

Metallierte Stickstoff-Derivate der Kohlensäure in der organischen Synthese, XXVII. — Homoaldol-Reaktion, VII<sup>1)</sup>

## Lithierung acyclischer *N,N*-Dialkylcarbamidsäure-2-alkenylester; Silylierung und $\gamma$ -selektive $\alpha$ -Hydroxyalkylierung von Homoenolat-Reagenzien<sup>2)</sup>

Dieter Hoppe\*<sup>3)</sup>, Rudolf Hanko<sup>4)</sup>, Alfons Brönneke<sup>5)</sup>, Florian Lichtenberg<sup>6)</sup> und Ede van Hülsen<sup>7)</sup>

Institut für Organische Chemie der Universität Göttingen,  
Tammannstr. 2, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 24. Juli 1984

*N,N*-Dialkylcarbamidsäure-2-alkenylester **20** werden durch *n*-Butyllithium/TMEDA zu den Lithium-Verbindungen **21** deprotoniert, welche als vielseitige Homoenolat-Reagenzien verwendbar sind. Die Diisopropylcarbamoyloxy-Gruppe wird unterhalb von  $-70^{\circ}\text{C}$  nicht von Butyllithium angegriffen. Sie verleiht den  $\alpha$ -Protonen in **20** eine hohe kinetische Acidität; daher sind auch 1-Oxyallyl-Anionen **21**, welche bis zu zwei Alkylgruppen in beliebiger Anordnung tragen, einfach zugänglich. — Die Umsetzung von **21** mit Chlortrimethylsilan ergibt die Silane **28** und/oder **29**; dabei wird die Regiochemie weitgehend von der Position vorhandener Methylgruppen bestimmt. — Aldehyde oder Ketone **14** addieren sich an **21** hoch  $\gamma$ -regioselektiv zu 4-Hydroxyenolcarbamaten **30**, welche unter Quecksilbersalz-Katalyse zu 2-Methoxytetrahydrofuranen ( $\gamma$ -Lactolethern) **33** methanolisiert werden. Durch nachfolgende Oxidation werden  $\gamma$ -Lactone **34** erhalten. Nach *O*-Acetylierung von **30** zu **32** mit anschließender Hydrolyse werden  $\gamma$ -Acetoxyalkanale oder -alkanone **36** gewonnen. Somit ermöglicht die Methode eine allgemeine und flexible präparative Lösung für die Homoaldol-Reaktion. — Die (*2E*)- und (*2Z*)-Butenyllithium-Verbindungen **21g** und **h** sind unter den Reaktionsbedingungen konfigurationsstabil; damit ist eine wichtige Voraussetzung für *syn*- und *anti*-selektive Homoaldol-Reaktionen erfüllt. — *N,N*-Dimethylthiocarbamidsäure-*S*-(2-alkenylester) **12** lassen sich analog zu **20** deprotonieren und hydroxyalkylieren, doch sind die Enolthiocarbamate **15** nicht zu Homoaldolen hydrolysierbar.

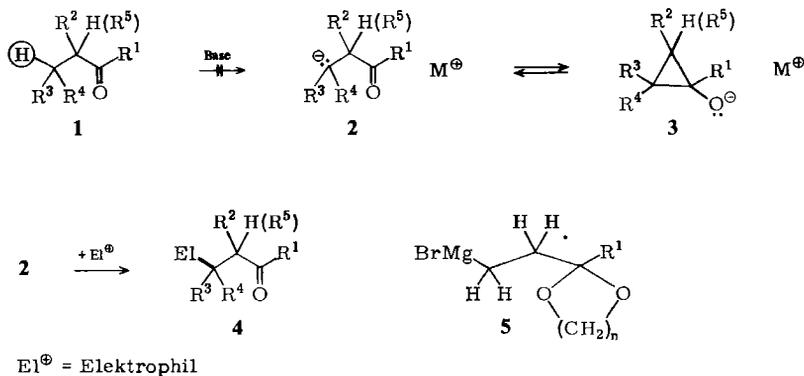
Metallated Nitrogen Derivatives of Carbonic Acid in Organic Synthesis, XXVII<sup>1)</sup>. — Homoaldol Reaction, VII<sup>2)</sup>

Lithiation of Acyclic 2-Alkenyl *N,N*-Dialkylcarbamates. — Silylation and  $\gamma$ -Selective  $\alpha$ -Hydroxyalkylation of Homoenolate Reagents<sup>3)</sup>

2-Alkenyl *N,N*-dialkylcarbamates **20** are deprotonated by *n*-butyllithium/TMEDA to form lithium compounds **21** which are versatile homoenolate reagents. The diisopropylcarbamoyl group is not attacked by butyllithium below  $-70^{\circ}\text{C}$ . Due to the high kinetic acidity of the  $\alpha$ -protons in **20**; 1-oxyallyl anions **21**, bearing up to two alkyl groups in any given distribution are accessible. — The reaction of **21** with chlorotrimethylsilane gives silanes **28** and/or **29**. The regiochemistry of the silylation is mainly controlled by the position of methyl

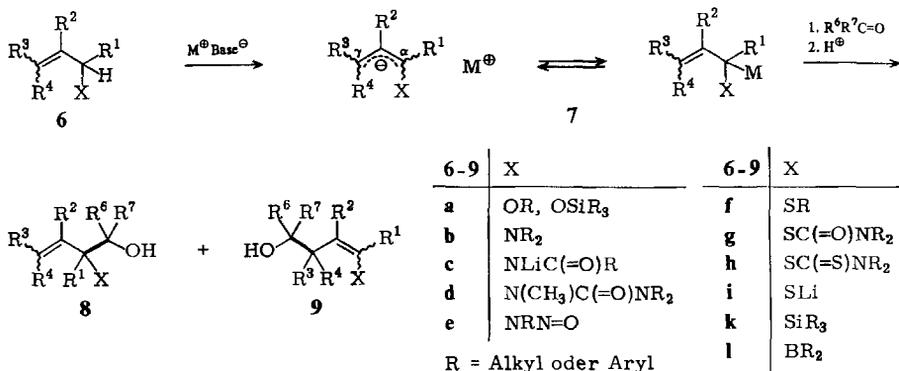
groups present in **21**. — The addition of aldehydes or ketones **14** to **21** proceeds with high  $\gamma$ -selectivity yielding 4-hydroxyenol carbamates **30**, which are methanolized in the presence of catalytic amounts of mercuric salts to afford 2-methoxytetrahydrofurans ( $\gamma$ -lactol ethers) **33**. Subsequent oxidation of **33** yields  $\gamma$ -lactones **34**. Alternatively, *O*-acetyl derivatives **32** are hydrolyzed to afford  $\gamma$ -acetoxyalkanal or -alkanones **36**. Altogether, the method provides a general and flexible way for realization of homoaldol reactions. — (*2E*)- and (*2Z*)-butenyllithium compounds **21g** and **h** are configuratively stable at the reaction conditions, which is an important requirement for accomplishment of *syn*- and *anti*-diastereoselective homoaldol reactions. — *S*-(2-alkenyl) *N,N*-dimethylthiocarbamates **12** are similarly deprotonated and hydroxyalkylated, but hydrolysis of enol thiocarbamates **15** to prepare homoaldols is not feasible.

Unter den umgepolten Synthesebausteinen kommt  $d^3$ -Synthonen<sup>8)</sup>, wie sie die Homo-enolat-Anionen<sup>9,10)</sup> **2** von Aldehyden und Ketonen **1** darstellen, besondere Bedeutung zu: Sie ermöglichen die elektrophile  $\beta$ -Substitution von Aldehyden und Ketonen **1** zu kettenverlängerten Carbonylverbindungen **4**. Zwar treten Homo-enolat-Anionen als kurzlebige Zwischenstufen bei der Deprotonierung von **1** unter drastischen Bedingungen<sup>9)</sup> und bei der Öffnung von Cyclopropanolaten **3** auf<sup>11)</sup>, doch lassen sich präparativ nutzbare Konzentrationen von **2** nicht erzielen. Ausnahmen sind nur dann möglich, wenn in **2** mit  $R^3$  oder  $R^4$  stark elektronenziehende Gruppen wie Nitro, Cyano, Sulfonyl oder Carbonyl zugegen sind<sup>9)</sup>. Wenn  $R^3$  oder  $R^4$  nicht zur Stabilisierung beitragen können, muß man auf synthetische Äquivalente<sup>10)</sup> für **2** zurückgreifen. Darin sollte mindestens die Carbonylgruppe vor nucleophilem Angriff geschützt und die Acidität ihr benachbarter Protonen vermindert sein. Ein frühes Beispiel dafür sind  $\beta$ -magnesierte Acetale und Ketale<sup>12)</sup> des Typs **5** ( $n = 2$  oder  $3$ ), doch werden als  $R^3-R^4$  nur Wasserstoffatome zugelassen<sup>12)</sup>.



Eine im Prinzip einfachere und auch flexiblere Lösung des Homo-enolat-Problems können 1-heterosubstituierte Allylmetall-Derivate des Typs **7** bieten; wegen der Resonanzstabilisierung des Allyl-Anions sind sie oft durch Deprotonierung der entsprechenden Alkene **6** zugänglich. Ihre Umsetzung mit Aldehyden oder

Ketonen führt neben wechselnden Mengen der  $\alpha$ -Addukte **8** zu 4-Hydroxyalkenen **9**, deren Hydrolyse  $\gamma$ -Hydroxycarbonyl-Verbindungen (Homoaldole) **10** im Gemisch mit den cyclischen Tautomeren **11** ergibt; lediglich Addukte der Typen **9k** und **l** erfordern einen zusätzlichen Oxidationsschritt. Als Reagentien für die Homoaldol-Reaktion wurden bislang genutzt (oder sollten im Prinzip nutzbar sein) die Metallderivate von Allylalkyl-, -aryl- oder -silylethern<sup>13,14)</sup> **7a**, von Allylaminen<sup>10a,15)</sup> **7b**, -amidinen<sup>16)</sup> **7c**, -harnstoffen<sup>17)</sup> **7d** und -nitrosaminen<sup>18)</sup> **7e**, von Allylthioethern<sup>19)</sup> **7f**, -mercaptiden<sup>22)</sup> **7i**, -monothio-<sup>20)</sup> und -dithiocarbamaten<sup>21)</sup> **7g** und **h** sowie diejenigen von Allylsilanen<sup>23)</sup> **7k** und -boranen<sup>24)</sup> **7l**.



Ein Reagentientyp, welcher sich allgemeiner und verlässlich zur Homoaldol-Reaktion eignet, findet sich jedoch nicht darunter. Oft ist der nachgewiesene Zugang zu Allyl-Anionen des Typs **7** beschränkt auf die „Grundkörper“ (**7**, R<sup>1</sup>–R<sup>4</sup>=H) oder auf Derivate, welche mit R<sup>1</sup>–R<sup>4</sup> eine stabilisierende Phenyl-<sup>13f,15a,e)</sup> oder Vinylgruppe<sup>14b)</sup> tragen: eine 1- oder 3-Alkylgruppe wird nur in wenigen der Allylmetallverbindungen **7** toleriert. Das zweite, weitgehend ungelöste Problem besteht in der Regioselectivität der Carbonyladdition, denn von wenigen Ausnahmen<sup>13f–j,14b,17,23,24)</sup> abgesehen überwiegen  $\alpha$ -Addukte des Typs **8**. Beide Einschränkungen gelten zwar weniger für 1-thio-substituierte Allyl-Anionen<sup>19–21)</sup> **7f–h**, doch erweist sich hier die Hydrolyse der  $\gamma$ -Addukte **9f–h** zu **10** als schwierig<sup>22a,37)</sup> oder als bislang unmöglich<sup>6a)</sup>.

Wir berichten nun über eine einfache und generelle Lösung<sup>1–3,25,26)</sup> der mit der Homoaldol-Reaktion verbundenen Probleme. Diese Mitteilung befaßt sich mit der Lithiierung von *N,N*-Dialkylcarbamidsäure-2-alkenylestern **20**, dem Nachweis der Lithium-Derivate **21** durch Silylierung und ihre  $\gamma$ -selektive Umsetzung mit Aldehyden oder Ketonen **14** sowie mit ersten Studien zur diastereoselektiven Homoaldol-Reaktion<sup>1,25,27)</sup>.

## Stabilität und Regioselektivität

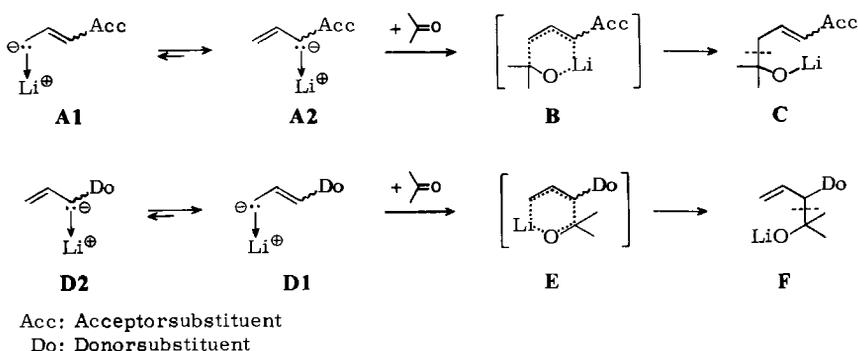
Um Anionen **7** durch Deprotonierung in ausreichender Konzentration zu erzeugen, sind deren Stabilität und eine hohe kinetische Acidität der Vorstufen **6** wichtige Voraussetzungen. Donorsubstituenten (wie OR, NR<sub>2</sub>, Alkyl) heben die Energie eines Anions **7** im Vergleich zum unsubstituierten Allyl-Anion an<sup>31)</sup>. Daher verläuft die Protonenabstraktion in Allylethern **6a**, welche mit R<sup>1</sup>, R<sup>3</sup> oder R<sup>4</sup> eine oder mehrere Methylgruppen tragen, nur noch sehr schleppend<sup>13,14)</sup>. Weitere Komplikationen ergeben sich aus leicht ablaufenden Isomerisierungen, wie Wittig-<sup>28)</sup>, Brook-<sup>29)</sup> und Acyl-Umlagerungen<sup>30)</sup>. In 1-Thioallyl-Anionen<sup>6a,19–21)</sup> **7f–h** ist wegen der Acceptorwirkung des Schwefels die Energie des HOMO relativ zum Allyl-Anion abgesenkt; sie „verkräften“ daher den „Elektronendruck“ von Alkylgruppen in den empfindlichen  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Positionen besser als die Anionen **7a**.

Die Regioselektivität der elektrophilen Substitution von unsymmetrischen Allyl-Anionen bietet auf den ersten Blick ein verwirrendes Bild<sup>10c)</sup>: So nehmen z.B. 1-Oxyallyllithium-Verbindungen **7a** unter kinetisch bestimmten Reaktionsbedingungen Aldehyde und Ketone bevorzugt in  $\alpha$ -Stellung zu **8a** auf<sup>13,14)</sup>, die Alkylierung jedoch liefert überwiegend  $\gamma$ -Addukte des Typs **9a**.

1-Thioallyllithium-Verbindungen<sup>6a,19–21)</sup> **7f–h** aber verhalten sich umgekehrt: überwiegend  $\gamma$ -Hydroxyalkylierung (zu Typ **9f–h**), jedoch  $\alpha$ -Alkylierung zu **8f–h**.

Der beobachtete Trend bei Alkylierungen (als Reaktionen mit einem hohen Anteil von Ladungskontrolle) wird durch das Allopolarisierungsprinzip von *Gompper* und *Wagner*<sup>31)</sup> aufgrund der unterschiedlichen Ladungspolarisierung in den (hypothetischen) „freien“ Anionen gut erklärt: Donor-Substituenten, wie Alkoxy, erzeugen eine höhere Ladungsdichte in der  $\gamma$ -Stellung; dort setzen Reaktionen, deren Übergangszustand von einem Ladungsausgleich profitiert, bevorzugt an.

Schema 1



Die Regiochemie der Carbonyladdition hingegen wird eher von der Struktur des Ionenpaares<sup>32)</sup> **A** bzw. **D** als von der Ladungsdichte im Allyl-Anion kontrol-

liert: Viele Indizien<sup>33)</sup> sprechen dafür, daß die Carbonyladdition an Allylmetalle – insbesondere im unpolaren Medium – der „elektrophilen Hilfestellung“ durch das Kation bedarf. Da ein sechsgliedriger pericyclischer Übergangszustand **B** bzw. **E** durchlaufen wird, bestimmt die Position des Kations den Eintrittsort der Hydroxyalkyl-Gruppe (Schema 1).

Alle Faktoren, die ein Ionenpaar des Typs **A2** (oder **D2**) begünstigen, sollten sich in einem großen Anteil an **C** – und damit in hoher  $\gamma$ -Selektivität – niederschlagen. Um das mobile Lithium-Ion weitgehend in der  $\alpha$ -Stellung (**A2**) zu halten, sollte ein Acceptorsubstituent (er bewirkt dort hohe Ladungsdichte), der zugleich die Möglichkeit zur intramolekularen Komplexierung des Kations bietet, ein gutes Mittel sein. Unsere Wahl fiel daher zunächst auf lithiierte *S*-Allyl-monothiocarbamate **13**, deren Alkylierung unabhängig von uns<sup>6a)</sup> auch von *Nakai* und *Mit-arbb.*<sup>20)</sup> untersucht wurden.

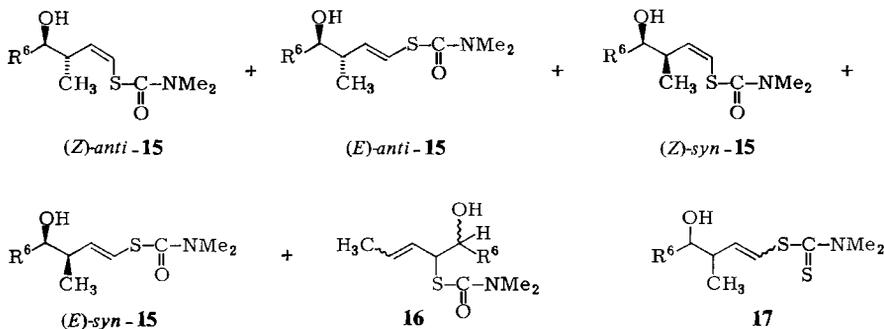
### Hydroxyalkylierung des Thiocarbamidsäureesters<sup>6a)</sup> **12**

Wie wir bei der Erzeugung von 1-Thio-vinyl-lithium-Verbindungen beobachteten<sup>34)</sup>, ist die Dimethylcarbamoylthio-Gruppe bei tiefer Temperatur hinreichend stabil gegen Lithiumdiisopropylamid (LDA) oder gar *sec*-Butyllithium. Erwartungsgemäß wird der (*E*)-Crotylthioester **12** durch LDA (THF/Hexan, 30 min bei  $-78^\circ\text{C}$ ) rasch und quantitativ in das Lithium-Derivat<sup>6a,20)</sup> **13** umgewandelt. Nach Zugabe von Benzaldehyd (**14d**) bzw. 2,2-Dimethylpropanal (**14c**), gefolgt von wäßriger Aufarbeitung, isoliert man Gemische der  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Addukte **15** und **16** (**15a**:**16a** = 72:28, 78% Ausb.; **15b**:**16b** = 95:5, 80%); **15** besteht aus drei der vier möglichen (racemischen<sup>35)</sup>) Diastereomeren (Tab. 1).



**12**: M = H  
**13**: M = Li

**14c**: R<sup>6</sup> = (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C, R<sup>7</sup> = H  
**d**: R<sup>6</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>7</sup> = H



**15, 16a**: R<sup>6</sup> = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>  
**15, 16b**: R<sup>6</sup> = C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>

Die stereochemische Zuordnung bezüglich der Olefin-Geometrie in **15** folgt aus den  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch ermittelten Kopplungskonstanten  $J_{1,2}$  ( $E$ : 16 Hz;  $Z$  = 10 Hz). Die relativen Konfigurationen bezüglich C-3 und -4 ergeben sich aus dem Vergleich der Kopplungskonstanten  $J_{3,4}$  (*anti*- und *syn*-**15a**: 7.0 und 5.0 Hz; *anti*- und *syn*-**15b**: 2.0 und 5.0 Hz)<sup>36)</sup> mit denen von analogen Dithiocarbamaten **17** (für **15a**)<sup>21)</sup> oder Carbamaten (für **15b**)<sup>25a)</sup>.

Tab. 1. Diastereomeren-Verhältnisse **15a, b**

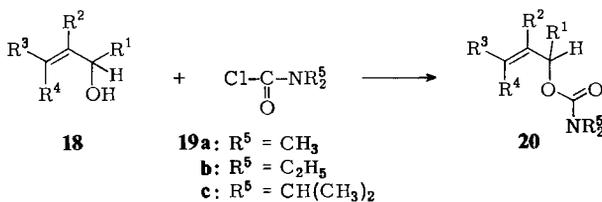
<b>15</b>	( <i>Z</i> )- <i>anti</i>	( <i>E</i> )- <i>anti</i>	( <i>Z</i> )- <i>syn</i>	( <i>E</i> )- <i>syn</i>
<b>a</b>	24	38	—	24
<b>b</b>	45	55	—	5

Über ähnliche Ergebnisse mit lithiierten Dithiocarbamaten berichten *Hayashi* et al.<sup>21c)</sup>. Diese Befunde wären als erste Beispiele für diastereoselektive Homoaldol-Reaktionen zu werten — wenn die Hydrolyse der Thioenolester vom Typ **15** und **17** zu  $\gamma$ -Hydroxyaldehyden gelänge. Ein Austausch des Schwefelatoms in **15** gegen Sauerstoff sollte die Hydrolyse erleichtern<sup>37)</sup>, doch bedeutet er zugleich eine verringerte CH-Acidität und eine gegenüber **13** herabgesetzte Stabilität der entsprechenden Lithium-Verbindung **21**.

### Herstellung der Carbamate **20**

Die *N,N*-Dialkylcarbamidsäure-2-alkenylester **20** gewann man aus 2-Alken-1-olen **18** und Carbamoylchloriden<sup>38)</sup> **19** in der Regel durch Erhitzen in überschüssigem Pyridin auf 90 °C (Variante A); thermolabile Ester wie **20l** wurden aus den entsprechenden Lithiumalkoholaten<sup>39)</sup> (*n*-Butyllithium; THF bei 20 °C; Variante B) erhalten; Tab. 2.

Reines (*E*)-2-Buten-1-ol (**18g**), Isomerenreinheit > 97%, und das angereicherte (*Z*)-Isomere **18h** (ca. 92%) erhielten wir durch Trennung des handelsüblichen *E/Z*-Gemischs an der Drehbandkolonne. Reines (*Z*)-**20h** (> 98% *Z*) wurde durch partielle Hydrierung von *N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-2-butinylester<sup>40)</sup> mit P2-Nickel/Ethylendiamin-Katalysator<sup>41)</sup> gewonnen.



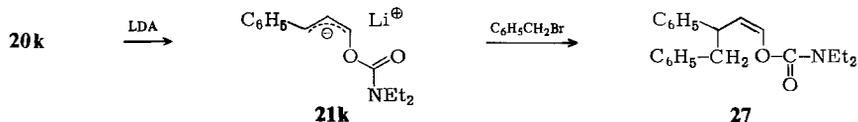
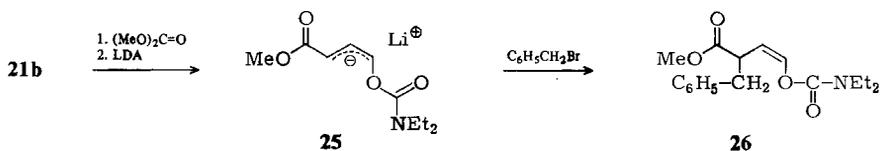
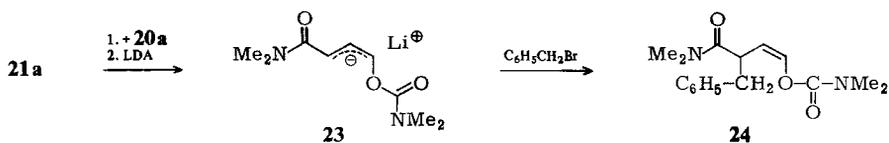
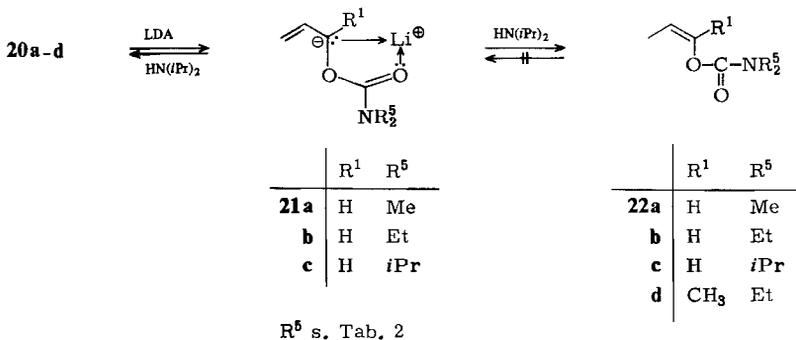
$\text{R}^1$ - $\text{R}^4$  siehe Tab. 2

### Erzeugung und Nachweis der Lithiumverbindungen **21**

Zur ersten Prüfung auf eine Deprotonierung wurde das *N,N*-Dimethyl-Derivat **20a** mit LDA in THF 30 min bei -78 °C gerührt und zum Nachweis entstandener

Tab. 2. Dargestellte *N,N*-Dialkylcarbamidsäure-2-alkenylester **20**

	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Variante	Ausb. %
<b>20a</b>	H	H	H	H	Me	A	90
<b>20b</b>	H	H	H	H	Et	A	90
<b>20c</b>	H	H	H	H	<i>i</i> Pr	A	90
<b>20d</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Et	A	87
<b>20e</b>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	<i>i</i> Pr	A	90
<b>20f</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	<i>i</i> Pr	A	88
<b>20g</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	<i>i</i> Pr	A	94
<b>20h</b>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	<i>i</i> Pr	A	91
<b>20i</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	<i>i</i> Pr	A	91
<b>20j</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	<i>i</i> Pr	A	85
<b>20k</b>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	Et	A	90
<b>20l</b>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Et	B	90





schritten: Mit **201** konnten wir auch nach 6stdg. Reaktionszeit keine Bildung von **211** nachweisen.

Tab. 3. Lithiierung und Silylierung der Carbamate **20**

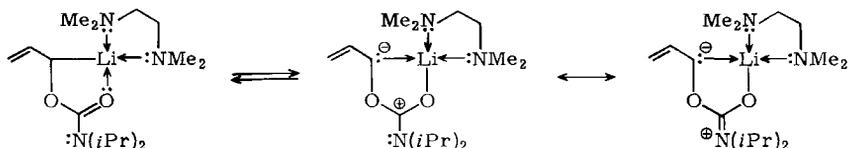
Edukt	Zwischen- produkt	Reaktions- zeit t min.	Produkte <u>28</u> , <u>29</u>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	Ausbeute <u>28</u> + <u>29</u> [%]	$\frac{\underline{28}}{\underline{29}}$ : $\frac{\underline{29}}{\underline{28}}$ ( $\gamma$ : $\alpha$ )	$\underline{Z}$ : $\underline{E}$
<u>20c</u>	<u>21c</u>	5	<u>28c</u> + <u>29c</u>	H	H	H	H	iPr	88	41 : 59	97 : < 3
<u>20d</u>	<u>21d</u>	30	a)	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Et	a)	—	—
<u>20e</u>	<u>21e</u>	30	<u>28e</u>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	iPr	88	95 : < 5	95 : < 5
<u>20f</u>	<u>21f</u>	15	<u>29f</u>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	iPr	80	> 5 : 95	—
<u>20g</u>	<u>21g</u>	15	<u>29g</u>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	iPr	93	> 5 : 95	< 5 : 95
<u>20h</u>	<u>21h</u>	15	<u>29h</u>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	iPr	93	> 5 : 95	95 : < 5
<u>20i</u>	<u>21i</u>	210	a)	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	iPr	a)	—	—
<u>20l</u>	<u>21l</u>	30	<u>29l</u>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	iPr	83	> 5 : 95	—
<u>20p</u>	—	480	—	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Et	0	—	—

a) Silylierung nicht durchgeführt; Nachweis von **21** siehe Tab. 4.

Die Breite des Zugangs zu **21**, welcher auch cyclische Derivate einschließt<sup>2b, 26</sup>, ist für 1-Oxyallylmetalle<sup>13, 14</sup>) ohne Beispiel. Die Diisopropylcarbamoyl-Gruppe – selbst bei tiefer Temperatur inert gegen Butyllithium – erhöht drastisch die Acidität der  $\alpha$ -Protonen in **20**. In ähnlichen Fällen wiesen *Beak*<sup>44, 45</sup>) und *Meyers*<sup>46</sup>) kürzlich nach, daß in einem der Protonenabstraktion vorgelagerten Gleichgewicht ein Assoziat aus dem Edukt mit Butyllithium und Solvensmolekülen auftritt. Je nach Donorkraft der Solvensmoleküle ist entweder dessen Bildung oder dessen Desolvatation geschwindigkeitsbestimmend für die Deprotonierung. Daher kommt der Auswahl (welche heute noch empirisch erfolgen muß) eines richtig abgestimmten Reaktionsmediums entscheidende Bedeutung zu.

Hier stellt der Komplexbildner TMEDA die Weichen: Wie an **20g** und **b** geprüft, kann Ether ohne Nachteil durch Pentan ersetzt werden, doch ist immer die Anwesenheit von molaren Mengen TMEDA erforderlich.

Die intramolekulare Komplexierung (Chelatisierung) des Lithium-Ions im Fünfring trägt offenbar in hohem Maße zur Dipolstabilisierung<sup>44</sup>) der Spezies **21** bei. Dies folgt nicht nur aus Modellrechnungen, die von *Houk*, *Beak* und *v. R. Schleyer*<sup>47</sup>) an Lithiomethyl-formiat ausgeführt wurden, sondern es zeigt sich auch im Experiment: Während die Verbindungen **21** in der Regel unterhalb von  $-70^\circ\text{C}$  persistent sind, bewirkt ein Austausch des Lithiums gegen Kalium eine rasche Umlagerung der Carbamoyl-Gruppe<sup>5b, 26</sup>).





Tab. 4. Hydroxyalkylierung der Lithium-Verbindungen 21

Edukte	Produkte	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	R <sup>4</sup>	R <sup>5</sup>	R <sup>6</sup>	R <sup>7</sup>	Ausbeute $\frac{30}{30}(\frac{31}{31})^a$ %	$\frac{30}{\gamma} : \frac{31}{\alpha}$	$\frac{30}{\gamma}, Z : E$
<u>20c</u> , <u>14f</u>	<u>30a</u> , <u>31a</u>	H	H	H	H	iPr	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>		93 : 7	97 : < 3
<u>20c</u> , <u>14h</u>	<u>30b</u> , <u>31b</u>	H	H	H	H	iPr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	80 (13)	85 : 15	97 : < 3
<u>20d</u> , <u>14f</u>	<u>30c</u> , <u>31c</u>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Et	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	65 (10)	87 : 13	95 : < 5
<u>20d</u> , <u>14g</u>	<u>30d</u>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	Et	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> -		40 <sup>b)</sup>	c)	95 : < 5
<u>20e</u> , <u>14a</u>	<u>30e</u> , <u>31e</u>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	iPr	CH <sub>3</sub>	H	28 (62)	31 : 69	97 : < 3
<u>20e</u> , <u>14c</u>	<u>30f</u>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	iPr	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	93	95 : < 5	97 : < 3
<u>20e</u> , <u>14e</u>	<u>30g</u> , <u>31g</u>	CH <sub>3</sub>	H	H	H	iPr	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=CH	H	60 (13)	83 : 17	95 : < 5
<u>20g</u> , <u>14a</u>	<u>30h<sup>d)</sup></u>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	iPr	CH <sub>3</sub>	H	76	80 : 20	97 : < 3
<u>20h</u> , <u>14a</u>	<u>30h<sup>d)</sup></u>								73	83 : 17	36 : 64
<u>20g</u> , <u>14c</u>	<u>30i<sup>d)</sup></u>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	iPr	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	78	84 : 16	97 : < 3
<u>20h</u> , <u>14c</u>	<u>30i<sup>d)</sup></u>								78	85 : 15	30 : 70
<u>20i</u> , <u>14c</u>	<u>30i<sup>d)</sup></u>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	iPr	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	H	87	97 : < 3	67 : 33
<u>20i</u> , <u>14b</u>	<u>30k</u>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	iPr	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	H	87	97 : < 3	< 5 : 95
<u>20i</u> , <u>14d</u>	<u>30l</u>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	iPr	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	H	75	97 : < 3	< 5 : 95

<sup>a)</sup> Nach Isolierung durch Flüssigkeitschromatographie. — <sup>b)</sup> Niedrige Ausbeute bedingt durch „Selbstkondensation“ von **20d**. — <sup>c)</sup> Nicht bestimmt. — <sup>d)</sup> Diastereomere, siehe Tab. 5.

Wir folgern daraus, daß in der Regel ein vom Chelat-stabilisierten Ionenpaar ausgehender pericyclischer Reaktionsverlauf vorherrscht. Andere (oligomere) Aggregate und solvensgetrennte Ionenpaare **21** reagieren mit geringerer  $\gamma$ -Selektivität und kommen zum Zuge, wenn ihr Gleichgewichtsanteil aufgrund fehlender  $\gamma$ -Substituenten beträchtlich ist oder aber bei sehr carbonylaktiven Reaktionspartnern, welche der elektrophilen Hilfestellung weniger bedürfen.

$\gamma$ -Addukte **30**, die ein 1-H-Atom tragen, werden im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum an der Absorption um 7.0 ppm erkannt [(*Z*)-**30**:  $J_{1,2} \approx 6.5$  Hz; (*E*)-**30**:  $J_{1,2} \approx 13$  Hz]. 1-Methyl-substituierte Enolcarbamate wie **30c–g, j** lassen sich <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch anhand der chemischen Verschiebung der 1-CH<sub>3</sub>-Gruppe zuordnen:  $\delta \approx 20$  für (*Z*)-**30** und  $\approx 16$  für (*E*)-**30**. In einigen Addukten **30** ist bei Raumtemperatur die Rotation der Diisopropylamino-Gruppe eingeschränkt, denn in den <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren ( $\delta \approx 4$  und 1.2 sowie  $\approx 45$  und 20–21) fallen temperaturabhängig Linienverbreiterungen und -aufspaltungen auf.

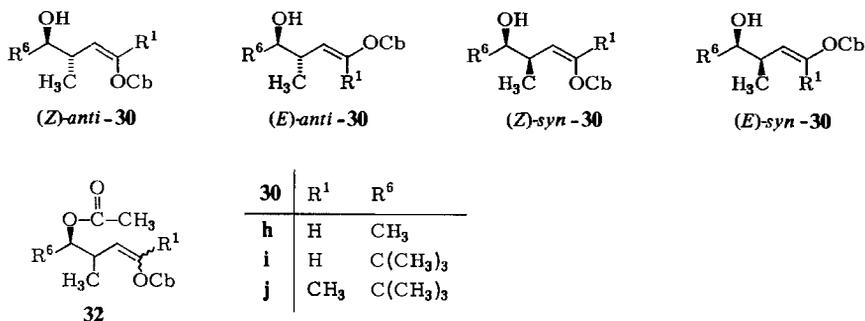
$\alpha$ -Addukte **31** sind im Dünnschichtchromatogramm (Kieselgel, Ether/Petrol-ether) durch ihre geringere Polarität und ihre langsamere Anfärbung mit Iod-Dampf erkennbar. Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>) sind die Multipletts der 2- und 3-Vinylprotonen (5–6 ppm) oder der 1-CH<sub>2</sub>O-Gruppe ( $\approx 6.0$  ppm) charakteristisch.

Die Kombination prochiraler Komponenten **21** und **14** (Produkte **30h–j**) liefert Gemische der Diastereomeren *anti*- und *syn*-**30** mit wenig ausgeprägter Stereoselektivität (Tab. 5). Beides — Diastereoselektivität und Regioselektivität — wird durch Lithium-Titan-Austausch<sup>25b,c)</sup> beträchtlich erhöht; bei **21g** und **h** führt auch der Diisobutylaluminium-Rest<sup>25a,1)</sup> zum Erfolg.

Die Diastereomeren- und Isomeren-Verhältnisse wurden durch Integration relevanter Signale im  $^{13}\text{C}$ - oder  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Isomeren-Mischung, kapillargaschromatographisch sowie durch Kombination dieser Methoden bestimmt.

Bislang ohne Ausnahme fanden wir auf Silikon SE 54 als stationäre Phase zunehmende Retentionszeiten in der Folge **31** (Diastereomere)  $< (Z)\text{-anti-30} < (Z)\text{-syn-30} < (E)\text{-anti-} < (E)\text{-syn-30}$ . Ein analoges Retentionsverhalten von diastereomeren Homoallylalkoholen (**30**, H für OCb) wurde von *Gault* und *Felkin*<sup>51)</sup> zur stereochemischen Zuordnung herangezogen.

Die relativen Konfigurationen der Diastereomeren *anti*- und *syn*-**30h** und **-30i** haben wir durch ozonolytischen Abbau der *O*-Acetate **32** zu 3-Acetoxyalkansäuren mit gesicherter Konfiguration ermittelt<sup>25a, 52, 53)</sup>.



Tab. 5. Diastereomeren-Verhältnisse von **30h**, **i**, **j**

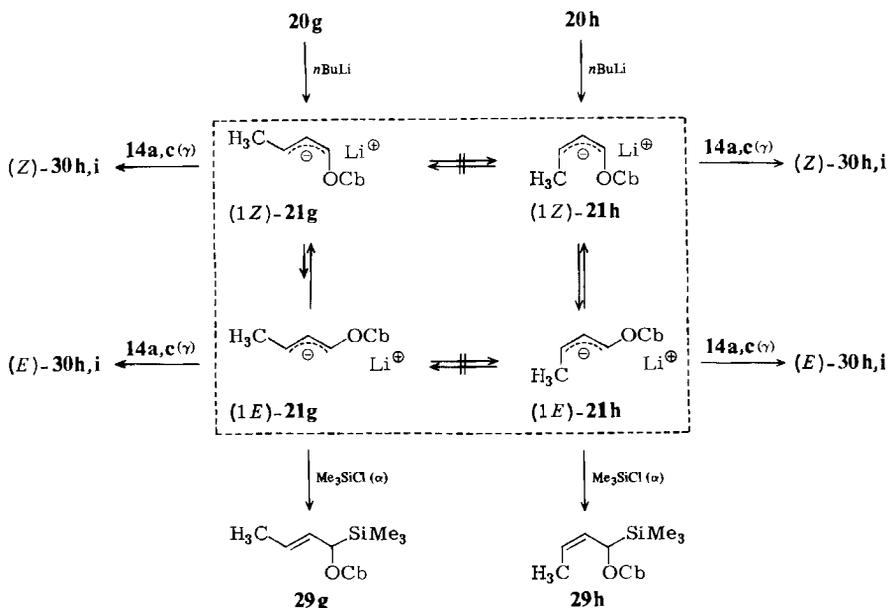
<b>30</b>	<i>(Z)</i> - <i>anti</i>	<i>(E)</i> - <i>anti</i>	<i>(Z)</i> - <i>syn</i>	<i>(E)</i> - <i>syn</i>
<b>h</b> , mit <b>20g</b>	55	—	45	—
<b>h</b> , mit <b>20h</b>	21	17	15	47
<b>i</b> , mit <b>20g</b>	85	—	15	—
<b>i</b> , mit <b>20h</b>	12	12	18	58
<b>j</b> , mit <b>20i</b>	67	26	—	7

**30j** fällt in Form von drei (racemischen<sup>35)</sup> Stereoisomeren A, B und C im Verhältnis 67:26:7 an. Aufgrund der 1- $\text{CH}_3$ -Absorptionen im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (A: 20.00, B: 16.00, C: 15.98 ppm) sowie des Vergleichs der Kopplungskonstanten  $J_{3,4}$  im Protonenspektrum (4.5, 3.5 und 7.0 Hz) und auch von denen der Acetate **32j** (2.0, 3.0 und 7.0 Hz) mit den entsprechenden Werten von *(E)*-*anti*-**32i** (2.2 Hz; Acetat: 2.5 Hz) resultieren die Zuordnungen A = *(Z)*-*anti*, B = *(E)*-*anti*- und C = *(E)*-*syn*-**30j**. Sie werden gestützt durch die Hydrolyse der Mischung zu zwei diastereomeren Acetoxyketonen **36j** im Mengenverhältnis 93:7 (vgl. unten); dies bedeutet, daß A und B bezüglich ihrer relativen Konfiguration an C-3 und C-4 der gleichen diastereomeren Reihe angehören.

## Zur Torsionsisomerie der Allyllithium-Verbindungen

Um hohe Diastereoselektivitäten bei der Aldehyd-Addition von Allylmetallen zu erzielen, ist in der Regel einheitliche Prochiralität eine notwendige Voraussetzung<sup>33</sup>. In Alkalimetallallyl-Verbindungen werden die Verhältnisse dadurch kompliziert, daß Gleichgewichtslage und Barrieren der Torsionsisomerisierung in hohem Maße von den Substituenten, dem Gegenion und dem Solvens bestimmt werden<sup>54</sup>. Bei den lithiierten Carbamaten **21** sind mindestens zwei, bei unsymmetrischer  $\gamma$ -Substitution sogar vier Torsionsisomere möglich (Schema 2). Aufschluß über die Stereochemie der reagierenden Spezies **21** geben die Produkte der elektrophilen Substitution, denn in  $\gamma$ -Addukten (wie **30**) ist die Geometrie der 1,2-Bindung, in  $\alpha$ -Addukten (wie **29**) die der 2,3-Bindung konserviert. Unter der plausiblen Annahme, daß die Reaktionsgeschwindigkeiten aller Torsionsisomere **21** mit demselben Elektrophil gleiche Größenordnungen haben, folgt, daß **21c-g** und **j, k** > 95% (1*Z*)-konfiguriert vorliegen (Tab. 3 und 4). Dieses deckt sich mit Befunden, die Schlosser<sup>13a, 33a</sup>, Kloosterziel<sup>55</sup>, Evans<sup>13b</sup> und Still<sup>14a</sup> an einfachen alkalimetallierten Allylethern gewannen. In Lithioallylethern des Typs **7a** und **b** ( $M = Li$ ) ist die (1*Z*)-Spezies thermodynamisch begünstigt und die Gleichgewichtseinstellung rasch. In engen Ionenpaaren des Typs **21** sollte die Torsionsbarriere der 1,2-Bindung weiter erniedrigt sein; sie nähert sich derjenigen einer Einfachbindung, während der Doppelbindungscharakter der 2,3-Bindung zunimmt.

Schema 2. Torsionsisomerie und elektrophile Substitution von diastereomeren Lithium-Verbindungen **21g, h**



Diese Erwartung wurde am 2-Butenyl-System **21g, h** (Schema 2) bestätigt: Ausgehend vom (*Z*)-Isomeren **20h** führen Lithiierung und Carbonyladdition (vgl. **30h** und **i**, Tab. 4) zu unterschiedlichen Anteilen (*1E*)- und (*1Z*)-Addukten **30h** und **i**. Dieses bedeutet, daß die Geschwindigkeit der 1,2-Torsion größenordnungsmäßig gleich derjenigen der Carbonyladdition ist.

Andererseits sind beide Lithium-Verbindungen **21g** und **h** bezüglich der 2,3-Bindung bei  $-78^{\circ}\text{C}$  torsionsstabil, denn aus den Carbamaten **20g** (*E*) oder **20h** (*Z*) bilden sich nach Lithiierung in Ether oder Pentan, zweistdg. Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  und nachfolgendem Abfangen mit Chlortrimethylsilan die Allylsilane **29g** oder **29h** unter Erhalt der Olefin-Geometrie<sup>1</sup> (Tab. 3, Schema 2). Da diese nur zu  $<3\%$  wechselseitig miteinander verunreinigt sind, folgt, daß in **21g** und **h** unterhalb von  $-70^{\circ}\text{C}$  die Torsion der 2,3-Bindung praktisch eingefroren ist.

Für die praktische Anwendung ist die Tatsache von großer Bedeutung: Sie ist die Grundlage dafür, daß sich — je nach Geometrie des Edukts — Homoaldol-Reaktionen wahlweise *anti*- oder *syn*-diastereoselektiv<sup>1, 25, 33a)</sup> führen lassen.

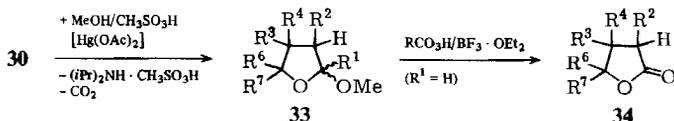
Die erzielten *E/Z*-Verhältnisse bei den Addukten **29** und **30** gewähren bereits halbquantitative Einblicke in die Thermodynamik von 1-(Carbamoyloxy)allyl-Anionen **21**: Demnach ist (*1Z*)-**21g** um  $\Delta G_{200} \geq 1.5$  kcal/mol stabiler als (*1E*)-**21g**. Ein Wechsel der 3-Methylgruppe von der *exo*- in die *endo*-Position der Allyllithium-Verbindung führt zur Destabilisierung des (*1Z*)-Topomeren; denn (*1E*)-**21h** ist um  $\Delta G_{200} \approx 0.3$  kcal/mol stabiler als (*1Z*)-**21h** (*E/Z* 2:1, siehe Tab. 4). Allerdings dürfen nicht allein sterische Wechselwirkungen für die Umkehrung der Stabilitäten verantwortlich gemacht werden: **21j** — es unterscheidet sich von **21h** nur durch eine zusätzliche 3-*exo*-Methylgruppe — liefert zu  $\geq 97\%$  (*1E*)-konfigurierte Addukte **30k, l** (Tab. 4); hier ist also (*1E*)-**21j** bereits um ca. 1.5 kcal/mol stabiler als das *Z*-Topomere. Für eine Deutung der Befunde ist die experimentelle Basis noch zu schmal.

## Deblockierung der $\delta$ -Hydroxyenolcarbamate **30**

Die Enolcarbamate **30** sind geschützte  $\gamma$ -Hydroxyaldehyde bzw. -ketone. Beim Versuch der Deblockierung erweist sich die Enol-Gruppierung als überraschend reaktionsträge. Unterhalb von  $50^{\circ}\text{C}$  gelingt es nicht, mit Protonsäuren (z.B.  $2\text{N H}_2\text{SO}_4$ ) eine Hydrolyse oder Methanolyse einzuleiten. Auch schwächere Lewis-Säuren (z.B. Zinkchlorid oder Bortrifluorid) vermögen nicht die Methanol-Addition zu katalysieren. Bei höheren Reaktionstemperaturen beobachtet man stattdessen die Eliminierung oder Veretherung der  $\delta$ -Hydroxyl-Gruppe in **30**. Wie an **30a** und **f** geprüft, scheitert auch der alternative Angriff an der abgeschirmten Carbonylgruppe: Natriummethanolat (Methanol,  $65^{\circ}\text{C}$ ), Lithiumdiethylamid (THF,  $65^{\circ}\text{C}$ ), Diisobutylaluminiumhydrid (Hexan,  $20^{\circ}\text{C}$ ) oder Lithium-tetrahydroaluminat (Tetrahydrofuran,  $65^{\circ}\text{C}$ ) blieben wirkungslos. Somit kann die Enolcarbam-Gruppierung in mehrstufigen Synthesen als optimal geschützte Carbonylfunktion beibehalten werden.

Für die Deblockierung fanden wir eine schonende Methode<sup>25a)</sup>: Die  $\delta$ -Hydroxyenolcarbamate **30** methanolysieren bereitwillig bei Raumtemperatur unter Ka-

talyse von 1 mol-% Quecksilber(II)-acetat (oder Palladiumdichlorid) zu 2-Methoxytetrahydrofuranen ( $\gamma$ -Lactolethern) **33**; dabei ist 1 Äquivalent Methansulfonsäure zur Bindung des freigesetzten Dialkylamins notwendig. Repräsentative Beispiele sind in Tab. 6 aufgeführt; über die Anwendung auf diastereomerenreine Verbindungen des Typs **30** wird an anderer Stelle<sup>25, 56)</sup> berichtet. Die Oxidation der (ungereinigten)  $\gamma$ -Lactolether **33**,  $R^1 = H$ , nach Grieco<sup>57)</sup> (*m*-Chlorperbenzoesäure/Bortrifluorid-Etherat) liefert mit hohen Ausbeuten  $\gamma$ -Lactone **34**. Somit ist belegt, daß Lithium-Derivate **21**,  $R^1 = H$ , auch als Reagenzien für Säure-Homolenolat-Anionen<sup>58)</sup> hervorragend geeignet sind.

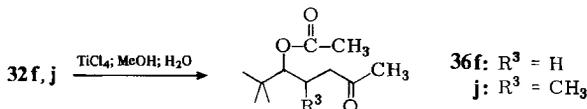
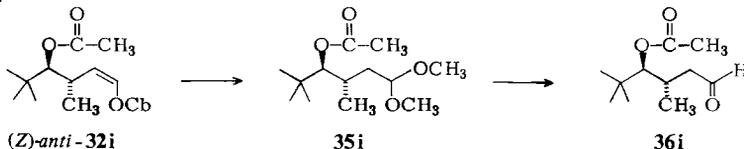


$R^1$ – $R^7$  siehe Tab. 6

Tab. 6. Dargestellte  $\gamma$ -Lactolmethylether **33** und  $\gamma$ -Lactone **34**

Edukt	Produkt	$R^1$	$R^2$	$R^3$	$R^4$	$R^6$	$R^7$	<b>33</b> , Ausb. %	<b>34</b> , Ausb. %
<b>30b</b>	<b>34b</b>	H	H	H	H	$C_6H_5$	$CH_3$	—	90
<b>30f</b>	<b>33f</b>	$CH_3$	H	H	H	$C(CH_3)_3$	H	75	—
<b>30j</b>	<b>33j</b>	$CH_3$	H	$CH_3$	H	$C(CH_3)_3$	H	78	—
<b>30k</b>	<b>34k</b>	H	H	$CH_3$	$CH_3$	$CH(CH_3)_2$	H	—	93
<b>30l</b>	<b>33l</b>	H	H	$CH_3$	$CH_3$	$C_6H_5$	H	84	—

Nach dem Schutz der Hydroxygruppe in **30** durch Acetylierung führt die Quecksilber-katalysierte Methanolyse der Acetate **32** zu den Dimethylacetalen **35**, welche bei saurer Hydrolyse die freien  $\gamma$ -Acetoxyalkanale **36** ergeben<sup>25a, 37)</sup>. So erhält man aus (*Z*)-*anti*-**30i**<sup>25b)</sup> über das Acetat **32i** (mit Acetanhydrid/Triethylamin/4-(Dimethylamino)pyridin; Ausb. 96%) das Acetal *anti*-**35i** mit 86% Ausbeute<sup>35, 37)</sup>; die saure Aufarbeitung (THF, wäfr. Salzsäure) liefert den Aldehyd **36i**, Ausb. 87%.



Von Ketonen abgeleitete Enolcarbamate **32**,  $R^1 = CH_3$ , wie **32f** und **j** reagieren unter diesen Bedingungen nur schleppend. Hier bewährt sich die Behandlung mit

Titantetrachlorid, gefolgt von Methanolyse und Hydrolyse: **36f** erhielt man mit 94%, **36j**<sup>35)</sup> (Diastereomere, *anti/syn* = 93:7) mit 90% Ausbeute. Bisweilen führt auch Bortribromid anstelle von Titantetrachlorid<sup>5b)</sup> zum Erfolg.

Insgesamt bietet die Carbonyladdition von metallierten Carbamaten **21** an Aldehyde und Ketone **14** mit angeschlossener Deblockierung von **30** die bislang allgemeinste präparative Lösung für die Homoaldol-Reaktion. Diastereoselektive Versionen, über die wir in Kurzmitteilungen<sup>1,25)</sup> berichteten, eröffnen für stereoselektive C–C-Verknüpfungen eine neue Dimension.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die wirkungsvolle Förderung der Arbeiten. Frau Dr. H. Ludwig-Köhn danken wir für ihre Hilfestellung bei der Kapillar-gaschromatographischen Analyse.

## Experimenteller Teil

IR-Spektren: Perkin-Elmer Infrarot-Spektrophotometer 157G und 298. — <sup>1</sup>H-NMR-Spektren: Varian HA-100-, Varian XL-100-, Varian XL-200- und Varian FT-80A-Spektrometer, TMS — bei Silanen CHCl<sub>3</sub> — interner Standard. Die chemischen Verschiebungen wurden unmittelbar den Spektren entnommen und sind nicht korrigiert. — <sup>13</sup>C-NMR-Spektren: Varian XL-100- und Varian XL-200-Spektrometer, TMS intern, Protonen-Breitband-entkoppelt. — Gaschromatographische Analysen: Varian Gaschromatograph 3700, Kapillarsäulen SE 54, 25 m, Temperaturprogramm, 90–180°C. — Schmelzpunkte: Apparat nach Dr. Tottoli der Fa. Büchi; unkorrigiert. — Elementaranalysen: Mikroanalytisches Laboratorium des Instituts für Organische Chemie der Univ. Göttingen.

Alle Arbeiten, die den Ausschluß von Luft und Wasser erfordern, wurden unter Stickstoff durchgeführt. Ether und Tetrahydrofuran wurden über Kaliumhydroxid vorgetrocknet und unmittelbar vor dem Gebrauch unter Stickstoff über Lithiumtetrahydroaluminat mit Triphenylmethan als Indikator destilliert. Diisopropylamin, Tetramethylethyldiamin und Pyridin wurden über Calciumhydrid, Dichlormethan über P<sub>4</sub>O<sub>10</sub> destilliert. Der Gehalt von *n*-Butyllithium in Hexan wurde durch einfache acidometrische Titration bestimmt.

### *Lithiierung und Hydroxyalkylierung von 12*

(*E*)-*N,N*-Dimethylthiocarbamidsäure-*S*-(2-butenylester)<sup>59)</sup> (**12**): Zur Suspension von 4.8 g (0.200 mol) Natriumhydrid in 60 ml THF unter N<sub>2</sub> tropft man bei 0–25°C 14.5 g (0.200 mol) 3-Buten-2-ol und rührt 16 h bei 25°C. Unter Eiskühlung werden 25.0 g (0.200 mol) Dimethylthiocarbamoylchlorid<sup>60)</sup> in 20 ml THF eingetropfelt. Nach 6 h bei 25°C entfernt man das Solvens i. Vak., arbeitet mit Ether/Wasser (150 + 70 ml) auf, trocknet die Ether-Lösung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, entfernt das Solvens i. Vak. und chromatographiert den Rückstand mit Ether/Petrolether (1:1) über 200 g Kieselgel (neutral). Man erhält 22.5 g (71%) *N,N*-Dimethylthiocarbamidsäure-*O*-(1-methyl-2-propenylester) (IR: 1185 cm<sup>-1</sup>), welcher bereits durch **12** verunreinigt ist. Zur vollständigen Umlagerung<sup>59)</sup> erhitzt man 2.5 h auf 86°C; Chromatographie (wie oben angegeben) ergibt 13.7 g (61%) **12**; *R*<sub>F</sub> = 0.48. — IR (Film): 1650 cm<sup>-1</sup> und andere. — 100-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.67 (d; *J* = 5.5 Hz; 4-H<sub>3</sub>), 2.94 (s; 2 NCH<sub>3</sub>); 3.41 (d; *J* = 6 Hz, 1-H<sub>2</sub>), 5.43 (dq; *J*<sub>3,4</sub> = 5.5, *J*<sub>3,2</sub> = 18 Hz; 3-H), 5.62 (dt; 2-H).

*N,N*-Dimethylthiocarbamidsäure-*S*-(4-hydroxy-3-methyl-4-phenyl-1-butenylester) (**15a**) und -*S*-[1-(hydroxyphenylmethyl)-2-butenylester] (**16a**): Zu 2.20 mmol Lithiumdiisopropylamid (hergestellt aus 220 mg Diisopropylamin in 3 ml THF und 1.38 ml 1.60 *N* *n*-Butylli-

thium/Hexan) unter N<sub>2</sub> spritzte man bei -78 °C 320 mg (2.00 mmol) **12**, rührte 30 min bei -78 °C, fügte dann 212 mg (2.00 mmol) Benzaldehyd (**14d**) in 2 ml THF hinzu und rührte noch 2 h bei dieser Temperatur. Nach Zugabe von 250 mg (4.20 mmol) Essigsäure entfernte man das Solvens i. Vak. und arbeitete mit Ether/Wasser auf. Chromatographie des Rohprodukts (Ether/Petrolether 1:1) ergab 299 mg (78%) **15a** (3 Diastereomere) und **16a** im Gemisch (72:28), R<sub>F</sub> = 0.03–0.08. Nach Analyse des <sup>1</sup>H-NMR-Spektrums beträgt das Verhältnis (*E*)-*anti*-: (*Z*)-*anti*-: (*E*)-*syn*-**15a** = 38:24:38. 100-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>), aus der Mischung nach D<sub>2</sub>O-Austausch: (*E*)-*anti*-**15a**, δ = 0.89 (d; *J* = 8 Hz; 3-CH<sub>3</sub>), 4.27 (d; *J* = 7 Hz; 4-H), 5.57 (dd; *J*<sub>2,1</sub> = 16, *J*<sub>2,3</sub> = 8 Hz; 2-H), 6.32 (d; 1-H); (*Z*)-*anti*-**15a**, 0.85 (d; *J* = 8 Hz; 3-CH<sub>3</sub>), 4.35 (d; *J* = 7 Hz; 4-H), 5.59 (dd; *J*<sub>2,1</sub> = 10, *J*<sub>2,3</sub> = 10 Hz; 2-H), 6.51 (d; 1-H); (*E*)-*syn*-**15a**, 0.87 (d; *J* = 8 Hz; 3-CH<sub>3</sub>), 4.52 (d; *J* = 5.0 Hz; 4-H), 5.74 (dd, *J*<sub>2,1</sub> = 16, *J*<sub>2,3</sub> = 8 Hz; 2-H), 6.30 (d; 1-H); **16a** (Diastereomere), 1.60 (d; *J* = 6 Hz; 4-H<sub>3</sub>), 2.4–3.4 (m; 1-H), 2.92 (s; 2 NCH<sub>3</sub>), 4.05–4.3 (m; CHOD), 5.15–5.65 (m, 2- und 3-H), 7.2 (br. s; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>). C<sub>14</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub>S (265.4), Isomerenmischung Ber. C 63.40 H 7.17 Gef. C 63.44 H 7.36

*N,N*-Dimethylthiocarbamidssäure-*S*-(4-hydroxy-3,5,5-trimethyl-1-hexenylester) (**15b**) und -*S*-[1-(1-hydroxy-2,2-dimethylpropyl)-2-butenylester] (**16b**): Wie zuvor beschrieben ergaben 320 mg **12** und 170 mg 2,2-Dimethylpropanal (**14c**) 393 mg (80%) **15b** und **16b** (95:5); R<sub>F</sub> = 0.15–0.20; (*E*)-*anti*-: (*Z*)-*anti*-: (*E*)-*syn*-**15b** = 50:45:5. — IR (Film): 3450, 1655 cm<sup>-1</sup> und andere. — 100-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>), Isomerenmischung nach D<sub>2</sub>O-Austausch: (*E*)-*anti*-**15b**: δ = 1.19 (d; *J* = 6 Hz; 3-CH<sub>3</sub>), 3.05 (d; *J* = 2 Hz; 4-H), 5.16 (dd; *J*<sub>2,1</sub> = 16, *J*<sub>2,3</sub> = 10 Hz; 2-H), 6.68 (d; 1-H); (*Z*)-*anti*-**15b**, 1.11 (d; *J* = 6 Hz; 3-CH<sub>3</sub>), 3.05 (d; *J* = 2 Hz; 4-H), 5.11 (dd; *J*<sub>2,1</sub> = 10 Hz, *J*<sub>2,3</sub> = 10 Hz; 2-H), 6.83 (d; 1-H); (*E*)-*syn*-**15b**, 1.30 (d; *J* = 6 Hz; 3-CH<sub>3</sub>), 3.14 (d; *J* = 5.0 Hz; 4-H), 5.93 (dd; *J*<sub>2,1</sub> = 16, *J*<sub>2,3</sub> = 10 Hz; 2-H), 6.64 (d; 1-H); **16b** (Diastereomere), 1.0 (s; 2 × 5-CH<sub>3</sub> und 6-H<sub>3</sub>), 2.54 (s; 2 NCH<sub>3</sub>) und andere.

C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub>S (245.4), Isomerenmischung Ber. C 58.78 H 9.38  
Gef. C 58.96 H 9.28

*Diisopropylcarbomoylchlorid*<sup>61)</sup> (**19c**): Alle Operationen sind unter einem gut ziehenden Abzug durchzuführen und die Sicherheitsvorkehrungen für das Arbeiten mit Phosgen sind zu beachten! Zu 240 g (2.45 mol) Phosgen in 2.5 l Toluol tropft man unter Rühren bei -5 °C langsam 300 g (2.97 mol) Diisopropylamin. Man rührt 72 h bei 15–20 °C, saugt vom ausgefallenen Salz ab und wäscht den Filterkuchen zweimal mit je 250 ml Toluol nach. Die vereinigten Filtrate werden im Rotationsverdampfer i. Vak. eingengt, und der Rückstand wird fraktioniert. Ausb. 190 g (79%), Sdp. 90–95 °C/15 Torr; Schmp. 55 °C.

*N,N*-Dialkylcarbamidssäure-2-alkenylester **20** — *Allgemeine Arbeitsvorschrift, Variante A*: 0.100 mol Dialkylcarbomoylchlorid **19a–c**, 0.105 mol des betreffenden 2-Alkenols **18a–k** und 11.4 g (0.150 mol) Pyridin werden unter Feuchtigkeitsausschluß 12 h auf 90 °C erhitzt. Dann wird die abgekühlte Reaktionsmischung auf eine Mischung von 20 ml 37proz. Salzsäure, 50 g Eis und 70 ml Ether gegeben, die Ether-Phase abgetrennt und die wäbr. Lösung mehrmals mit Ether extrahiert. Die verunreinigten Extrakte werden mit gesättigter NaHCO<sub>3</sub>- und dann mit KCl-Lösung gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet, das Solvens wird i. Vak. entfernt und der Rückstand i. Vak. destilliert. Die Ausbeuten sind in Tab. 2 angegeben. — *Variante B* siehe **201**.

*N,N*-Dimethylcarbamidssäure-(2-propenylester) (**20a**): Sdp. 58 °C/10 Torr. — IR (Film): 1700, 1650 cm<sup>-1</sup> und andere. — 100-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.90 (ddt; *J*<sub>trans</sub> = 18, *J*<sub>cis</sub> = 10, *J*<sub>2,1</sub> = 5 Hz; 2-H), 5.2 (m; 3-H<sub>2</sub>), 4.48 (m; 1-H<sub>2</sub>), 2.88 (s; NCH<sub>3</sub>).

C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>NO<sub>2</sub> (129.2) Ber. C 55.80 H 8.58 Gef. C 55.86 H 8.46

*N,N*-Diethylcarbamidsäure-(2-propenylester)<sup>62</sup> (**20b**): Sdp. 87°C/20 Torr. — IR (Film): 1700, 1648 cm<sup>-1</sup> und andere. — 100-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.90 (ddt; *J*<sub>trans</sub> = 18, *J*<sub>cis</sub> = 10, *J*<sub>2,1</sub> = 5 Hz; 2-H), 5.2 (m; 3-H<sub>2</sub>), 4.50 (m; 1-H<sub>2</sub>), 3.34 (q) und 1.11 (t) (2 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>8</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>2</sub> (157.2) Ber. C 61.12 H 9.62 Gef. C 61.31 H 9.66

*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(2-propenylester) (**20c**): 82–84°C/20 Torr.— IR (Film): 1690, 1648 cm<sup>-1</sup> und andere. — 100-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 5.90 (ddt; *J*<sub>trans</sub> = 18, *J*<sub>cis</sub> = 10, *J*<sub>2,1</sub> = 5 Hz; 2-H), 5.2 (m; 3-H<sub>2</sub>), 4.48 (m; 1-H<sub>2</sub>), 3.8 (m; 2 NCH), 1.1 (d, 4 NCHCH<sub>3</sub>).

C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>NO<sub>2</sub> (185.3) Ber. C 64.83 H 10.34 Gef. C 64.86 H 10.36

*N,N*-Diethylcarbamidsäure-(1-methyl-2-propenylester) (**20d**): Sdp. 80°C/8 Torr. — IR (Film): 1700, 1645 cm<sup>-1</sup> und andere. — 100-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.10 (t; 2 NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.30 (d; *J* = 6.4 Hz; 1-CH<sub>3</sub>), 3.24 (q; 2 NCH<sub>2</sub>), 4.95–5.30 (m; 1-H und 3-H<sub>2</sub>), 5.84 (ddd; *J*<sub>trans</sub> = 17.0, *J*<sub>cis</sub> = 10.5, *J*<sub>2,1</sub> = 5.5 Hz; 2-H).

C<sub>9</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>2</sub> (171.3) Ber. C 63.12 H 10.01 Gef. C 63.27 H 10.14

*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(1-methyl-2-propenylester) (**20e**): Sdp. 88°C/14 Torr. — IR (Film): 1703, 1690, 1648 cm<sup>-1</sup> und andere. — 100-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>): δ = 1.21 (d; 4 NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.29 (d; *J* = 6.4 Hz; 1-CH<sub>3</sub>), 3.88 (m; 2 NCH), 5.14 (ddd; *J*<sub>cis</sub> = 10.4, *J*<sub>gem</sub> = 1.4, <sup>4</sup>*J*<sub>trans</sub> = 1.4 Hz; *trans*-3-H), 5.18 (ddd; *J*<sub>trans</sub> = 17, *J*<sub>gem</sub> = <sup>4</sup>*J*<sub>cis</sub> = 1.4 Hz; *cis*-3-H), 5.26 (ddd; *J*<sub>2,1</sub> = 6.0 Hz, 1-H), 5.86 (ddd; 2-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 21.88 (1-CH<sub>3</sub>), 22.47 (NCHCH<sub>3</sub>), 47.15 (NCH), 72.34 (C-1), 116.07 (C-2), 140.33 (C-3), 156.16 (C=O).

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (199.3) Ber. C 66.30 H 10.62 Gef. C 66.44 H 10.60

*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(2-methyl-2-propenylester) (**20f**): Sdp. 113°C/13 Torr. — IR (Film): 1695, 1660 cm<sup>-1</sup> und andere. — 80-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.22 (d; 4 NCHCH<sub>3</sub>), 1.76 (s; 2-CH<sub>3</sub>), 3.9 (m; 2 NCH), 4.98 (s; 1-H<sub>2</sub>), 4.9 (m; 3-H<sub>2</sub>).

C<sub>11</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>2</sub> (199.3) Ber. C 66.30 H 10.62 **20f**: Gef. C 66.37 H 10.74

**20g**: Gef. C 66.34 H 10.96 **20h**: Gef. C 66.41 H 10.71

(*E*)-*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(2-butenylester) (**20g**): Sdp. 96°C/15 Torr, enthält <3% **20h**. — IR (Film): 1700, 1660 cm<sup>-1</sup> und andere. — 100-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.22 (d; 4 NCHCH<sub>3</sub>), 1.72 (dd; *J* = 5.0, <sup>4</sup>*J* = 1.0 Hz; 4-H<sub>3</sub>), 3.90 (m; 2 NCH), 4.50 (dd; 1-H<sub>2</sub>), 5.66 (m; 2- und 3-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.70 (C-4), 21.03 (NCHCH<sub>3</sub>), 45.81 (NCH), 65.09 (C-1), 126.21 (C-2) und 129.95 (C-3), 155.05 (C=O).

(*Z*)-*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(2-butenylester) (**20h**): Sdp. 106°C/15 Torr. — IR (Film): 1700, 1660 cm<sup>-1</sup> und andere. — 100-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.2 (d; 4 NCHCH<sub>3</sub>), 1.7 (d; *J* = 5.0 Hz 4-H<sub>3</sub>), 3.9 (m; 2 NCH), 4.68 (d; *J* = 6.0 Hz; 1-H<sub>2</sub>), 5.7 (m; 2- und 3-H). — 55-MHz-<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 13.14 (C-4), 21.07 (NCHCH<sub>3</sub>), 45.89 (NC), 60.30 (C-1), 125.62 (C-2), 128.34 (C-3), 155.76 (C=O).

(*E*)-*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(1-methyl-2-butenylester) (**20i**): Sdp. 96°C/15 Torr. Enthält 4% des (*Z*)-Isomeren. — IR (Film): 1700, 1670 cm<sup>-1</sup> und andere. — 100-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.20 (d; 4 NCHCH<sub>3</sub>), 1.30 (d; *J* = 7.0 Hz; 1-CH<sub>3</sub>), 1.70 (dd; *J* = 5.0, <sup>4</sup>*J* = 1 Hz, 4-H<sub>3</sub>), 3.90 (sept; 2 NCH), 5.27 (dq; *J* = 7.0 und 5.0 Hz; 1-H), 5.6 (m; 2- und 3-H). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 17.66 (C-4), 20.77 (1-CH<sub>3</sub>), 21.12 (NCHCH<sub>3</sub>), 45.88 (NCH), 70.93 (C-1), 126.40 (C-2), 131.92 (C-3), 154.81 (C=O). — (*Z*)-Isomeres: 13.6 (C-4), 67.0 (C-1), 126.0 (C-2), 131.0 (C-3).

C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>2</sub> (213.3) Ber. C 67.57 H 10.87 **20i**: Gef. C 67.58 H 10.90

**20j**: Gef. C 67.77 H 10.75

*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(3-methyl-2-butenylester) (**20j**): Sdp. 106°C/15 Torr. — IR (Film): 1700, 1660  $\text{cm}^{-1}$  und andere. — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 1.20 (d; 4  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.74 (d;  $J$  = 6 Hz; 4- $\text{H}_3$  und 4- $\text{CH}_3$ ), 3.85 (m; 2 NCH), 4.47 (d;  $J$  = 7 Hz, 1- $\text{H}_2$ ), 5.31 (m; 2-H).

(*E*)-*N,N*-Diethylcarbamidsäure-(3-phenyl-2-propenylester) (**20k**): Sdp. 107–113°C/0.15 Torr. — IR (Film): 1700, 970  $\text{cm}^{-1}$  und andere. — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 1.13 (d; 2  $\text{CH}_3$ ), 4.67 (t; 2  $\text{NCH}_2$ ), 6.25 (dt;  $J_{2,3}$  = 16,  $J_{2,1}$  = 6 Hz, 2-H), 6.28 (d; 3-H), 7.25 (m;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{14}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  (233.3) Ber. C 72.07 H 8.21 Gef. C 72.01 H 8.08

*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(2-butinylester)<sup>40</sup>: Nach der allgemeinen Vorschrift aus 2-Butinol und **19c**: Ausb. 92%, Sdp. 92–94°C/15 Torr. — IR (Film): 2310, 2240, 1695  $\text{cm}^{-1}$  und andere. — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = 1.24 (d; 4  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.84 (t;  $^5J$  = 2.0 Hz; 4- $\text{H}_3$ ), 3.8 (m; 2 NCH), 4.64 (q; 1-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  (197.3) Ber. C 66.97 H 9.71 Gef. C 66.83 H 9.73

**20h** durch partielle Hydrierung<sup>41</sup>: Zu 1.0 g (4.0 mmol) Nickel(II)-acetat in 32 ml 95proz. Ethanol fügt man langsam unter Eiskühlung 4.0 ml einer frisch hergestellten 1.0 M Lösung von  $\text{NaBH}_4$  in Ethanol unter kräftigem Rühren und versetzt die tiefschwarze Suspension mit 0.90 ml (0.81 g, 14 mmol) Ethylendiamin. Der Katalysator wird bei Normaldruck bei 20°C vorhydriert (30 min). Nach Zugabe von 7.84 g (40.0 mmol) des Butinylcarbamats wird bei 1 atm und 20°C (Wasserkühlung) unter kräftigen Rühren weiterhydriert, bis die  $\text{H}_2$ -Aufnahme abrupt stoppt (ca. 4 h; 910 ml  $\text{H}_2$ ). Nach Spülen mit  $\text{N}_2$  wird der Katalysator abfiltriert, das Ethanol i. Vak. entfernt und der Rückstand mit Ether (50 ml) aufgenommen, mit 2 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2mal, je 30 ml), gesätt.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung (3mal, je 30 ml) und mit gesätt.  $\text{KCl}$ -Lösung (30 ml) gewaschen. Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  ergibt Destillation 7.05 g (89%) **20h** (verunreinigt durch <2% **20g**); Sdp. 93°C/15 Torr.

*N,N*-Diethylcarbamidsäure-(1,3-dimethyl-2-butenylester) (**20l**) aus dem Lithiumalkoholat<sup>39</sup>: Zu 5.1 g (0.050 mol) 4-Methyl-3-penten-2-ol (**18l**) in 50 ml trockenem Tetrahydrofuran (THF) unter  $\text{N}_2$  werden unterhalb von -70°C 34 ml einer 1.54 M Lösung (0.052 mol) *n*-Butyllithium in Hexan getropft und bei -10°C 9.1 g (0.052 mol) **19b**. Man rührt noch 10 h bei 20°C, entfernt das Solvens i. Vak. und arbeitet mit Ether/Wasser (50 + 50 ml) auf. Destillation ergibt 8.8 g (90%) **20l** vom Sdp. 53°C/0.5 Torr. — IR (Film): 1700, 1660  $\text{cm}^{-1}$  und andere. — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 1.10 (d; 2  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.22 (d;  $J$  = 6.0 Hz; 1- $\text{CH}_3$ ), 1.72 (2 s; 4- $\text{H}_3$  und 3- $\text{CH}_3$ ), 3.21 (q; 2  $\text{NCH}_2$ ), 5.10 (m; 2-H); 5.42 (dq;  $J_{1,2}$  = 9.0;  $J$  = 6.0 Hz, 1-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  (197.3) Ber. C 66.97 H 9.71 Gef. C 66.83 H 9.73

#### Versuche zur Metallierung der Carbamate **20a**, **b**, **c** und **k** mit LDA

Mit **20a**; (*Z*)-2-Benzyl-4-(dimethylcarbamoyloxy)-*N,N*-dimethyl-3-butenamid (**24**): Zu 21 mmol LDA in 40 ml THF tropfte man bei -78°C 2.58 g (20.0 mmol) **20a**, rührte 30 min bei dieser Temp., fügte 3.42 g (20.0 mmol) Benzylbromid hinzu und hielt die Mischung 1 h bei -30°C. Nach Zugabe von 1.20 g Essigsäure entfernte man das Solvens i. Vak. und arbeitete den Rückstand mit Ether/Wasser auf. Nach Chromatographie an Kieselgel (neutral) mit Ether/Petrolether (1:1) gewann man 1.06 g (40%) **24**;  $R_F$  = 0.06; zähes Öl. — IR (Film): 1720, 1665  $\text{cm}^{-1}$  und andere. — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = 7.09 (br. s;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 6.91 (d;  $J$  = 6 Hz; 4-H), 4.78 (dd;  $J_{2,3}$  = 10,  $J_{3,4}$  = 6 Hz; 3-H), 3.75 (m; 2-H), 3.07 u. 2.63 (je ABX; X = 2H,  $J_{AB}$  = 13,  $J_{AX}$  = 7.5,  $J_{BX}$  = 6.5 Hz;  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 2.83 (s;  $\text{NCH}_3$ ), 2.78 und 2.74 (je br. s.; 1- $\text{NCH}_3$ ).

Mit **20b**; (*Z*)-2-Benzyl-4-(diethylcarbamoyloxy)-3-butensäure-methylester (**26**): Zu 11.0 mmol LDA und 1.80 g (15.0 mmol) Dimethylcarbonat in 30 ml THF/Hexan (2:1) injizierte man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  0.785 g (5.0 mmol) **20b**, rührte 2 h bei dieser Temp., fügte 0.88 g (5.13 mmol) Benzylbromid hinzu, rührte noch 2 h bei  $-78$  bis  $-40^{\circ}\text{C}$  und 1 h bei  $-20^{\circ}\text{C}$  und arbeitete (wie für **24** beschrieben) auf. Ausb. 0.75 g (49%),  $R_F = 0.40$  (Ether/Petrolether 1:1). — IR (Film): 1735, 1720, 1670  $\text{cm}^{-1}$  und andere. — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7.11$  (s;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 7.02 (d;  $J = 6$  Hz; 4-H), 4.75 (dd;  $J_{3,4} = 6$ ;  $J_{3,2} = 10$  Hz; 3-H), 3.6 (m; 2-H), 3.52 (s;  $\text{OCH}_3$ ), 3.21 (q;  $J = 7$  Hz;  $\text{NCH}_2$ ), 3.04, 2.75 (je ABX,  $X = 2\text{H}$ ;  $J_{AB} = 13$ ,  $J_{AX} = J_{BX} = 7$  Hz;  $\text{CH}_2\text{Ph}$ ), 1.10 (t;  $J = 7$  Hz;  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{17}\text{H}_{23}\text{NO}_4$  (305.4) Ber. C 66.86 H 7.59 Gef. C 66.93 H 7.63

Isomerisierung von **20c**; (*Z*)-*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(1-propenylester) (**22c**): 0.935 g (5.0 mmol) **20c** wurden mit 5.0 mmol LDA in 18 ml THF/Hexan (5:1) 15 min bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt. Man fügte 0.88 g (5.13 mmol) Benzylbromid hinzu, ließ die Reaktionsmischung auf  $-20^{\circ}\text{C}$  erwärmen, neutralisierte sie mit 0.30 g (5.0 mmol) Essigsäure und arbeitete (wie für **24** beschrieben) auf. Gaschromatographische Trennung (Polypropylenglycol 2025 auf Chromosorb W,  $110^{\circ}\text{C}$ ) ergab 0.61 g (70%) **22c**. — IR (Film): 1700, 1675  $\text{cm}^{-1}$  und andere. — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 6.98$  (dq,  $J_{1,2} = 7$ ,  $J_{1,3} = 1.5$  Hz; 1-H), 4.66 (dq;  $J_{2,3} = 7$  Hz; 2-H), 3.95 (sept;  $J = 7$  Hz, NCH), 1.70 (dd; 3- $\text{H}_3$ ), 1.30 (d,  $\text{NCHCH}_3$ ).

$\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{NO}_2$  (185.3) Ber. C 64.83 H 10.35 Gef. C 65.03 H 10.53

Versuch der Lithiierung von **20d** mit LDA; (*Z*)-*N,N*-Diethylcarbamidsäure-(1-methylpropenylester) (**22d**): Zur Lösung von 10.5 mmol LDA und 2.7 g (15 mmol) Hexamethylphosphorsäuretriamid in 40 ml THF/Hexan (4:1) injizierte man unterhalb von  $-70^{\circ}\text{C}$  1.71 g (10.0 mmol) **20d** und nach 5 min 1.90 g (13.0 mmol) Methyljodid. Man setzte das Rühren je 30 min bei  $-78$  und  $-30^{\circ}\text{C}$  fort, neutralisierte mit 0.63 g (10.5 mmol) Essigsäure und arbeitete nach Entfernen des Solvens i. Vak. mit Ether/Wasser auf. Das Rohprodukt enthält 5% **20d** ( $^1\text{H-NMR}$ ). Chromatographie an Kieselgel (neutral) mit Ether/Petrolether (1:1) ergab 1.35 g (79%) **22d**,  $R_F = 0.37$ . — IR (Film): 1710, 1660  $\text{cm}^{-1}$  und andere. — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.18$  (t; 2  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.50 (dq;  $J_{3,2} = 7.0$ ,  $^5J = 1$  Hz; 3- $\text{H}_3$ ), 1.87 (m; 1- $\text{CH}_3$ ), 3.33 (q; 2  $\text{NCH}_2$ ), 5.04 (qq;  $J_{2,3} = 7.0$ ;  $^4J = 1.15$  Hz, 2-H).

$\text{C}_9\text{H}_{17}\text{NO}_2$  (171.3) Ber. C 63.12 H 10.01 Gef. C 63.27 H 10.06

Lithiierung von **20k** mit LDA; (*Z*)-*N,N*-Diethylcarbamidsäure-(3,4-diphenyl-1-butenylester) (**27**): Zur Lösung von 5.0 mmol LDA in 18 ml THF/Hexan (5:1) fügte man unterhalb von  $-70^{\circ}\text{C}$  binnen 35 s 1.24 g (5.0 mmol) **20k**, rührte noch 90 s und injizierte zur dunkelroten Lösung 0.88 g (5.13 mmol) Benzylbromid. Nach 1 h Rühren bei  $-78^{\circ}\text{C}$  arbeitete man (wie für **24** beschrieben) auf und chromatographierte an Kieselgel (neutral) mit Ether/Pentan (1:5). Ausb. 0.96 g (60%) **27**,  $R_F = 0.68$ , und 0.18 g (15%) **20k**,  $R_F = 0.46$  (1:1). — **27**: IR (Film): 1715, 1665  $\text{cm}^{-1}$  und andere. — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 7.1$  (m; 2  $\text{C}_6\text{H}_5$  und 1-H), 4.92 (dd;  $J_{2,1} = 6.5$ ,  $J_{2,3} = 8.5$  Hz; 2-H), 3.96 (dt;  $J_{3,2} = 8.5$ ,  $J_{3,4} = 8$  Hz; 3-H), 2.9–3.3 (m; 2  $\text{NCH}_2$  und 4- $\text{H}_2$ ), 1.06 (t; 2  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ).

$\text{C}_{21}\text{H}_{25}\text{NO}_2$  (323.4) Ber. C 77.99 H 7.79 Gef. C 78.03 H 7.83

Metallierung von **20c–j** mit *n*-Butyllithium/TMEDA; Nachweis von **21** als Silane **28** und **29**

Lithiierung, allgemeine Vorschrift: Zur Lösung von 5.00 mmol **20** und 5.50 mmol (0.64 g) *N,N,N',N'*-Tetramethylethylen-diamin (TMEDA) in 15–20 ml Ether tropfte man bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mittels einer  $\text{CO}_2$ -gekühlten Spritze 5.50 mmol (3.45 ml) einer 1.60 N Lösung *n*-Butyllithium in Hexan. Man rührte  $t$  min (siehe Tab. 3) bei dieser Temp. nach, bevor das Elektrophil hinzugefügt wurde.

*Silylierung, allgemeine Vorschrift; 28 und 29:* Zur Lösung von **21** fügt man möglichst rasch 0.70 g (5.50 mmol) Chlortrimethylsilan, rührt noch 2 h bei ca.  $-70^{\circ}\text{C}$  und injiziert dann 0.60 ml (10.5 mmol) Essigsäure in wenig Ether. Zur Aufarbeitung verdünnt man das Reaktionsgemisch mit 30 ml Ether und 15 ml Wasser, wäscht die Ether-Lösung zweimal mit je 10 ml Wasser, trocknet sie über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  und entfernt das Solvens i. Vak. Ausbeuten und Isomerenverhältnisse (Werte siehe Tab. 3) wurden gaschromatographisch (7.5% Carbowax auf Chromosorb W 60 DMCS, 80 mesh, 2 m,  $150-180^{\circ}\text{C}$ ) aus dem Rohprodukt bestimmt und die Ergebnisse  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch überprüft. Analysenproben wurden gaschromatographisch gereinigt.

(*Z*)-*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-[3-(trimethylsilyl)-1-propenylester] (**28c**) und -[1-(trimethylsilyl)-2-propenylester] (**29c**): Mit 0.93 g **20c**.

**28c**, IR (Film): 1710, 1663, 840,  $762\text{ cm}^{-1}$  und andere. —  $80\text{-MHz-}^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.03$  (s; 3  $\text{SiCH}_3$ ), 1.26 (d;  $J = 6.8\text{ Hz}$ ; 4  $\text{NCHCH}_3$ ), 1.52 (dd;  $J_{3,2} = 8.7$ ,  $J_{3,1} = 1.5\text{ Hz}$ ; 3- $\text{H}_2$ ), 3.9 (q; NCH), 4.62 (dt;  $J_{2,1} = 6.5\text{ Hz}$ ; 2-H), 6.91 (dt; 1-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{NO}_2\text{Si}$  (257.5) Ber. C 60.64 H 10.59 **28c**: Gef. C 60.85 H 10.69

**29c**: Gef. C 60.88 H 10.52

**29c**, IR (Film): 1695, 1632, 840,  $768\text{ cm}^{-1}$  und andere. —  $60\text{-MHz-}^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.05$  (s; 3  $\text{SiCH}_3$ ), 1.24 (d,  $J = 6.8\text{ Hz}$ ; 4  $\text{NCHCH}_3$ ), 3.90 (sept; 2 NCH), 4.80–5.15 (m; 1-H und 3- $\text{H}_2$ ), 5.85 (ddd;  $J_{2,1} = 5.8$ ,  $J_{2,3} = 10.5$  und  $16.8\text{ Hz}$ ; 2-H).

(*Z*)-*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-[1-methyl-3-(trimethylsilyl)-1-propenylester] (**28e**): Mit 1.00 g **20e**. — IR (Film): 1705, 840,  $760\text{ cm}^{-1}$  und andere. —  $100\text{-MHz-}^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.04$  (s; 3  $\text{SiCH}_3$ ), 1.20 (d; 4  $\text{NCHCH}_3$ ); 1.40 (d;  $J = 8.5\text{ Hz}$ ; 3- $\text{H}_2$ ), 1.95 (m; 1- $\text{CH}_3$ ), 3.7–4.1 (m; 2 NCH), 5.36 (dt;  $J_{2,3} = 8.5$ ,  $^4J = 1.0\text{ Hz}$ ; 2-H).

$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{NO}_2\text{Si}$  (271.5) Ber. C 61.94 H 10.76 **28e**: Gef. C 62.01 H 10.83

**29f**: Gef. C 62.01 H 10.83 **29g**: Gef. C 62.13 H 10.67

**29h**: Gef. C 62.16 H 10.51

(*Z*)-*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-[2-methyl-1-(trimethylsilyl)-1-propenylester] (**29f**): Mit 1.00 g **20f**. — IR (Film): 1712, 840,  $760\text{ cm}^{-1}$  und andere. —  $100\text{-MHz-}^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.0$  (s; 3  $\text{SiCH}_3$ ), 1.55 (s; 3- $\text{H}_2$ ), 1.14 (d; 4  $\text{NCHCH}_3$ ), 1.50 (m; 2- $\text{CH}_3$ ), 3.81 (sept; 2 NCH), 6.70 (m; 1-H).

(*E*)-*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-[1-(trimethylsilyl)-2-butenylester] (**29g**): Mit 1.00 g **20g** (enthält  $< 3\%$  **20h**): abweichend von der allgemeinen Vorschrift wurde die Lösung von **21g** 2 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt. — IR (Film): 1680, 840,  $765\text{ cm}^{-1}$  und andere. —  $100\text{-MHz-}^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.05$  (s; 3  $\text{SiCH}_3$ ), 1.20 (d; 4  $\text{NCHCH}_3$ ), 1.68 (dd;  $J_{4,3} = 3.6$ ,  $J_{4,2} = 0.8\text{ Hz}$ ; 4- $\text{H}_3$ ), 3.9 (sept; 2 NCH), 5.05 (m, 1-H), 5.3–5.5 (m; 2- und 3-H). —  $25.2\text{-MHz-}^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -3.56$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 17.95 (C-4), 21.15 (NCC), 45.77 (NC), 70.10 (C-1), 128.38 und 128.52 (C-2 und -3), 155.55 (C=O).

(*Z*)-*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-[1-(trimethylsilyl)-2-butenylester] (**29h**): Mit 1.00 g **20h** (enthält  $< 2\%$  **20g**). Abweichend von der allgemeinen Vorschrift wurde *n*-Pentan als Solvens verwendet und 2 h bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerührt. — IR (Film): 1695, 1640, 840,  $770\text{ cm}^{-1}$  und andere. —  $80\text{-MHz-}^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.08$  (s; 3  $\text{SiCH}_3$ ), 1.05 (d; 4  $\text{NCHCH}_3$ ), 1.53 (br. d;  $J_{4,3} = 5\text{ Hz}$ ; 4- $\text{H}_3$ ), 3.72 (sept; 2 NCH), 5.0–5.5 (m; 1-, 2- und 3-H). —  $25.2\text{-MHz-}^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -3.70$  ( $\text{SiCH}_3$ ), 13.60 (C-4), 20.9 ( $\text{NCHCH}_3$ ), 45.84 (NCH), 66.38 (C-1), 123.63 (C-3), 128.38 (C-2), 156.1 (C=O).

*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-[3-methyl-1-(trimethylsilyl)-2-butenylester] (**29j**): Mit 1.07 g **20j**. — IR (Film): 1690, 840,  $760\text{ cm}^{-1}$  und andere. —  $100\text{-MHz-}^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):

$\delta = 0.18$  (s; 3 SiCH<sub>3</sub>), 1.33 (d; 4 NCHCH<sub>3</sub>) 1.83 und 1.88 (je br. s; 4-H<sub>3</sub> und 3-CH<sub>3</sub>), 4.1 (m; 2 NCH), 5.30 (dq;  $J_{2,1} = 10.4$ ,  $J_{2,4} = 1$  Hz; 2-H), 5.50 (d; 1-H).

C<sub>15</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub>Si (285.5) Ber. C 63.10 H 10.94 Gef. C 63.19 H 10.97

**Umsetzung von 21 mit Aldehyden und Ketonen 14; (4-Hydroxy-1-alkenyl)-carbamate 30**

**Allgemeine Vorschrift:** Zur Lösung von 21 (bereitet aus 5.00 mmol 20) fügt man 5.50 mmol 14 in 3 ml Ether, rührt noch 1–4 h bei –78°C (DC-Kontrolle), neutralisiert mit 0.92 g (16 mmol) Essigsäure in wenig Ether, verdünnt das Reaktionsgemisch mit 30 ml Ether und wäscht es mit Wasser (zweimal je 20 ml), gesätt. NaHCO<sub>3</sub>-Lösung (20 ml) und gesätt. KCl-Lösung (20 ml). Nach Trocknen über MgSO<sub>4</sub> entfernt man das Solvens i. Vak. und chromatographiert den Rückstand an 75 g Kieselgel (neutral) mit Ether/Petrolether. Isomerenverhältnisse wurden in den Rohprodukten Kapillar-gaschromatographisch (GC) oder <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

(*Z*)-*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(4-hydroxy-4-methyl-1-pentenylester) (30a): Mit 0.93 g 20c und 0.38 g (6.5 mmol) Aceton (14f), 2 h; Ether/Petrolether (1:1), Ausb. 0.96 g (79%),  $R_F = 0.17$ . Das Rohprodukt enthält 7% 31a (<sup>1</sup>H-NMR:  $\delta = 5.2$ , m, 3-H<sub>2</sub>). – IR (Film): 3430, 1710 cm<sup>-1</sup> und andere. – 100-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 1.18$  (s; 5-H<sub>3</sub> und 4-CH<sub>3</sub>), 1.25 (d; 4 NCHCH<sub>3</sub>), 2.27 (dd;  $J_{3,2} = 7.5$ ,  $J_{3,1} = 1.5$  Hz; 3-H<sub>2</sub>), 2.8 (br. s; OH), 3.93 (sept; 2 NCH), 4.78 (dt;  $J_{2,1} = 6.5$  Hz; 2-H), 7.03 (dt; 1-H).

C<sub>13</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub> (243.4) Ber. C 64.16 H 10.36 Gef. C 64.34 H 10.49

(*Z*)-*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(4-hydroxy-4-phenyl-1-pentenylester) (30b) und *N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-[1-(1-hydroxy-1-phenylethyl)-2-propenylester] (31b): Mit 0.93 g 20c und 0.66 g Acetophenon (14h), 2 h; Ether/Petrolether (1:3), Ausb. 1.22 g (80%) 30b,  $R_F = 0.11$ , und 0.20 g (13%) 31b (Diastereomere),  $R_F = 0.16$ .

30b, IR (Film): 3450, 1690, 1660 cm<sup>-1</sup> und andere. – 100-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.29$  (d; 4 NCHCH<sub>3</sub>), 1.70 (s; 5-H<sub>3</sub>), 2.24 (s; OH), 2.72 (br. d;  $J = 8$  Hz; 3-H), 3.95 (m; NCH), 4.62 (dt;  $J_{2,1} = 6.5$ ,  $J_{2,3} = 8.0$  Hz; 2-H), 7.06 (dt;  $J_{1,4} = 1$  Hz, 1-H), 7.32 (m; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

C<sub>17</sub>H<sub>27</sub>NO<sub>3</sub> (305.4) Ber. C 70.79 H 8.91 30b: Gef. C 70.90 H 9.14

31b: Gef. C 71.01 H 9.27

31b, IR (Film): 3450, 1690, 1645 cm<sup>-1</sup> und andere. – 100-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.12$  und 1.21 (je d,  $J = 7.0$  Hz; je 2 NCHCH<sub>3</sub>), 1.54 und 1.60 (je s; CH<sub>3</sub>), 3.15 (s; OH), 3.85 (m; 2 NCH), 5.0–6.0 (m; 1-, 2- und 3-H), 7.30 (m; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>).

(*Z*)-*N,N*-Diethylcarbamidsäure-(4-hydroxy-1,4-dimethyl-1-pentenylester) (30c) und *N,N*-Diethylcarbamidsäure-[1-(1-hydroxy-1-methylethyl)-1-methyl-2-propenylester] (31c): Mit 0.86 g 20d und 0.58 g (10 mmol) Aceton (14f), 2.5 h, Ether/Petrolether (1:1), Ausb. 0.75 g (65%) 30c ( $R_F = 0.30$ ) und 0.11 g (10%) 31c ( $R_F = 0.40$ ).

30c, IR (Film): 3450, 1710, 1665 cm<sup>-1</sup> und andere. – 100-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 1.16$  (t; 2 NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.20 (s; 5-H<sub>3</sub> und 4-CH<sub>3</sub>), 1.93 (br. s; 1-CH<sub>3</sub>), 2.17 (d;  $J = 7.5$  Hz; 3-H<sub>2</sub>), 3.33 (q; 2 NCH<sub>2</sub>), 5.12 (tq;  $J_{2,3} = 7.5$ ,  $^4J = 1.15$  Hz; 2-H).

C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>NO<sub>3</sub> (229.3) Ber. C 62.85 H 10.11 Gef. C 62.90 H 9.95

31c, IR (Film): 3400, 1700, 1645 cm<sup>-1</sup> und andere. – 100-MHz-<sup>1</sup>H-NMR (CCl<sub>4</sub>):  $\delta = 1.11$  (s; 2 CH<sub>3</sub>), 1.15 (t; 2 NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.50 (s; 1-CH<sub>3</sub>), 3.27 (q; 2 NCH<sub>2</sub>), 4.50 (br. s; OH), 5.11 (dd;  $J_{cis} = 10.5$ ,  $^2J = 2.0$  Hz; E-3-H); 5.14 (dd;  $J_{trans} = 17.0$ ,  $^2J = 2.0$  Hz, Z-3-H), 6.05 (dd; 2-H).

(*Z*)-*N,N*-Diethylcarbamidsäure-[3-(1-hydroxycyclohexyl)-1-methyl-1-propenylester] (30d): Mit 5.14 g (30.0 mmol) 20d und 3.00 g (30 mmol) Cyclohexanon (14g, 2 h; Ether/Petrol-

ether (1:2), Ausb. 3.12 g (39%) ( $R_F = 0.39$ ). — IR (Film): 3450, 1700, 1665  $\text{cm}^{-1}$  und andere. — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.18$  (t; 2  $\text{NCH}_2\text{CH}_3$ ), 1.3–1.8 (m; 10 Ring-H), 1.90 (d;  $^4J = 1$  Hz; 1- $\text{CH}_3$ ), 2.06 (d;  $J = 8.0$  Hz; 3- $\text{H}_2$ ), 2.25 (br. s; OH), 3.24 (q; 2  $\text{NCH}_2$ ), 5.05 (dt;  $J_{2,3} = 8.0$ ,  $^4J = 1$  Hz; 2-H).

$\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{NO}_3$  (269.4) Ber. C 66.87 H 10.02 Gef. C 66.78 H 9.97

(*Z*)-*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(4-hydroxy-1-methyl-1-pentenylester) (**30e**) und *N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-[1-(1-hydroxyethyl)-1-methyl-2-propenylester] (**31e**): Mit 1.00 g **20e** und 0.26 g Acetaldehyd (**14a**), 1 h; **30e**:**31e** = 31:69 (GC); Ether/Petrolether (1:3), Ausb. 0.33 g (27%) **30e** ( $R_F = 0.17$ ) und 0.77 g (63%) **31e**, Diastereomere 1:1 ( $R_F = 0.42$ ).

**30e**, IR (Film): 3400, 1690  $\text{cm}^{-1}$  und andere. — 80-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.13$  (d;  $J = 5$  Hz; 5- $\text{H}_3$ ), 1.20 (d; 4  $\text{NCHCH}_3$ ), 1.85 (d;  $^4J = 1.0$  Hz; 1- $\text{CH}_3$ ), 2.08 (m; 3- $\text{H}_2$ ), 2.65 (br. s; OH), 3.75 (m; 2 NCH und 4-H), 5.00 (dt;  $J_{2,3} = 6.5$  Hz; 2-H).

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}_3$  (243.3) Ber. C 64.13 H 10.63 Gef. C 63.92 H 10.45

**31e**, 80-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.20$  und 1.15 (je d;  $J = 7$  Hz; 2'- $\text{CH}_3$ ), 1.2 (je d; 4  $\text{NCHCH}_3$ ), 1.44 und 1.53 (je s; 1- $\text{CH}_3$ ), 3.85 (m; 1'-H und 2 NCH), 4.75–5.25 (m; 3- $\text{H}_2$ ), 5.75–6.25 (m; 2-H). — 25-MHz- $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 17.95$  und 17.83 (2'- $\text{CH}_3$ ), 20.9 ( $\text{NCHCH}_3$ ), 21.12 und 22.74 (1- $\text{CH}_3$ ), 46.2 (NCH), 72.49 und 72.61 (CH-1'), 86.71 und 87.07 (C-1), 113.85 und 114.20 (C-3), 139.74 und 140.89 (C-2), 155.3 (C=O).

(*Z*)-*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(4-hydroxy-1,5,5-trimethyl-1-hexenylester) (**30f**): Mit 1.00 g **20e** und 0.47 g 2,2-Dimethylpropanal (**14c**), 2 h; Ether/Petrolether (1:3), Ausb. 1.33 g (93%) ( $R_F = 0.27$ ). — IR (Film): 3550, 1710, 1670  $\text{cm}^{-1}$  und andere. — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.88$  (s; 6- $\text{H}_3$  und 2 5- $\text{CH}_3$ ), 1.30 (d; 4  $\text{NCHCH}_3$ ), 1.90 (d,  $^4J = 1$  Hz; 1- $\text{CH}_3$ ), 2.03 (d;  $J = 8.0$  Hz; 3-H), 2.90 (br. s OH), 3.11 (dd,  $J$  8.0 und 5.0 Hz; 4-H), 3.92 (sept; 2 NCH), 5.01 (qt,  $J_{2,3} = 7.0$  Hz,  $^4J = 1$  Hz; 2-H). — 25-MHz- $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 20.16$  (1- $\text{CH}_3$ ), 20.3 (br.;  $\text{NCHCH}_3$ ), 25.68 (C-6 und 5- $\text{CH}_3$ ), 28.14 (C-3), 34.84 (C-5), 46.5 (br. NCH), 78.06 (C-4), 114.7 (C-2), 146.58 (C-1), 153.63 (C=O).

$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{NO}_3$  (285.4) Ber. C 67.33 H 10.95 Gef. C 67.49 H 10.98

(*Z*)-*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(4-hydroxy-1,6-dimethyl-1,5-heptadienylester) (**30g**) und *N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(2-hydroxy-1,4-dimethyl-1-vinyl-3-pentenylester) (**31g**): Mit 1.00 g **20e** und 0.46 g 3-Methyl-2-butenal (**14e**), 4 h; Ether/Petrolether (1:1), Ausb. 0.66 g (60%) **30g** ( $R_F = 0.13$ ) und 0.14 g (13%) **31g** (2 Diastereomere 1:1),  $R_F = 0.30$ .

**30g**, IR (Film): 3400, 1700, 1665  $\text{cm}^{-1}$  und andere. — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.28$  (d; 4  $\text{NCHCH}_3$ ), 1.64, 1.70 und 1.88 (je d;  $^4J = 1$  Hz; 7- $\text{H}_3$ , 6- und 1- $\text{CH}_3$ ), 2.05 (m; 3- $\text{H}_2$ ), 2.83 (br. s; OH), 3.92 (sept; 2 NCH), 4.20 (m; 4-H), 4.98 (tq;  $J_{2,3} = 7$  Hz; 2-H), 5.10 (br. d;  $J_{5,4} = 9$  Hz; 5-H).

$\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{NO}_3$  (283.4) Ber. C 67.81 H 10.31 **30g**: Gef. C 67.70 H 10.24

**31g**: Gef. C 67.60 H 10.20

**31g**, IR (Film): 3400, 1680, 1670, 1640  $\text{cm}^{-1}$  und andere. — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.22$  (d; 4  $\text{NCHCH}_3$ ), 1.42 und 1.51 (je s; 1- $\text{CH}_3$ ), 1.68, 1.70, 1.72 und 1.73 (je d;  $^4J = 1$  Hz; 5- $\text{H}_3$  und 4- $\text{CH}_3$ ), 3.86 (m; 2 NCH); 4.25 und 4.33 (je d;  $J_{2,3} = 11$  Hz, 2-H), 5.0–5.3 (m; 3-H und 1  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ), 6.00 und 6.12 (je dd;  $J_{trans} = 18.0$  und 17.5,  $J_{cis} = 10.5$  und 11.0 Hz; 1  $-\text{CH}=\text{CH}_2$ ).

(*Z*)-(3*R*\*,4*S*\*)-, (*E*)-(3*R*\*,4*S*\*)-, (*Z*)-(3*R*\*,4*R*\*)- und (*E*)-(3*R*\*,4*R*\*)-*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(4-hydroxy-3-methyl-1-pentenylester) [(*Z*)-anti-, (*E*)-anti, (*Z*)-syn- und (*E*)-syn-**30h**]: Mit 1.00 g **20g** (enthält < 3% **20h**) und 0.264 g (6.0 mmol) Acetaldehyd

(14a), 1 h; Ether/Petrolether (1:1), Ausb. 0.92 g (76%) **30h** [(Z)-anti-(Z)-syn- = 55:45; GC],  $R_F = 0.35$ ; im Rohprodukt **30h:31h** (Diastereomere) = 80:20 (GC). – Mit **20h** und **14a** erhielt man 0.89 g (73%) **30h** [(Z)-anti-(E)-anti-(Z)-syn-(E)-syn- = 21:17:15:47 (GC)]; im Rohprodukt **30h:31h** = 83:17 (GC). – IR (Film): 3450, 1695, 1665  $\text{cm}^{-1}$  und andere. – 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta$  = (Z)-anti-**30h**: 1.02 (d;  $J = 7$  Hz; 3- $\text{CH}_3$ ), 1.11 (d;  $J_{5,4} = 7$  Hz; 5- $\text{H}_3$ ), 1.25 (d,  $\text{NCHCH}_3$ ), 2.62 (br. s.; OH), 2.6 (ddq;  $J_{3,2} = 9.0$ ,  $J_{3,4} = 6.0$  Hz; 3-H), 3.57 (dq,  $J_{4,3} = 6.3$  Hz; 4-H), 3.91 (d, NCH), 4.58 (dd,  $J_{2,1} = 6.5$  Hz; 2-H), 6.94 (d, 1-H); (Z)-syn-**30h**: 4.53 (dd;  $J_{2,3} = 10$ ,  $J_{2,1} = 6.5$  Hz; 2-H), 6.94 (d, 1-H); und andere. – 200-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): (E)-anti-**30h**:  $\delta$  = 1.06 (d,  $J = 7$  Hz; 3- $\text{CH}_3$ ), 1.17 (d;  $J_{5,4} = 7$  Hz; 5- $\text{H}_3$ ), 1.23 (d;  $J = 7$  Hz;  $\text{NCHCH}_3$ ), 1.86 (br. s.; OH), 2.13 (ddq,  $J_{3,4} = 6.0$ ,  $J_{3,2} = 9.0$  Hz; 3-H), 3.57 (dq; 4-H), 3.9 (m; NCH), 5.19 (dd;  $J_{2,1} = 13$  Hz; 2-H), 7.08 (d; 1-H); (E)-syn-**30h**: 1.07 (d;  $J = 7$  Hz; 3- $\text{CH}_3$ ), 1.16 (d;  $J_{5,4} = 7.0$  Hz; 5- $\text{H}_3$ ), 2.30 (ddq;  $J_{3,4} = 7$ ,  $J_{3,2} = 7$  Hz; 3-H), 3.73 (dq; 4-H), 5.34 (dd;  $J_{2,1} = 12.5$  Hz; 2-H), 7.20 (d; 1-H). – 25.2-MHz- $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  = (Z)-anti-**30h**: 17.07 (3- $\text{CH}_3$ ), 19.1 (C-5), 20.6 (NCC), 37.58 (C-3), 47.37 (C-4), 112.59 (C-2), 135.62 (C-1); (E)-anti-**30h**: 16.74 (3- $\text{CH}_3$ ), 20.25 (C-5), 20.98 (NCC), 39.98 (C-3), 46.16 (C-4), 113.75 (C-2), 137.08 (C-1), 152.75 (C=O); (E)-syn-**30h**: 16.24 (3- $\text{CH}_3$ ), 20.06 (C-5), 20.45 (NCC); 39.88 (C-3), 45.07 (C-4), 114.02 (C-2), 136.82 (C-1).

$\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{NO}_3$  (243.4), Gemisch Ber. C 64.16 H 10.36 Gef. C 64.32 H 10.41

(Z)-(3R\*,4R\*)-, (E)-(3R\*,4R\*)-, (Z)-(3R\*,4S\*)- und (E)-(3R\*,4S\*)-N,N-Diisopropylcarbamidsäure-(4-hydroxy-3,5,5-trimethyl-1-hexenylester) [(Z)-anti-, (E)-anti-, (Z)-syn- und (E)-syn-**30i**]: Mit 1.00 g **20g** (enthält <2% **20h**) und 0.47 g 2,2-Dimethylpropanal (**14c**), 2 h; Ether/Petrolether (4:1), Ausb. 1.13 g (80%) **30i** [(Z)-anti-(Z)-syn- = 85:15; GC], im Rohprodukt **30i:31i** (Diastereomere) = 85:15 (GC). – Mit **20h** und **14c**, 1.5 h, erhielt man 1.11 g (78%) **30i** [(Z)-anti-(E)-anti-(Z)-syn-(E)-syn- = 12:12:18:58 (GC)]; im Rohprodukt **30i:31i** = 85:15 (GC). – IR (Film): 3460, 1695, 1640  $\text{cm}^{-1}$  und andere. – 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): (Z)-anti-**30i**:  $\delta$  = 0.92 (s, 6- $\text{H}_3$  und 2  $\times$  5- $\text{CH}_3$ ), 1.13 (d;  $J = 7.0$  Hz; 3- $\text{CH}_3$ ), 1.26 (d;  $J = 6.5$  Hz;  $\text{NCHCH}_3$ ), 1.89 (s; OH), 2.7–3.2 (m; 3-H), 3.10 (d;  $J_{4,3} = 2.0$  Hz; 4-H), 3.91 (m; NCH), 4.91 (dd;  $J_{2,1} = 6.5$ ,  $J_{2,3} = 8.0$  Hz; 2-H), 6.87 (d; 1-H); (Z)-syn-**30i**: 0.94 (s; 6- $\text{H}_3$  und 2  $\times$  5- $\text{CH}_3$ ), 1.04 (d;  $J = 7.0$  Hz; 3- $\text{CH}_3$ ), 1.26 (d;  $J = 6.5$  Hz;  $\text{NCHCH}_3$ ), 1.89 (s; OH), 2.7–3.2 (m; 3-H), 3.13 (d;  $J_{4,3} = 4.0$  Hz; 4-H), 3.91 (m; NCH), 4.50 (dd;  $J_{2,1} = 6.5$ ,  $J_{2,3} = 8.5$  Hz; 2-H), 6.81 (d; 1-H). – 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): (E)-anti-**30i**:  $\delta$  = 0.95 (s; 6- $\text{H}_3$  und 2  $\times$  5- $\text{CH}_3$ ), 1.16 (d;  $J = 7.0$  Hz; 3- $\text{CH}_3$ ), 1.26 (d;  $J = 6.5$  Hz;  $\text{NCHCH}_3$ ), 2.26 (d;  $J = 6.0$  Hz; OH), 2.53 (ddq,  $J_{3,2} = 9.0$ ,  $J_{3,4} = 2.2$  Hz; 3-H), 3.12 (dd; 4-H), 3.95 (m; NCH), 5.37 (dd;  $J_{2,1} = 13.0$ ,  $J_{2,3} = 9.0$  Hz; 2-H), 6.94 (d; 1-H); (E)-syn-**30i**: 0.93 (s; 6- $\text{H}_3$  und 2  $\times$  5- $\text{CH}_3$ ), 1.10 (d;  $J = 7.0$  Hz; 3- $\text{CH}_3$ ), 1.24 (d;  $J = 6.5$  Hz;  $\text{NCHCH}_3$ ), 2.42 (br. s.; OH), 2.7–3.2 (m; 3-H), 3.14 ( $J_{4,3} = 3.6$  Hz; 4-H), 3.90 (m; NCH), 5.29 (dd;  $J_{2,1} = 12.5$ ,  $J_{2,3} = 8.8$  Hz; 2-H), 6.94 (d; 1-H). – 50.3-MHz- $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): (Z)-anti-**30i**:  $\delta$  = 20 (br.; NCC), 21.32 (3- $\text{CH}_3$ ), 26.73 (C-6 und 2  $\times$  5- $\text{CH}_3$ ), 31.55 (C-3), 35.75 (C-5), 46 (br.; NC), 82.3 (C-4), 112.24 (C-2), 133.93 (C-1), 151.84 (C=O). – 50.3-MHz- $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ): (E)-anti-**30i**:  $\delta$  = 20.47 (NCC), 21.35 (3- $\text{CH}_3$ ), 26.56 (C-6 und 2  $\times$  5- $\text{CH}_3$ ), 31.58 (C-3), 35.75 (C-5), 83.04 (C-4), 112.35 (C-2), 134.17 (C-1), 152.93 (C=O).

$\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{NO}_3$  (285.4), Gemisch Ber. C 67.34 H 10.95 Gef. C 67.89 H 11.03

(Z)-(3R\*,4R\*)-, (E)-(3R\*,4R\*)- und (E)-(3R\*,4S\*)-N,N-Diisopropylcarbamidsäure-(4-hydroxy-1,3,5,5-tetramethyl-1-hexenylester) [(Z)-anti-, (E)-anti- und (E)-syn-**30j**]: Mit 1.07 g **20i** und 0.47 g 2,2-Dimethylpropanal (**14c**), 3 h; Ether/Petrolether (1:3), Ausb. 1.30 g (87%), Diastereomere (67:26:7;  $^1\text{H-NMR}$ ),  $R_F = 0.15$ . Bei der  $\text{PdCl}_2$ -katalysierten Methanolyse des Gemischs (vgl. unten) wurde (E)-syn- unverändert zurückgewonnen. – IR

(Film): 3500, 1700, 1665  $\text{cm}^{-1}$  und andere. — 200-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), Gemisch: (*Z*)-*anti*-**30j**:  $\delta = 0.91$  (s; 6-H<sub>3</sub> und 2  $\times$  5-CH<sub>3</sub>), 1.07 (d;  $J = 7$  Hz; 3-CH<sub>3</sub>), 1.25 (m; 4 NCHCH<sub>3</sub>), 1.87 (d;  $^4J = 1$  Hz; 1-CH<sub>3</sub>), 2.23 (d;  $J = 7$  Hz; OH), 2.70 (ddq;  $J_{3,2} = 10.5$ ,  $J_{3,5} = 4.5$ ,  $J_{3,3'} = 7.0$  Hz; 3-H); 3.05 (dd; 4-H), 3.84 und 4.06 (je m; je NCH), 5.07 (dq; 2-H); (*E*)-*anti*-**30j**:  $\delta = 0.95$  (s; 6-H<sub>3</sub> und 2  $\times$  5-CH<sub>3</sub>), 3.12 (d;  $J_{4,3} = 3.5$  Hz; 4-H), 5.15 (d;  $J_{2,3} = 10$  Hz; 2-H) und andere. (*E*)-*syn*-**30j**:  $\delta = 0.90$  (s; 6-H<sub>3</sub> und 2  $\times$  5-CH<sub>3</sub>), 0.98 (d;  $J = 7$  Hz; 3-CH<sub>3</sub>), 1.20 (d; 4 NCHCH<sub>3</sub>), 1.64 (br. s; OH), 1.83 (d;  $^4J = 1$  Hz; 1-CH<sub>3</sub>), 2.66 (ddq;  $J_{3,2} = 10.0$ ,  $J_{3,4} = 4.5$ ,  $J_{3,3'} = 7.0$  Hz; 3-H), 3.17 (d; 4-H), 3.85 und 4.00 (je m; je NCH), 4.98 (br. d; 2-H). — 25-MHz- $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), Gemisch: (*Z*)-*anti*-**30j**:  $\delta = 16.00$  (1-CH<sub>3</sub>), 20.4–21.3 (br.; NCHCH<sub>3</sub>), 21.02 (3-CH<sub>3</sub>), 26.58 (C-6 und 5-CH<sub>3</sub>), 32.33 (C-3), 35.81 (C-5), 45.8–46.3 (br.; NCH), 82.57 (C-4), 119.09 (C-2), 143.68 (C-1) 153.29 (C=O); (*E*)-*anti*-**30j**:  $\delta = 16.00$  (1-CH<sub>3</sub>), 21.11 (3-CH<sub>3</sub>), 26.73 (C-6 und 5-CH<sub>3</sub>), 33.82 (C-3), 35.61 (C-5), 82.95 (C-4), 119.17 (C-2), 144.72 (C-1), 154.0 (C=O). (*E*)-*syn*-**30j**:  $\delta = 19.89$  (1-CH<sub>3</sub>), 15.98 (3-CH<sub>3</sub>), 21 (br.; NCHCH<sub>3</sub>), 26.85 (C-6 und 5-CH<sub>3</sub>), 32.58 (C-3), 35.84 (C-5), 46 (br.; NCH), 81.90 (C-4), 121.88 (C-2), 142.68 (C-1), 153.5 (C=O).

$\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{NO}_3$  (299.5) Ber. C 68.20 H 11.10 Gef. Gemisch: C 68.37 H 11.12  
Gef. (*E*)-*syn*-**30j**: C 68.20 H 11.12

(*E*)-*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(4-hydroxy-3,3,5-trimethyl-1-hexenylester) (**30k**): Mit 1.07 g **20j** und 0.40 g 2-Methylpropanal (**14b**), 3 h; Ether/Petrolether (1:3), Ausb. 1.25 g (87%) **30k**, enthält 5% (*Z*)-**30k** ( $^1\text{H-NMR}$ ),  $R_F = 0.14$ . — IR (Film): 3500, 1690, 1660  $\text{cm}^{-1}$  und andere. — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.90$  und 1.01 (je d;  $J = 7$  Hz; 6-H<sub>3</sub> und 5-CH<sub>3</sub>), 1.14 und 1.16 (je s; 2 3-CH<sub>3</sub>), 1.26 (d, 4 NCHCH<sub>3</sub>), 1.65 (br. d; OH), 1.80 (d sept.;  $J_{5,4} = 2.0$ ,  $J = 7.0$  Hz; 5-H), 3.15 (d; 4-H), 3.95 (m; 2 NCH), 5.39 (d;  $J_{2,1} = 13.0$  Hz; 2-H), 7.04 (d; 1-H); (*Z*)-**30k**: 7.0 (d;  $J_{1,2} = 7.0$  Hz; 1-H).

(*E*)-*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(4-hydroxy-3,3-dimethyl-4-phenyl-1-butenylester) (**30l**): Mit 1.07 g **20j** und 0.52 g Benzaldehyd (**14d**), 2 h; Ether/Petrolether (1:1), Ausb. 1.15 g (75%) **30l**, enthält 5% (*Z*)-**30l** ( $^1\text{H-NMR}$ ),  $R_F = 0.43$ . — IR (Film): 3480, 1710, 1665  $\text{cm}^{-1}$  und andere. — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.00$  und 1.04 (je s; diastereotope 3-CH<sub>3</sub>), 1.22 (d; 4 NCHCH<sub>3</sub>), 3.03 (br. s; OH), 3.86 (sept.; 2 NCH), 4.28 (s; 4-H), 5.31 (d;  $J = 13$  Hz; 2-H), 6.86 (d; 1-H), 7.18 (m; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>); (*Z*)-**30l**: 6.94 (d;  $J = 6.5$  Hz; 1-H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{29}\text{NO}_3$  (319.4) Ber. C 71.45 H 9.15 Gef. C 71.75 H 8.71

#### Quecksilber- oder Palladiumsalz-katalysierte Methanolyse von **30**

Tetrahydro-2-methoxyfuran ( $\gamma$ -Lactolether) **33**, allgemeine Arbeitsvorschrift: 1.00 mmol **30** in 3.0 ml wasserfreiem Methanol werden mit 3 mg (1 mol-%) Quecksilber(II)-acetat (oder 1 mol-%  $\text{PdCl}_2$ ) und 0.065 ml (1.00 mmol) wasserfreier Methansulfonsäure unter Feuchtigkeitsausschluß bei 20–25°C gerührt, bis im Dünnschichtchromatogramm **30** nicht mehr nachweisbar ist (2–15 h). Zur Aufarbeitung entfernt man das Solvens unter Feuchtigkeitsausschluß i. Vak., nimmt den Rückstand mit Dichlormethan/Wasser (10 + 10 ml) auf, läßt die  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösung rasch in 10 ml 2 N  $\text{NaHCO}_3$  einfließen und extrahiert die wäbr. Phase noch dreimal mit je 10 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nach Trocknen über  $\text{MgSO}_4$  und Entfernen des Solvens i. Vak. chromatographiert man den Rückstand an 10 g Aluminiumoxid (basisch) mit Ether/Petrolether (1:3) und gewinnt **33** mit 80–90% Ausb.

4-Alkanolide **34**, allgemeine Vorschrift<sup>57)</sup>: Der nach Entfernen des Methanols verbleibende Rückstand wird in 7 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  mit 0.055 ml (20 mol-%) Bortrifluorid-Etherat und 0.223 g *m*-Chlorperbenzoesäure 3–15 h bei 20–25°C gerührt (DC-Kontrolle). Man fügt 0.02 ml Dimethylsulfid hinzu und gießt nach 30 min in Ether/Wasser (30 + 10 ml). Die Ether-Lösung wird mit 2 N  $\text{NaHCO}_3$  und mit gesätt. KCl-Lösung gewaschen, über  $\text{MgSO}_4$  getrock-

net, das Solvens i. Vak. entfernt und der Rückstand an 10 g Aluminiumoxid (neutral) mit Ether/Petrolether (1:4) chromatographiert.

*Tetrahydro-5-methoxy-3,3-dimethyl-2-phenylfuran (33i)*: Mit 1.60 g (5.00 mmol) **30i**, Quecksilberacetat, 1 h; Ausb. 0.856 g (84%); nur ein Diastereomeres,  $R_F = 0.48$  (Ether/Petrolether 1:1). — 60-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.57$  und  $1.10$  (je s; je 3- $\text{CH}_3$ ), 1.80 (dd,  $J_{\text{gem}} = 13.5$ ,  $J_{\text{trans}} = 4.5$  Hz; 4-H), 2.18 (dd,  $J = 13.5$ ,  $J_{\text{cis}} = 6.0$  Hz; 4-H), 3.40 (s;  $\text{OCH}_3$ ), 4.71 (s; 2-H), 5.18 (dd; 5-H), 7.28 (s;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{13}\text{H}_{18}\text{O}_2$  (206.3) Ber. C 75.69 H 8.79 Gef. C 75.73 H 8.92

*5-tert-Butyltetrahydro-2-methoxy-2,4-dimethylfuran (33j)* (Diastereomere und (*E*)-*syn*-**30j**): Mit 299 mg **30j**,  $\text{PdCl}_2$ , 15 h; Ausb. 145 mg (78%) **33j** (3 Diastereomere 5:3:2),  $R_F = 0.6$ , und 18 mg (6%) (*E*)-*syn*-**30j**. — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ), vorherrschendes Diastereomeres: 0.90 (s; *t*Bu), 1.31 (s; 2- $\text{CH}_3$ ), 3.10 (s;  $\text{OCH}_3$ ) und andere. **33j** konnte nicht analysenrein erhalten werden.

*4-Phenyl-4-pentanolid (34b)*: Mit 243 mg **30b**, Quecksilberacetat, 4 und 4 h, Ausb. 159 mg (90%),  $R_F = 0.10$ . — IR (Film):  $1770\text{ cm}^{-1}$  und andere. — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 1.65$  (s; 5- $\text{H}_3$ ), 2.3 (m; 2- und 3- $\text{H}_2$ ), 2.75 (m;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ).

$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}_2$  (176.2) Ber. C 74.98 H 6.86 Gef. C 74.77 H 6.99

*3,3,5-Trimethyl-4-hexanolid (34k)*: Mit 285 mg **30k**, Quecksilberacetat, 4 und 4 h, Ausb. 146 mg (93%),  $R_F = 0.14$ . — IR (Film):  $1770\text{ cm}^{-1}$  und andere. — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.98$  und  $1.08$  (je d;  $J = 7$  Hz; 6- $\text{H}_3$  und 5- $\text{CH}_3$ ), 1.10 und 1.22 (je s; je 3- $\text{CH}_3$ ), 1.90 (d, sept.;  $J_{5,4} = 9$ ,  $J = 7$  Hz; 5-H), 2.22 und 2.46 (je AB-Teil;  $J = 17$  Hz; 2- $\text{H}_2$ ), 3.71 (d; 4-H).

(*3R^\**, *4R^\**)-*4-Acetoxy-3,5,5-trimethylhexanal (anti-36i)*: 0.500 g (1.72 mmol) (*Z*)-*anti-30i* in 10 ml wasserfreiem Dichlormethan wurden mit 0.96 ml (6.95 mmol) Triethylamin, 0.57 ml (6.0 mmol) Acetanhydrid und 3 mg (5 mol-%) 4-(Dimethylamino)pyridin<sup>63</sup> 2 h bei 25°C gerührt und die Reaktionsmischung, wie für **32j** beschrieben, aufgearbeitet. Das ungereinigte **32i** (0.54 g, 96%) in 5 ml wasserfreiem Methanol wurde mit 0.114 ml (1.75 mmol) Methansulfonsäure und 5 mg (1.0 mol-%) Quecksilber(II)-acetat 8 h bei 20–25°C gerührt. Man zog das Solvens i. Vak. ab, nahm den Rückstand mit Ether und Wasser (10 + 10 ml) auf, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäbr. Lösung mit Ether (10 ml). Die vereinigten Ether-Lösungen des Acetals **35i** wurden auf ca. 3 ml eingengt und der Rückstand in 10 ml THF mit 1.0 ml Wasser und 0.05 ml 96proz. Schwefelsäure 10 min unter Rückfluß erhitzt. Zur Entfernung des Methanols wurde die Lösung auf ca. 2 ml eingengt und erneut mit 10 ml THF gekocht. Nach dem Erkalten fügte man 0.3 g Kaliumcarbonat, 20 ml Ether und 5 g Magnesiumsulfat zu, filtrierte, entfernte das Solvens i. Vak. und erhielt 0.298 g (87%, bez. auf **30i**) **36i** als farbloses, chromatographisch einheitliches Öl. Die Analysenprobe wurde gaschromatographisch gereinigt (150°C, SE 30). — IR (Film):  $1725$ ,  $1735\text{ cm}^{-1}$  (je C=O) und andere. — 80-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.94$  (s; 6- $\text{H}_3$  und 2  $\times$  5- $\text{CH}_3$ ), 1.10 (d;  $J = 7$  Hz; 3- $\text{CH}_3$ ), 2.1–2.6 (m; 3H, 3-H und 2- $\text{H}_2$ ), 2.05 (s; O=CCH<sub>3</sub>), 4.55 (d;  $J = 4$  Hz; 4-H), 9.15 (t,  $J = 2$  Hz; 1-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (200.3) Ber. C 65.97 H 10.07 Gef. C 65.96 H 10.03

*Spaltung mit Titanetetrachlorid: 5-Acetoxyalkanone 36*: 2.00 mmol **30** in 20 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden unter Feuchtigkeitsausschluß mit 0.300 ml (3.00 mmol) Acetanhydrid, 0.300 ml (2.10 mmol) Triethylamin und 2 mg (1 mol-%) 4-(Dimethylamino)pyridin<sup>63</sup> bis zum Verbrauch von **30** (DC-Kontrolle, ca. 5 h) gerührt. Man wäscht die Lösung mit Wasser, 2 N HCl und gesätt. KCl-Lösung, trocknet sie über  $\text{MgSO}_4$  und entfernt das Solvens i. Vak.;

Ausb. 95–100% der Acetate **32**. 1.00 mmol **32** und 0.105 ml Titanatetrachlorid in 5 ml wasserfreiem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  werden 3 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt, bei  $0^\circ\text{C}$  mit 1.0 ml Methanol versetzt, und die Mischung wird noch 4 h bei  $25^\circ\text{C}$  gerührt. Zur Aufarbeitung gießt man das Gemisch zu  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Wasser (10 + 5 ml), extrahiert die wäbr. Phase noch zweimal, wäscht die vereinigten  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Lösungen mit 2 N  $\text{NaHCO}_3$ , trocknet sie über  $\text{MgSO}_4$  und entfernt das Solvens i. Vak. Der Rückstand wird an 10 g Kieselgel (neutral) chromatographiert, zunächst mit Ether/Petrolether (1:8) (Entfernung von *N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-methylester) und dann (1:3).

(*Z*)-*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(4-acetoxy-1,5,5-trimethyl-1-hexenylester) (**32f**) und 5-Acetoxy-6,6-dimethyl-2-heptanon (**36f**)

**32f**: Mit 0.57 g **30f**, nach Chromatographie mit Ether/Petrolether (1:1) Ausb. 0.62 g (95%),  $R_F = 0.56$ . — IR (Film): 1740, 1710, 1660  $\text{cm}^{-1}$  und andere. — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.90$  (s; 6- $\text{H}_3$  und 2  $\times$  5- $\text{CH}_3$ ), 1.25 (d; 4 NCH $\text{CH}_3$ ), 1.86 (d;  $^4J = 1$  Hz; 1- $\text{CH}_3$ ), 2.00 (s;  $\text{O}=\text{CCH}_3$ ), 2.15 (ddd;  $J_{3,2} = 7$ ;  $J_{3,4} = 13$  und 6 Hz; 3- $\text{H}_2$ ), 3.9 (m; 2 NCH), 4.65 (dd;  $J_{4,3} = 13$  und 6 Hz; 4-H), 4.78 (tq;  $J_{2,3} = 7$ ,  $^4J = 1$  Hz, 2-H).

$\text{C}_{19}\text{H}_{33}\text{NO}_4$  (327.5) Ber. C 66.02 H 10.16 Gef. C 66.02 H 10.05

**36f**: Mit 0.327 g **32f**; Ausb. 0.190 g (94%),  $R_F = 0.22$ . — IR (Film): 1735, 1720  $\text{cm}^{-1}$  und andere. — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CCl}_4$ ):  $\delta = 0.90$  (s; 7- $\text{H}_3$  und 2  $\times$  6- $\text{CH}_3$ ), 2.00 (s;  $\text{O}=\text{CCH}_3$ ), 2.06 (s; 1- $\text{H}_3$ ), 1.4–2.1 (m; 4- $\text{H}_2$ ), 1.3 (m; 3-H), 4.55 (dd;  $J_{5,4} = 10.5$  und 2 Hz; 5-H).

$\text{C}_{11}\text{H}_{20}\text{O}_3$  (200.3) Ber. C 65.97 H 10.07 Gef. C 66.08 H 10.19

*N,N*-Diisopropylcarbamidsäure-(4-acetoxy-1,3,5,5-tetramethyl-1-hexenylester) (**32j**), Diastereomere, und (5*R*\*,6*R*\*)-5-Acetoxy-4,6,6-trimethyl-2-heptanon (**36j**): Mit 0.299 g **30j** (Diastereomerenmischung); Ausb. 340 mg (99%) **32j** [(*Z*)-anti:(*E*)-anti:(*E*)-syn = 67:26:7;  $^1\text{H-NMR}$ ]. — IR (Film): 1735, 1670  $\text{cm}^{-1}$  und andere. — 200-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ): jeweils 4-H (d);  $\delta$  und  $J_{4,3}$ : (*Z*)-anti-**32j**, 4.76 (2.0 Hz): (*E*)-anti-**32j**, 4.72 (3.0 Hz): (*E*)-syn-**32j**, 4.58 (7.0 Hz).

**36j**: Mit 0.340 g ungereinigtem **32j**, Ausb. 0.194 g (90%), enthält 7% (5*R*\*,6*S*\*)-**36j** ( $^1\text{H-NMR}$ ). — IR (Film): 1735, 1715  $\text{cm}^{-1}$  und andere. — 100-MHz- $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.89$  (s; 7- $\text{H}_3$  und 2  $\times$  6- $\text{CH}_3$ ), 0.94 (d;  $J = 7.2$  Hz; 4- $\text{CH}_3$ ), 2.06 und 2.10 (je s; 1- $\text{H}_3$  und  $\text{O}=\text{CCH}_3$ ), 2.16, 2.50 und 2.60 (ABC-Teile; 3- $\text{H}_2$  und 4-H), 4.53 (d;  $J = 3.2$  Hz; 5-H); (5*R*\*,6*S*\*)-**36j**: 4.48 (d;  $J = 1.8$  Hz; 5-H).

<sup>1</sup>) XXVI. und VI. Mitteil.: D. Hoppe und F. Lichtenberg, *Angew. Chem.* **96**, 241 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 239 (1984).

<sup>2</sup>) Vorläufige Mitteil.: <sup>2a)</sup> D. Hoppe, R. Hanco und A. Brönneke, *Angew. Chem.* **92**, 637 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 625 (1980). — <sup>2b)</sup> D. Hoppe, R. Hanco, A. Brönneke und F. Lichtenberg, *Angew. Chem.* **93**, 1106 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 1024 (1981).

<sup>3</sup>) Teilweise vorgetragen auf den Chemiedozententagungen 1980 in Erlangen und 1981 in Tübingen.

<sup>4</sup>) Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1980.

<sup>5</sup>) <sup>5a)</sup> Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1980. — <sup>5b)</sup> Dissertation, Univ. Göttingen 1983.

<sup>6</sup>) <sup>6a)</sup> Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1980. — <sup>6b)</sup> Dissertation, Univ. Göttingen 1983.

<sup>7</sup>) Diplomarbeit, Univ. Göttingen 1981.

<sup>8</sup>) Übersicht: D. Seebach, *Angew. Chem.* **91**, 259 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 239 (1979).

<sup>9</sup>) Übersicht: N. H. Werstiuk, *Tetrahedron* **39**, 205 (1983).

- 10) Übersichten: <sup>10a)</sup> H. Ahlbrecht, *Chimia* **31**, 391 (1977). — <sup>10b)</sup> S. Blechert, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **27**, 263 (1979). — <sup>10c)</sup> D. Seebach und K.-H. Geiss, *J. Organomet. Chem., Libr.* **1**, 1 (1976). — <sup>10d)</sup> J. C. Stowell, *Chem. Rev.* **84**, 409 (1984). — <sup>10e)</sup> D. Hoppe, *Angew. Chem.* **96**, 930 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 926 (1984).
- 11) Zu Lewis-Säure-katalysierten Varianten: <sup>11a)</sup> E. Nakamura und I. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 651 (1983). — <sup>11b)</sup> H.-U. Reissig und I. Böhm, *Tetrahedron Lett.* **24**, 715 (1983). — <sup>11c)</sup> I. Ryu, M. Ando, A. Ogawa, S. Murai und N. Sonoda, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 7192 (1983); sowie dort zitierte frühere Arbeiten dieser Gruppe.
- 12) <sup>12a)</sup> G. Büchi und H. Wüest, *J. Org. Chem.* **34**, 1122 (1969). — <sup>12b)</sup> J. C. Stowell, *J. Org. Chem.* **41**, 560 (1976). — <sup>12c)</sup> J. C. Stowell und B. T. King, *Synthesis* **1984**, 278. — <sup>12d)</sup> A. A. Ponaras, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 3105. — <sup>12e)</sup> R. A. Volkmann, J. T. Davis und C. N. Meltz, *J. Org. Chem.* **48**, 1767 (1983). — <sup>12f)</sup> T. R. Kelly und P. N. Kaul, *J. Org. Chem.* **48**, 2775 (1983).
- 13) <sup>13a)</sup> J. Hartmann, R. Muthukrishnan und M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* **57**, 2261 (1974). — <sup>13b)</sup> D. A. Evans, G. C. Andrews und B. Buckwalter, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5560 (1974). — <sup>13c)</sup> M. Yamaguchi und T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* **1979**, 1279. — <sup>13d)</sup> A. P. Kozikowski und K. Isobe, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 833. — <sup>13e)</sup> T. Cohen und J. R. Matz, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 6902 (1980). — <sup>13f)</sup> T. Mukaiyama, H. Hayashi, T. Miwa und K. Narasaka, *Chem. Lett.* **1982**, 1637. — <sup>13g)</sup> A. J. Pratt und E. J. Thomas, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1982**, 1115. — <sup>13h)</sup> W. Fenzl, unveröffentlicht, zitiert in R. Köster, *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, Bd. 13/13a, S. 692, Thieme Stuttgart 1982. — <sup>13i)</sup> R. W. Hoffmann und B. Landmann, *Tetrahedron Lett.* **24**, 3209 (1983). — <sup>13j)</sup> F. Sato, H. Uchiyama, K. Iida, Y. Kobayashi und M. Sato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 291. — <sup>13k)</sup> J.-P. Quintard, B. Elissondo und M. Pereyre, *J. Org. Chem.* **48**, 1560 (1983); vgl. auch in W. Bartmann und B. M. Trost, *Selectivity — a Goal for Synthetic Efficiency*, Workshop Conferences Hoechst, Vol. 14, S. 191, Verlag Chemie, Weinheim 1984.
- 14) <sup>14a)</sup> W. C. Still und T. L. Macdonald, *J. Am. Chem. Soc.* **96**, 5561 (1974); *J. Org. Chem.* **41**, 3620 (1976). — <sup>14b)</sup> W. Oppolzer, R. L. Snowden und D. P. Simmons, *Helv. Chim. Acta* **64**, 2002 (1981), sowie frühere Arbeiten. — <sup>14c)</sup> A. Hosomi, H. Hashimoto und H. Sakurai, *J. Org. Chem.* **43**, 2551 (1978). — <sup>14d)</sup> I. Kuwajima und M. Kato, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1979**, 708. — <sup>14e)</sup> H. J. Reich, R. E. Olson und M. C. Clark, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 1423 (1980).
- 15) <sup>15a)</sup> H. Ahlbrecht und J. