (m, 2H), 2.1–2.9 (m, 2H), 2.5 (s, 3H), 1.15 (2 t, *J* = 7 Hz, 3H).

C<sub>11</sub>H<sub>14</sub>OS (194.3) Ber. C 68.00 H 7.26 S 16.50 Gef. C 67.84 H 7.12 S 16.4

14. (+)-(*R*)-Butyl-*p*-tolyl-sulfoxid (**18**): 2.0 g (10 mmol) des *E/Z*-1-Butenyl-*p*-tolyl-sulfoxids und 5.5 g (30 mmol) Tosylhydrazin wurden in 50 ml Diethylenglycol-dimethylether 4 h auf 120 °C erhitzt. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an 250 g Kieselgel mit Chloroform/Essigester (20:1) chromatographiert. Dabei wurden 1.1 g (55%) **18** von  $[\alpha]_D^{25} = +177.8^\circ$  (in Substanz) erhalten.

15. Antipodentrennung von 1-Octen-3-ol (**19**): Zu einer Lösung von 110 g (0.4 mol) 1-Vinylhexyl-hydrogenphthalat<sup>29</sup>) in 30 ml wasserfreiem Ethanol wurden unter Rühren 48.5 g (0.4 mol) (+)- $\alpha$ -Phenyl-ethylamin getropft. Das beim Einengen anfallende Diastereomergemisch wurde 7mal aus Acetonitril umkristallisiert: 52 g (65%) eines diastereomeren Salzes vom Schmp. 116–117 °C.  $[\alpha]_D^{25} = -16.3^\circ$  (*c* = 1 in Aceton).

C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>4</sub> (397.5) Ber. C 72.52 H 7.86 N 3.52 Gef. C 72.61 H 7.97 N 3.49

40.0 g (0.1 mol) des Salzes wurden mit 50 ml Aceton und 50 ml 10proz. Salzsäure gelöst. Nach Zugabe von 200 ml Wasser wurde 3mal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand ergab aus Petrolether (60–70 °C) 27.2 g (95%) 1-Vinylhexyl-hydrogenphthalat vom Schmp. 59–60 °C.  $[\alpha]_D^{25} = +11.9^\circ$  (*c* = 1 in Aceton). 25.0 g (0.9 mol) des Hydrogenphthalats wurden mit 20 ml 5 N ethanol. KOH versetzt und wasserdampfdestilliert. Nach Auffangen von 600 ml Destillat wurde dieses 3mal mit je 100 ml Chloroform extrahiert: 11 g (90%) (+)-1-Octen-3-ol (**19**) mit  $[\alpha]_D^{25} = +15.62^\circ$  (in Substanz), vgl. Lit.<sup>18</sup>): 17.1°.

16. (+)-(*R*)-(E-2-Octenyl)-phenyl-sulfoxid (**21**) aus **19** und Spaltung zu (–)-(*R*)-1-Octen-3-ol (**19**): 310 mg (2.4 mmol) (–)-(*R*)-1-Octen-3-ol (**19**) von  $\alpha_{365}^{25} = -0.092^\circ$ , 1 mm, in Substanz (15% opt. Reinheit) wurde in 3 ml wasserfreiem THF bei –78 °C mit 1.5 ml (2.4 mmol) *n*-Butyllithium (15proz. in Hexan) und anschließend mit 0.35 g (2.4 mmol) Phenylsulfonylchlorid in 2 ml THF versetzt. Eine Probe der Lösung wurde in eine auf 0 °C gehaltene Polarimeterzelle gebracht. Der Drehwert nahm rasch ab und blieb nach 5 min konstant. Darauf wurde die Gesamtmenge auf 0 °C aufgetaut und nach 30 min mit 1 ml Trimethylphosphit und 2 ml Methanol versetzt. Nach 7 d wurde entsprechend 9. aufgearbeitet: 190 mg (61%) (–)-(*R*)-1-Octen-3-ol (**19**) von  $\alpha_{365}^{25} = -0.023^\circ$ , 1-mm-Küvette, in Substanz.

