

Stereoselektive Synthesen von Alkoholen, IV¹⁾

Konformationseinflüsse auf die Stereochemie der Allylsulfoxid-Sulfensäure-allylester-Umlagerung

Reinhard W. Hoffmann*, Rainer Gerlach und Siegfried Goldmann

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

Eingegangen am 25. Mai 1979

Aus der Stereochemie der [2,3]sigmatropen Umlagerung der konformativ fixierten Allylsulfoxide **5** kann man eine 6.2-fache Präferenz für eine axiale Neuknüpfung der C–O-Bindung ableiten, die über eine 3.1-fache Präferenz für einen *exo*-Übergangszustand dominiert. Diese Vorstellungen wurden auf die Umlagerung der konformativ flexiblen Allylsulfoxide **1** und **13** übertragen.

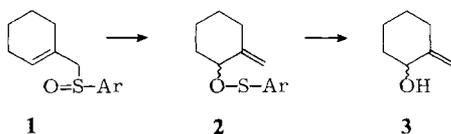
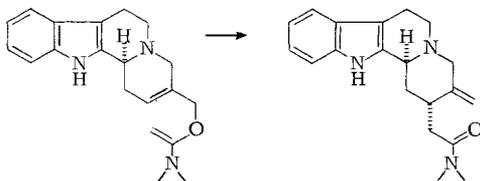
Stereoselective Synthesis of Alcohols, IV¹⁾

Conformational Factors Determining the Stereochemistry of the Allyl Sulfoxide/Allyl Sulfenate-Rearrangement

The stereochemistry of the [2,3]sigmatropic rearrangement of the conformationally rigid allyl sulfoxides **5** revealed a 6.2 fold preference for axial formation of the new C–O-bond. This preference dominates the 3.1 fold preference for an *exo*- versus *endo*-transition state. These data form the basis for a discussion of the stereochemistry of rearrangement of the conformationally flexible allyl sulfoxides **1** and **13**.

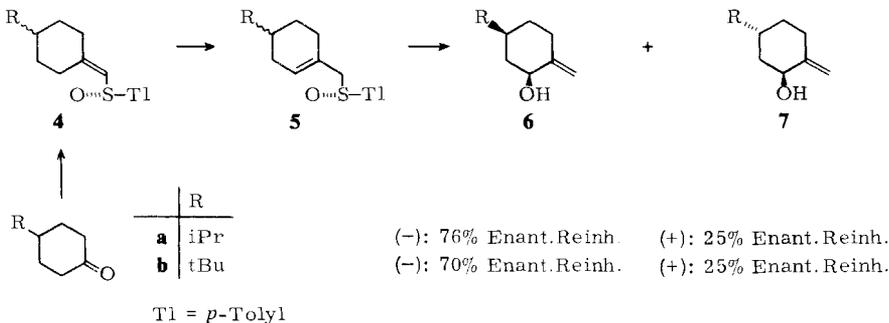
Bei Additionen an die Doppelbindung von Cyclohexen-Derivaten kennt man die als stereoelektronische Lenkung bezeichnete²⁾ Präferenz zur Neuknüpfung einer axialen Bindung. Dies wird deutlich, sobald das Cyclohexen-Derivat z. B. durch eine *tert*-Butylgruppe oder einen *trans*-anellierten Ring konformativ fixiert ist. So wird C-2 von entsprechenden 1-Cyclohexen-olaten, -olethern und -aminen in der Regel³⁾ 5- bis > 9fach rascher aus der axialen Richtung angegriffen^{4,5)}, als aus der äquatorialen Richtung. Auch bei der nachstehenden [3,3]sigmatropen Umlagerung⁶⁾ wurde die neue C–C-Bindung bevorzugt axial geknüpft⁷⁾.

Bei der strukturanalogen [2,3]sigmatropen Allylsulfoxid-Sulfensäure-allylester-Umlagerung **1** → **2**¹⁾ wird eine C–O-Bindung durch Addition an eine Cyclohexen-Doppelbindung geknüpft. Eine mögliche Präferenz für eine axiale Bildung dieser neuen Bindung ist ohne stereochemische Markierung des Produktes nicht erkennbar, könnte aber den Energieinhalt der nunmehr bicyclischen Übergangszustände (*exo* und *endo*) der Umlagerung und damit das Ausmaß der Chiralitätsübertragung von **1** auf **3** beeinflussen. Um etwaige konformative Einflüsse auf das *exo-endo*-Verhältnis der Reaktionswege zu erkennen, haben wir die Umlagerung der konformativ fixierten Verbindungen des Typs **5** untersucht⁸⁾.



Umlagerung konformativ fixierter Cyclohexen-Derivate

Die Stereochemie der [2,3]sigmatropen Allylsulfoxid-Sulfensäure-allylester-Umlagerung gibt sich zu erkennen, wenn sowohl die absolute Konfiguration des Allylsulfoxides, wie auch die des aus der Umlagerung gewonnenen Allylalkohols bekannt ist¹⁾. Wir untersuchten deswegen in Kenntnis der absoluten Konfiguration⁹⁾ von *cis*- und *trans*-1(7)-*p*-Menthen-2-ol **6a** bzw. **7a** zunächst die Umlagerung von **5a**.



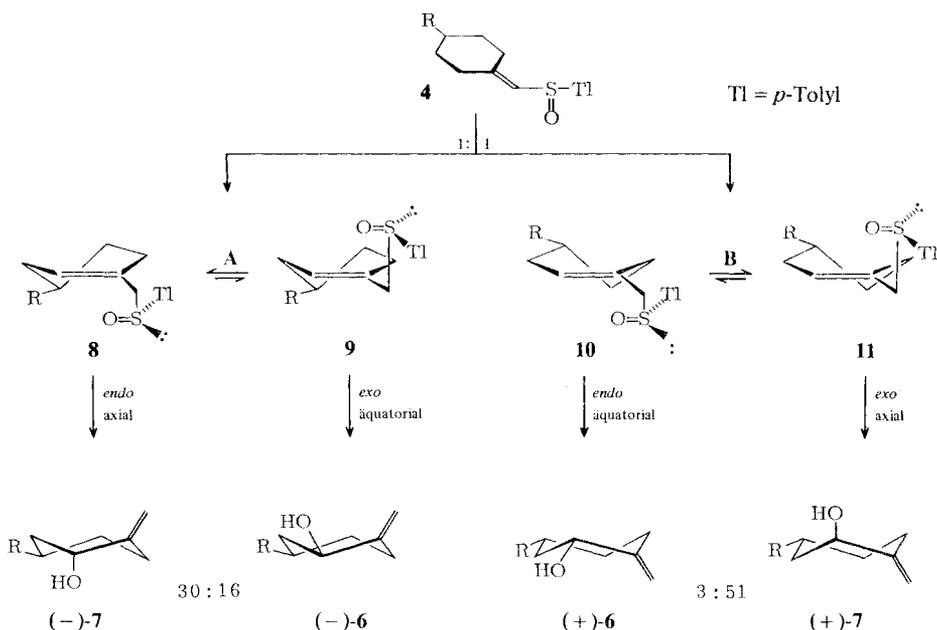
Ausgehend von 4-Isopropyl-1-cyclohexanon und (+)-(*S*)-(*p*-Tolylsulfinyl)methanphosphorsäure-dimethylester¹⁰⁾ erhielten wir¹¹⁾ über das Diastereomergemisch der Vinylsulfoxide **4a** das Gemisch der Allylsulfoxide **5a**. Daraus wurden durch Einwirkung von Trimethylphosphit die 1(7)-*p*-Menthenole **6a** und **7a** im Verhältnis 19: 81 gewonnen und gaschromatographisch getrennt. Die *cis/trans*-Zuordnung¹¹⁾ basiert zum einen auf der unterschiedlichen Halbwertsbreite des CH-OH-Signals im ¹H-NMR-Spektrum, zum anderen auf der relativen Hochfeldlage des (CH₃)₃C-C-Signals im ¹³C-NMR-Spektrum des *trans*-Isomeren¹²⁾. Die Enantiomerenreinheit wurde mit Hilfe von Eu(TFC)₃¹³⁾ bestimmt.

Es ist unklar, wie weit bei der Umlagerung von **5a** die beiden Halbsesselkonformationen¹⁴⁾ unter dem Einfluß einer Isopropylgruppe ($\Delta G = 2.15$ kcal¹⁵⁾ am Cyclohexan) fixiert werden. Deswegen wurde die Reaktionssequenz noch einmal in der *tert*-Butyl-Serie ausgeführt, da die *tert*-Butyl-Gruppe mit $\Delta G > 4$ kcal¹⁵⁾ am Cyclo-

hexan als sicherer Konformationsanker angesehen wird. Die Ergebnisse bei der Umlagerung von **5b** waren deckungsgleich zu denen in der **a**-Serie, was das *cis-trans*-Verhältnis **6b**:**7b** und die Enantiomerenreinheit von **6b** und **7b** betraf. Da auch der Drehsinn von **6b** und **6a** bzw. **7b** und **7a** übereinstimmte, gehen wir davon aus, daß auch die absoluten Konfigurationen in der **b**-Serie mit denen der Verbindungen der **a**-Serie übereinstimmen. Aus der Kenntnis von absoluter Konfiguration und Enantiomerenreinheit der Edukte wie der Produkte sind nunmehr Aussagen über den stereochemischen Verlauf der Umlagerung möglich.

Die Stereochemie der Umlagerung

Zur Umlagerung wurde ein Diastereomergemisch der Sulfoxide **5** ($R_S S_C$) = **A** und ($R_S R_C$) = **B** eingesetzt. Da **A** und **B** zu stereochemisch verschiedenen Produkten führen, kann man auf eine Trennung von **A** und **B** verzichten und aus dem Mengenverhältnis und den Enantiomerenreinheiten von **6** und **7** auf das Verhältnis von **A** und **B** zurückschließen. Dieses wurde in der **a**-Serie zu 47:53 und in der **b**-Serie zu 46:54 errechnet. Es stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit einem 1:1-Verhältnis überein, das bei einer statistischen Deprotonierung der Allylpositionen in **4** zu erwarten ist.



Eine Analyse der Produktverhältnisse zeigt, daß jeweils die Umlagerung bevorzugt ist, bei der die neue C – O-Bindung axial geknüpft wird. Die Steuerung durch die Konformation des Sechsrings ist also ausgeprägter als die Steuerung, die von der Anordnung des Substituenten am Schwefel (*exo*- oder *endo*-Übergangszustand) ausgeht. Die Produktverhältnisse lassen sich wiedergeben, wenn man eine 6.2fache Präferenz für axiale Bindungsbildung und eine 3.1fache Präferenz für den *exo*-Übergangszustand an-

nimmt. Beim **A**-Diastereomeren sind diese Einflüsse gegenläufig, beim **B**-Diastereomeren verstärken sich diese Effekte. Bei stereochemischen Situationen, die dem Diastereomeren **B** entsprechen, sollten also hohe Chiralitätsübertragungen vom Schwefel auf den Kohlenstoff möglich sein.

Die hier beobachtete *exo-endo*-Präferenz von 3.1 liegt in derselben Größenordnung, wie die (2.6) bei der Umlagerung des konformativ so gut wie unbelasteten (1-Cyclopentanylmethyl)-sulfoxids¹⁾. Die axial/äquatorial-Präferenz liegt mit 6.2 im üblichen Bereich^{4,5)}. Möglicherweise wird die axiale C–O-Bindung bei der Umlagerung **1** → **2** deshalb bevorzugt gebildet, weil sich dabei die neuentstehende Methylengruppe und die Sulfonsäureesterfunktion voneinander weg bewegen. Im Falle einer äquatorialen Bindungsknüpfung müssen sich diese Gruppen aneinander vorbeibewegen und verharren in nahezu ekliptischer Anordnung. Der damit verbundene A^(1,3)-strain¹⁶⁾ sollte also eine äquatoriale Bindungsbildung erschweren.

Konformativ bewegliche Cyclohexen-Derivate

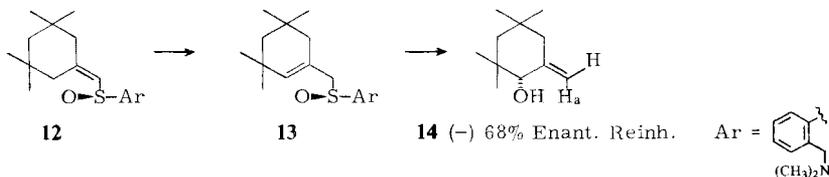
Die oben festgestellte Präferenz für eine axiale Bindungsbildung sollte auch bei der Umlagerung **1** → **2** Gültigkeit haben. Dabei kann die Reaktion ebenso über alle vier Übergangszustände **8**–**11** ablaufen. Allerdings ist nunmehr das Verhältnis der diastereomeren Halbsesselkonformationen **A** und **B** für das Molekül frei wählbar. Wir nehmen an, daß die relativen Energien der Paare von Übergangszuständen *endo*-axial **8** und *exo*-äquatorial **9** zum einen sowie *endo*-äquatorial **10** und *exo*-axial **11** zum anderen durch den Wechsel des Substituenten von R = *tert*-Butyl zu R = H nicht verändert werden, da die Substituenten jeweils weit vom Reaktionsort entfernt sind. Damit sollten die an **5** bestimmten Selektivitäten auch für die Umlagerung des unsubstituierten Cyclohexen-Derivats **1** Gültigkeit haben. Hier fand man¹⁾, daß 80% der Reaktion über die *exo*-Übergangszustände **9** und **11** (R jeweils H) und 20% über die *endo*-Übergangszustände **8** und **10** (R jeweils H) abgelaufen waren. Durch Kombination mit den aus der Umlagerung von **5** bestimmten Selektivitäten kann man das Verhältnis abschätzen, in dem die Umlagerung von **1** über Halbsesselkonformationen des Typs **B** bzw. **A** verlaufen ist. Aus **B**:**A** = n folgt der Ansatz

$$[(51 n/54) + (16/46)]/[(3 n/54) + (30/46)] = 80/20$$

und damit n = 3.2. In Anbetracht der Fehler dieser Abschätzung darf zumindest geschlossen werden, daß ca. 3/4 der Umlagerung von **1** über die Halbsesselkonformation des **B**-Typs abgelaufen ist. Als Gesamtbild ergeben sich folgende Reaktionsanteile an der Umlagerung von **1** bei 25°C:

<i>exo</i> -axial	11 (R = H)	72%
<i>endo</i> -axial	8 (R = H)	16%
<i>exo</i> -äquatorial	9 (R = H)	8%
<i>endo</i> -äquatorial	10 (R = H)	4%

Wir wollten diese Interpretation noch an einem weiteren konformativ flexiblen Cyclohexenderivat überprüfen. Dazu wurde ausgehend von 3,3,5,5-Tetramethyl-1-cyclohexanon das Vinylsulfoxid **12** dargestellt und nach Isomerisierung zum Allylsulfoxid **13** mit Hilfe der Technik der intramolekularen thiophilen Spaltung¹⁷⁾ in das Methylencyclohexanol **14** übergeführt.



Die absolute Konfiguration des erhaltenen (-)-**14** ist nicht gesichert. Für die Zuordnung der *R*-Konfiguration spricht ein Vergleich der Drehwerte mit (*R*)-(-)-**3** bzw. mit (-)-**7**, sofern in **14** die Konformation mit axialer OH-Gruppe überwiegt¹²⁾. Weiterhin folgt diese Zuordnung einer empirischen Regel¹⁸⁾ über die relative Größe der Eu(TFC)₃¹³⁾-induzierten Shifts von H_a bei Methylenealkanolen, wonach mit dem *d*-camphorato-Reagens H_a des *S*-Enantiomeren stärker verschoben wird als das entsprechende Signal des *R*-Isomeren. Schließlich stimmt die Annahme der *R*-Konfiguration von **14** mit dem erwarteten¹⁾ überwiegenden (84%) Reaktionsablauf über den *exo*-Übergangszustand überein.

Betrachtet man die Übergangszustände **8**–**11**, so sollte im Falle der Umlagerung von **13** durch die Anwesenheit der Methylgruppen in erster Linie der Übergangszustand **10** (*endo*-äquatorial) durch Wechselwirkung zwischen dem Arylrest und einer Methylgruppe selektiv destabilisiert werden. Die relative Energie der anderen drei Übergangszustände sollte demgegenüber nur geringfügig verändert werden. Nimmt man an, daß deswegen die Umlagerung über den Übergangszustand **10** ausbleibt, so sollte man folgende Reaktionsanteile erwarten:

exo-axial 75%, *endo*-axial 17% und *exo*-äquatorial 8%, was einem *exo/endo*-Verhältnis von 83:17 entspricht. Aus der Enantiomerenreinheit von **14** und der angenommenen absoluten Konfiguration folgt *exo:endo* = 84:16. Diese Übereinstimmung kann zwar als weitere Bestätigung der auf Seite 859 dargelegten Überlegungen gewertet werden, da jedoch die Unterschiede bei der Umlagerung von **13** und **1** sehr gering sind, sollte das Ergebnis andererseits auch nicht überinterpretiert werden.

Diese Untersuchung wurde in dankenswerter Weise von der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* unterstützt. S. Goldmann dankt dem *Verband der Chemischen Industrie* für ein Promotionsstipendium. Weiterhin gilt unser Dank der *BASF Aktiengesellschaft* und der *BAYER Aktiengesellschaft* für großzügige Chemikalienspenden.

Experimenteller Teil¹⁹⁾

1. (-)-(*R*)-(4-Isopropylcyclohexyliden)-*p*-tolyl-sulfoxid (**4a**): 14.5 g (55 mmol) (+)-(*S*)-(*p*-Tolylsulfinyl)methanphosphonsäure-dimethylester in 200 ml wasserfreiem THF wurden bei -78°C mit 40 ml (61 mmol) *n*-Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 1 h wurden 7.75 g (55 mmol) 4-Isopropyl-1-cyclohexanon²⁰⁾ in 30 ml THF zugetropft. Nach Auftauen über 2 h wurde 3mal mit je 50 ml gesättigter Ammoniumchloridlösung gewaschen. Die organische Phase wurde bei 50°C i. Vak. vom Lösungsmittel befreit. Nach Aufnehmen in 100 ml Wasser wurde 4mal mit je 50 ml Chloroform extrahiert. Nach Trocknen über MgSO₄ wurde das Lösungsmittel bei 80°C i. Vak. abgezogen; 14.65 g (96%) **4a** als gelbliches Öl. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -250^{\circ}$ ($c = 1.0$ in Aceton).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.9$ (d, $J = 6$ Hz, 6H), 0.9–2.5 (m, 9H), 2.4 (s, 3H), 3.1–3.6 (m, mit $J = 14$ Hz, 1H), 6.0 (s, br., 1H), 7.4 (AB, $J = 8$ Hz, 4H).

$\text{C}_{17}\text{H}_{24}\text{OS}$ (276.4) Ber. C 73.86 H 8.75 S 11.60 Gef. C 73.89 H 8.62 S 11.44

2. *1(7)-p-Menthen-2-ol* (**6a** und **7a**): 8.30 g (30 mmol) rohes **4a** in 100 ml wasserfreiem THF wurden bei -10°C zu einer Suspension von 1.60 g (40 mmol) Kaliumhydrid in 80 ml THF gegeben. Nach 2 h Rühren bei 0°C wurde bei -10°C mit einer Lösung von 5.6 g (40 mmol) Trimethylphosphit und 2.9 g (36 mmol) Dimethylammoniumchlorid in 40 ml Methanol versetzt. Nach 5 d bei Raumtemp. wurde mit 50 ml gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung gewaschen und 4mal mit je 50 ml Ether extrahiert. Nach Befreien der organischen Extrakte vom Lösungsmittel wurde der Rückstand durch Wasserdampfdestillation gereinigt. Durch Extraktion mit Chloroform gewann man 6.1 g eines gelblichen Öls. Zur Bestimmung des Verhältnisses von **6a**:**7a** wurde eine Probe gaschromatographisch (3 m \times 0.3 cm-Säule mit 5% Apiezon M auf Chromosorb G AW-DMCS, 60–80 mesh, $120^\circ\text{C}/34$ psi Helium) untersucht: **6a**:**7a** = 19.4:80.6. Um die Trennung zu erleichtern, wurde das vorhandene Thioanisol durch Reaktion mit 6.4 g (30 mmol) Natriummetaperiodat in 50 ml Methanol über Nacht oxidiert. Danach isolierte man durch Gaschromatographie (1.8 m \times 0.6 cm-Säule wie oben, 160°C , 100 ml He/min) 2.45 g **7a** und 0.4 g **6a** (zus. 62%).

trans-1(7)-p-Menthen-2-ol (**7a**): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.9$ (d, $J = 6$ Hz, 6H), 0.8–2.7 (m, 9H), 4.35 (m, *CHOH*, Halbwertsbreite = 6 Hz, 1H), 4.75 (m, 2H). Die Enantiomerenreinheit wurde an einer Lösung von 20.0 mg **7a** und 180.9 mg $\text{Eu}(\text{TFC})_3^{13}$ in 0.5 ml CDCl_3 zu 25% bestimmt. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +19.8^\circ$ ($c = 12.0$ in Ethanol). Vgl.⁹⁾ $[\alpha]_{\text{D}} = 94.9^\circ$.

cis-1(7)-p-Menthen-2-ol (**6a**): $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.9$ (d, $J = 6$ Hz, 6H), 0.8–2.6 (m, 9H), 4.2 (m, *CHOH*, Halbwertsbreite = 19 Hz, 1H), 4.85 (m, 2H). Die Enantiomerenreinheit wurde an einer Lösung von 22.0 mg **6a** und 13.9 mg $\text{Eu}(\text{TFC})_3^{13}$ zu 76% bestimmt. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -8.0^\circ$ ($c = 8.25$ in Ethanol). Vgl.⁹⁾ $[\alpha]_{\text{D}} = +8.5^\circ$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$ (154.3) Ber. C 77.87 H 11.76 **7a**: Gef. C 78.16 H 11.80

6a: Gef. C 78.12 H 11.86

3. *(-)-(R)-(4-tert-Butylcyclohexyliden)-p-tolyl-sulfoxid* (**4b**): 15.8 g (60 mmol) (+)-(S)-(p-Tolylsulfinyl)methanphosphonsäure-dimethylester und 9.25 g (60 mmol) 4-tert-Butyl-1-cyclohexanon wurden wie unter 1. umgesetzt und aufgearbeitet: 17.2 g (98%) rohes **4b**. $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.9$ (s, 9H), 0.95–2.35 (m, 8H), 2.4 (s, 3H), 3.2–3.7 (m, mit $J = 13$ Hz, 1H), 6.0 (s, 1H), 7.4 (AB, $J = 8$ Hz, 4H).

Bei der Chromatographie von 4.5 g an 250 g Kieselgel mit Ether erhielt man 1.52 g eines Diastereomeren I mit $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -163^\circ$ ($c = 1.0$ in Aceton) und 1.56 g eines 2. Diastereomeren II mit $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -266^\circ$ ($c = 1.0$ in Aceton).

$\text{C}_{18}\text{H}_{26}\text{OS}$ (290.5) Ber. C 74.43 H 9.02 S 11.04 I: Gef. C 74.40 H 9.05 S 10.78

II: Gef. C 74.48 H 8.98 S 10.82

4. *3-tert-Butyl-6-methylen-1-cyclohexanol* (**6b** und **7b**): 8.7 g (30 mmol) rohes *(-)-(R)-4b* wurden wie unter 2. umgesetzt. Im Rohprodukt wurde das Verhältnis von **6b**:**7b** wie unter 2. gaschromatographisch zu 18.5:81.5 bestimmt. Das Rohprodukt wurde ohne Oxidation des Thioanisols wie unter 2. gaschromatographisch getrennt: *trans-7b* Schmp. 51–52°C: Die Enantiomerenreinheit wurde an einer Lösung von 23.5 mg **7b** und 172.3 mg $\text{Eu}(\text{TFC})_3^{13}$ in 0.5 ml CDCl_3 zu 25% bestimmt. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = +20.5^\circ$ ($c = 12.0$ in Ethanol).

cis-6b: Die Enantiomerenreinheit wurde an einer Lösung von 42.5 mg **6b** und 62.0 mg $\text{Eu}(\text{TFC})_3^{13}$ in 0.5 ml CDCl_3 zu 70% bestimmt. $[\alpha]_{\text{D}}^{20} = -6.4^\circ$ ($c = 8.25$ in Ethanol).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}$ (168.3) Ber. C 78.51 H 11.98 **7b**: Gef. C 78.53 H 12.03

6b: Gef. C 78.56 H 11.75

5. (-)-(*S*)-[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-(1-hydroxy-3,3,5,5-tetramethylcyclohexyl)-sulfoxid: Aus (-)-(*S*)-[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-methyl-sulfoxid¹¹) und 3,3,5,5-Tetramethyl-1-cyclohexanon wie in Lit.¹¹) beschrieben: Farblose Kristalle vom Schmp. 155°C (aus Ether). $[\alpha]_D^{25} = -137^\circ$ ($c = 22.2$ mg/ml Methanol).

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.8$ (s, 3H), 1.0 (s, 3H), 1.25 (s, 3H), 1.3 (s, 3H), 1.0–2.2 (m, 6H), 2.2 (s, 6H), 2.9 (d, $J = 13$ Hz, 1H), 3.0 (d, $J = 13$ Hz, 1H), 3.05 (d, $J = 13$ Hz, 1H), 4.0 (d, $J = 13$ Hz, 1H), 4.4 (s, OH), 7.0–7.8 (m, 3H), 8.0–8.3 (m, 1H).

C₂₀H₃₃NO₂S (351.6) Ber. C 68.33 H 9.46 N 3.98 Gef. C 68.60 H 9.52 N 4.19

6. (-)-(*S*)-[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-(3,3,5,5-tetramethyl-1-(trimethylsilyloxy)cyclohexyl)-sulfoxid: 4.24 g (10.0 mmol) des (-)-(*S*)-Hydroxy-sulfoxids nach 5. wurden in 20 ml Chloroform mit 2.9 ml (20 mmol) Trimethylsilylimidazol 5 d bei Raumtemp. belassen. Nach Abziehen der flüchtigen Komponenten i. Vak. bei 60°C wurde in 100 ml Petrolether (40–60°C) aufgenommen. Das im Kühlschrank ausgefallene Imidazol wurde abfiltriert und das Filtrat i. Vak. vom Lösungsmittel befreit: 4.19 g (99%) farbloses Öl. $[\alpha]_D^{25} = -109^\circ$ ($c = 21.8$ mg/ml CCl₄).

¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.0$ (s, 9H), 1.0 (s, 6H), 1.2 (s, 6H), 1.1–2.1 (m, 6H), 2.2 (s, 6H), 2.7 (d, $J = 12$ Hz, 1H), 3.0 (d, $J = 13$ Hz, 1H), 3.1 (d, $J = 12$ Hz, 1H), 4.0 (d, $J = 13$ Hz, 1H), 7.0–7.7 (m, 3H), 8.0 (d, $J = 7$ Hz, 1H).

C₂₃H₄₁NO₂SSi (423.7) Ber. C 65.19 H 9.75 N 3.31 Gef. C 65.22 H 9.71 N 3.16

7. (+)-(*S*)-[2-(Dimethylaminomethyl)phenyl]-(3,3,5,5-tetramethylcyclohexyliden)-sulfoxid (**12**): 2.12 g (50 mmol) des (-)-(*S*)-Trimethylsilyloxy-sulfoxids nach 6. wurden wie in Lit.¹¹) umgesetzt: 1.57 g (94%) **12** vom Schmp. 85–88°C. Zur Analyse wurde eine Probe mit Aceton an Kieselgel chromatographiert. $[\alpha]_D^{25} = +19^\circ$ ($c = 25.0$ mg/ml CCl₄).

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.9$ –1.2 (4s, je 3H), 1.4 (s, 2H), 2.0 (s, 2H), 2.2 (d, $J = 13$ Hz, 1H), 2.2 (s, 6H), 2.8 (d, $J = 13$ Hz, 1H), 3.35 (d, $J = 14$ Hz, 1H), 3.7 (d, $J = 14$ Hz, 1H), 6.2 (s, 1H), 7.4–7.9 (m, 3H), 8.1–8.4 (m, 1H).

C₂₀H₃₁NOS (333.5) Ber. C 72.02 H 9.37 N 4.20 Gef. C 72.05 H 9.34 N 3.91

8. (-)-(*R?*)-2,2,4,4-Tetramethyl-6-methylen-1-cyclohexanol (**14**): 1.0 g (3.0 mmol) (+)-(*S*)-**12** in 10 ml wasserfreiem THF wurden bei Raumtemp. zu einer Suspension von 0.24 g (6.0 mmol) Kaliumhydrid in 3 ml THF gegeben und 30 min gerührt. Die Lösung des Anions wurde mit einer Kolbenpipette abgehoben und in Eiswasser gespritzt. Das THF wurde bei 0°C abgezogen und der Rückstand unter Kühlen zwischen Wasser und Methylenchlorid verteilt. Die organische Phase ergab nach Trocknen über Na₂SO₄ und Entfernen des Lösungsmittels 0.93 g (93%) **13** als Öl.

¹H-NMR (CCl₄): $\delta = 0.8$ –1.1 (3s, 12H), 1.4 (s, 2H), 1.9 (s, 2H), 2.2 (s, 6H), 3.1 (d, $J = 13$ Hz, 1H), 3.15 (d, $J = 12$ Hz, 1H), 3.6 (d, $J = 12$ Hz, 1H), 3.95 (d, $J = 13$ Hz, 1H), 5.4 (s, 1H), 7.2–7.7 (m, 3H), 8.0–8.2 (m, 1H).

Die Substanz wurde in 3 ml Methylenchlorid mit 0.82 g (10 mmol) Dimethylammoniumchlorid 60 d bei Raumtemp. belassen. Nach Befreien vom Lösungsmittel wurde der Rückstand mit Wasserdampf destilliert und das Destillat mit Methylenchlorid extrahiert. Nach Trocknen des Extraktes über Na₂SO₄ gewann man durch Gaschromatographie (1.5 m × 0.8 cm-Säule mit Apiezon M auf Chromosorb G-AW-DMCS/60–80 mesh, 120°C, 150 ml He/min) 0.21 g (45%) **14** als farblose Kristalle vom Schmp. 34–39°C. $[\alpha]_D^{25} = -6^\circ$ ($c = 18.1$ mg/ml Methanol).

¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 0.9$ (s, 9H), 1.0 (s, 3H), 1.3–1.4 (m, 2H), 1.6 (s, OH), 1.9 (d, $J = 14$ Hz, 1H), 2.2 (d, $J = 14$ Hz, 1H), 3.8 (s, 1H), 4.9 (s, br., 1H), 5.0 (s, br., 1H).

Die Enantiomerenreinheit wurde an einer Lösung von 16.0 mg **14** und 13.0 mg Eu(TFC)₃¹³) in 0.5 ml CDCl₃ zu 68% bestimmt.

C₁₁H₂₀O (168.3) Ber. C 78.51 H 11.98 Gef. C 78.60 H 12.03

Literatur

- ¹⁾ III. Mitteil.: *R. W. Hoffmann, S. Goldmann, R. Gerlach* und *N. Maak*, Chem. Ber. **113**, 845 (1980), vorstehend.
- ²⁾ *E. J. Corey* und *R. A. Sneed*, J. Am. Chem. Soc. **78**, 6269 (1956); *O. Eisenstein, J. Klein* und *J. M. Lefour*, Tetrahedron **35**, 225 (1979), dort weitere Literatur.
- ³⁾ Für eine Ausnahme siehe z. B. Lit. ⁴⁾, S. 588.
- ⁴⁾ *H. O. House*, Modern Synthetic Reactions, 2. Aufl., S. 507, 575, 595, W. A. Benjamin, Menlo Park 1972.
- ⁵⁾ *G. B. Trimitsis* und *E. M. Van Dam*, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1974**, 610; *F. M. Laskovics* und *E. M. Schulman*, J. Am. Chem. Soc. **99**, 6672 (1977); *H. O. House* und *M. J. Umen*, J. Org. Chem. **38**, 1000 (1973); *P. G. Gassman, D. P. Gilbert* und *S. M. Cole*, ebenda **42**, 3233 (1977); *E. J. Corey* und *D. Enders*, Chem. Ber. **111**, 1337 (1978); *S. Bozzini, S. Gretton, G. Pellizer, A. Risaliti* und *A. Stener*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1 **1979**, 869.
- ⁶⁾ *F. E. Ziegler*, Acc. Chem. Res. **10**, 227 (1977).
- ⁷⁾ *R. F. Church, R. E. Ireland* und *J. A. Marshall*, J. Org. Chem. **27**, 1118 (1962), geben ein weiteres Beispiel axialer Bindungsknüpfung bei der Claisen-Umlagerung, wobei steuernde Einflüsse anderer Substituenten nicht ausgeschlossen sind; vgl. auch: *F. Rouessac* und *H. Zamarlik*, Tetrahedron Lett. **1979**, 3417.
- ⁸⁾ Vgl. Kurzmitteilung *R. W. Hoffmann, R. Gerlach* und *S. Goldmann*, Tetrahedron Lett. **1978**, 2599.
- ⁹⁾ *G. O. Schenk, K. Gollnick, G. Buchwald, S. Schroeter* und *G. Ohloff*, Liebigs Ann. Chem. **674**, 93 (1964); *R. L. Kenney* und *G. S. Fisher*, J. Org. Chem. **28**, 3509 (1963).
- ¹⁰⁾ *M. Mikolajczyk, W. Midura, S. Grzejszczak, A. Zatorski* und *A. Chęfczynska*, J. Org. Chem. **43**, 473 (1978). Die dort angegebene Bezeichnung (+)-(R)- muß aufgrund der Prioritätsregel (+)-(S)- lauten.
- ¹¹⁾ *R. W. Hoffmann, S. Goldmann, N. Maak, R. Gerlach, F. Frickel* und *G. Steinbach*, Chem. Ber. **113**, 819 (1980).
- ¹²⁾ *M. T. P. Viet, J. Lessard* und *J. K. Saunders*, Tetrahedron Lett. **1979**, 317.
- ¹³⁾ *H. L. Goering, J. N. Eikenberry* und *G. S. Koermer*, J. Am. Chem. Soc. **93**, 5913 (1971).
- ¹⁴⁾ *W. Auf der Heyde* und *W. Lüttke*, Chem. Ber. **111**, 2384 (1978), dort weitere Literatur.
- ¹⁵⁾ *J. A. Hirsch*, Top. Stereochem. **1**, 199 (1976).
- ¹⁶⁾ *F. Johnson*, Chem. Rev. **68**, 375 (1968).
- ¹⁷⁾ *R. W. Hoffmann* und *S. Goldmann*, Chem. Ber. **111**, 2716 (1978).
- ¹⁸⁾ *S. Goldmann* und *R. Gerlach*, unveröffentlicht; vgl. *S. Goldmann*, Dissertation Univ. Marburg 1979.
- ¹⁹⁾ Allgemeine Bemerkungen s. Lit. ¹¹⁾.
- ²⁰⁾ *R. L. Frank, R. E. Berry* und *O. L. Shotwell*, J. Am. Chem. Soc. **71**, 3889 (1949).