17. (*R*)-(2-Hydroxy-3-phenylpropyl)-*p*-tolyl-sulfoxid (**27**): 7.7 g (50 mmol) (+)-(*R*)-Methyl-*p*-tolyl-sulfoxid (**11**) wurden wie unter 3. mit 6.0 g (50 mmol) Phenylacetaldehyd umgesetzt: 12.3 g (90%) eines Diastereomergemisches von **27**. Durch Kristallisieren aus 80 ml Methylenchlorid/Petrolether (60–70 °C) (1:3) erhielt man 5.4 g eines Diastereomeren I vom Schmp. 125–126 °C,  $[\alpha]_D^{25} = +239.0^\circ$  (*c* = 1 in Aceton) und 3.4 g eines Diastereomeren II vom Schmp. 100–101 °C,  $[\alpha]_D^{25} = +131.8^\circ$  (*c* = 1 in Aceton).

I:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.0-7.7$  (m, 9H), 4.2–4.7 (m, 1H), 3.9 (d,  $J = 4$  Hz, OH), 2.7–3.1 (m, 4H), 2.4 (s, 3H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$  (274.4) Ber. C 70.04 H 6.61 S 11.69 Gef. C 69.84 H 6.60 S 11.9

II:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.1-7.7$  (m, 9H), 4.3–4.9 (m, 1H), 3.9 (d,  $J = 4$  Hz, OH), 2.7–3.1 (4H), 2.5 (3H).

18. (*R*)-*p*-Tolyl-[3-phenyl-2-(trimethylsilyloxy)propyl]-sulfoxid: 3.8 g (10 mmol) **27** vom Schmp. 125–126 °C wurden analog zu 4. silyliert: 3.0 g (87%) Trimethylsilylether vom Schmp. 93–94 °C aus Petrolether (60–70 °C).  $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +211.5^\circ$  ( $c = 1$  in Aceton).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS extern):  $\delta = 7.45$  (AB,  $J = 8$  Hz, 4H), 7.3 (s, 5H), 4.3–4.8 (m, 1H), 2.7–3.0 (m, 4H), 2.5 (s, 3H), 0.1 (s, 9H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{26}\text{O}_2\text{Si}$  (346.6) Ber. C 65.85 H 7.56 S 9.25 Gef. C 65.85 H 7.43 S 9.3

19. (*R*)-(E-3-Phenylallyl)-*p*-tolyl-sulfoxid (**5c**) und 1-Phenylallylalkohol (**28**): Zu einer Lösung von 3.85 g (10 mmol) des Trimethylsilylethers nach 18. vom Schmp. 93–94 °C in 50 ml wasserfreiem THF wurden bei –40 °C 40 mmol Lithium-diisopropylamid in 100 ml THF getropft. Nach 10 min wurde in 100 ml gesättigte wäbr. Ammoniumchloridlösung eingerührt. Die organischen Phasen wurden über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und vom Lösungsmittel befreit: 1.9 g (74%) **5c** vom Schmp. 85 °C aus Methylenchlorid/Petrolether (60–70 °C) (1:2).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.5$  (AB,  $J = 8$  Hz, 4H), 7.3 (s, 5H), 6.7 (d,  $J = 15$  Hz, 1H), 6.0 (d,  $J = 15$  Hz, von t,  $J = 7$  Hz, 1H), 3.7 (d,  $J = 7$  Hz, 2H), 2.5 (s, 3H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{OS}$  (256.4) Ber. C 74.90 H 6.29 S 12.51 Gef. C 74.80 H 6.35 S 12.3

7.0 g (20 mmol) des Trimethylsilylethers nach 18. wurden wie oben umgesetzt und bei –30 °C mit 5 g Trimethylphosphit in 10 ml Methanol abgelöscht. Nach 3 d bei 25 °C wurde mit 30 ml gesättigter wäbr. Natriumhydrogencarbonatlösung geschüttelt und die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wurde der Rückstand an 80 g Kieselgel chromatographiert. Zuerst wurde Methyl-*p*-tolyl-sulfid mit Petrolether (60–70 °C) eluiert, dann mit Ether 1.55 g (58%) racemisches **28**.

20. (*R*)-(2-Hydroxy-4-methyl-3-pentenyl)-*p*-tolyl-sulfoxid (**29**): 1.7 g (20 mmol) 3,3-Dimethylacrolein wurden wie unter 7. mit **11** umgesetzt: 4.7 g (98%) eines Diastereomerenmischs von **29** als rechtsdrehendes gelbliches Öl. Zur Analyse wurde eine Probe an Kieselgel mit Aceton chromatographiert.

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.5-1.8$  (m, 6 H), 2.5 (s, 3H), 2.5–3.4 (m, 2H), 3.6–3.9 (m, OH), 4.8–5.5 (m, 2H), 7.4–7.7 (AB,  $J = 9$  Hz, 4H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2\text{S}$  (238.4) Ber. C 65.51 H 7.61 S 13.45 Gef. C 65.07 H 7.52 S 13.1

21. (*R*)-(2-Acetoxy-4-methyl-3-pentenyl)-*p*-tolyl-sulfoxid: 4.29 g (18.0 mmol) **29** wurden wie unter 8. acetyliert: 4.9 g (98%) eines rechtsdrehenden Diastereomerenmischs vom Schmp. 76–78 °C aus Petrolether (60–70 °C).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.7-1.8$  (4 s, 6H), 2.0 und 2.1 (2 s, 3H), 2.5 (s, 3H), 2.7–3.6 (m, 2H), 5.0–5.4 (m, 1H), 5.6–6.2 (m, 1H), 7.4 und 7.7 (AB,  $J = 9$  Hz, 4H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3\text{S}$  (280.4) Ber. C 64.26 H 7.19 S 11.43 Gef. C 64.41 H 6.95 S 11.1

22. (+)-(R)-(E-4,4-Dimethyl-2-pentenyl)-*p*-tolyl-sulfoxid (**5d**) und (+)-4,4-Dimethyl-1-penten-3-ol (**30**): Zu einer Suspension von 1.9 g (10 mmol) Kupfer(I)-iodid in 30 ml Ether wurden bei –20 °C 10 ml (20 mmol) einer etherischen Methylmagnesiumiodid-Lösung gegeben. Nach 15 min wurde eine Lösung von 2.8 g (10 mmol) der Acetoxyverbindung nach 21. in 30 ml Ether zugetropft. Der ausgefallene zähe Niederschlag wurde 1 h bei –5 °C belassen. Nach Aufarbeitung wie unter 9.: 2.3 g eines blaßgelben Öls, das lt.  $^1\text{H-NMR}$  zu ca. 50% **5d** enthielt:

<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.0 (s, 9H), 2.5 (s, 3H), 3.3–3.5 (m, 2H), 5.2 (d, *J* = 16 Hz, von d, *J* = 7 Hz, 1H), 5.65 (d, *J* = 16 Hz, 1H), 7.3–7.9 (m, 4H), und weitere Signale.

Das Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung in 10 ml Petrolether (40–60°C) gelöst und mit 2 ml Trimethylphosphit und 4 ml Methanol versetzt. Nach 12 d wurde wie unter 9. aufgearbeitet. Durch Gaschromatographie (1.5 m × 0.6 cm-Säule mit Carbowax auf Chromosorb G-AW-DMCS/60–80 mesh, 100°C, 150 ml He/min) gewann man 0.21 g (18%) **30**, das in CCl<sub>4</sub> schwach rechtsdrehend war.

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.0 (s, 9H), 1.6 (s, OH), 3.8 (d, *J* = 7 Hz, 1H), 5.1–5.5 (m, 2H), 5.7–6.4 (d, *J* = 18 Hz von d, *J* = 9 Hz, von d, *J* = 7 Hz, 1H).

Ein aus Acrolein und *tert*-Butyllithium gewonnenes Vergleichspräparat zeigte ein übereinstimmendes <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum. Die Enantiomerenreinheit von **30** wurde an einer Lösung von 16.8 mg **30** und 50.0 mg Eu(TFC)<sub>3</sub><sup>19</sup>) in 0.5 ml CDCl<sub>3</sub> zu ca. 5% bestimmt.

## Literatur

- 1) I. Mittel.: R. W. Hoffmann, S. Goldmann, N. Maak, R. Gerlach, F. Frickel und G. Steinbach, Chem. Ber. **113**, 819 (1980), vorstehend.
- 2) P. Bickart, F. W. Carson, J. Jacobus, E. G. Miller und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4869 (1968).
- 3) V. Rautenstrauch, J. Chem. Soc. D **1970**, 4; vgl. auch W. Oppolzer und V. Snieckus, Angew. Chem. **90**, 506 (1978); Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **17**, 476 (1978).
- 4) D. A. Evans und G. C. Andrews, Acc. Chem. Res. **7**, 147 (1974).
- 5) R. W. Hoffmann und S. Goldmann, Chem. Ber. **111**, 2716 (1978).
- 6) V. Rautenstrauch, J. Chem. Soc. D **1970**, 526.
- 7) J. G. Miller, W. Kurz, K. G. Untch und G. Stork, J. Am. Chem. Soc. **96**, 6775 (1974); K. Kondo, T. Umemoto, Y. Takahatake und D. Tunemoto, Tetrahedron Lett. **1977**, 113.
- 8) P. Brownbridge und S. Warren, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1977**, 1131; M. Kodama, K. Shimada und S. Itô, Tetrahedron Lett. **1977**, 2763.
- 9) R. W. Hoffmann, S. Goldmann, R. Gerlach und N. Maak, Chem. Ber. **113**, 845 (1980), nachstehend.
- 10) M. Mikolajczyk, W. Midura, S. Grzejszczak, A. Zatorski und A. Chęfczynska, J. Org. Chem. **43**, 473 (1978). Die dort gezeichnete absol. Konfiguration von (+)-**8** ist korrekt, die Bezeichnung muß aber (S) lauten.
- 11) M. Mikolajczyk, S. Grzejszczak und A. Zatorski, J. Org. Chem. **40**, 1979 (1975).
- 12) R. E. Estep und D. F. Tavares, Int. J. Sulfur Chem. **8**, 279 (1973); K. K. Andersen, Tetrahedron Lett. **1962**, 93.
- 13) R. J. Anderson, C. A. Henrick und J. B. Siddall, J. Am. Chem. Soc. **92**, 735 (1970).
- 14) H. Sugihara, R. Tanikaga, K. Tanaka und A. Kaji, Bull. Chem. Soc. Jpn. **51**, 655 (1978).
- 15) E. Guittet und S. Julia, Tetrahedron Lett. **1978**, 1155.
- 16) G. H. Posner, P. W. Tang und J. P. Mallamo, Tetrahedron Lett. **1978**, 3995.
- 17) M. Axelrod, P. Bickart, J. Jacobus, M. M. Green und K. Mislow, J. Am. Chem. Soc. **90**, 4835 (1968); K. Mislow, M. M. Green, P. Laur, J. T. Melillo, T. Simmons und A. L. Ternay jr., J. Am. Chem. Soc. **87**, 1958 (1965).
- 18) P. A. Levene und A. Walti, J. Biol. Chem. **94**, 593 (1932).
- 19) H. L. Goering, J. N. Eikenberry und G. S. Koerner, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5913 (1971).
- 20) J. A. Dale, D. L. Dull und H. S. Mosher, J. Org. Chem. **34**, 2543 (1969).
- 21) D. A. Evans und G. C. Andrews, J. Am. Chem. Soc. **94**, 3672 (1972).
- 22) R. W. Hoffmann und N. Maak, Tetrahedron Lett. **1976**, 2237.
- 23) Für Details s.: S. Goldmann, Dissertation, Univ. Marburg 1979.
- 24) P. Cresson und S. Bancel, C. R. Acad. Sci., Ser. C **266**, 409 (1968).
- 25) H. J. Hansen und H. Schmid, Tetrahedron **30**, 1959 (1974); die dort angegebenen Geschwindigkeiten wurden zum Vergleich auf 25°C umgerechnet.
- 26) F. Johnson, Chem. Rev. **68**, 375 (1969).
- 27) Für allgemeine Bemerkungen s. Lit.<sup>1)</sup>
- 28) F. A. Carey und O. Hernandez, J. Org. Chem. **38**, 2673 (1973).
- 29) L. Crabalona, Bull. Soc. Chim. Fr. [5] **11**, 67 (1944).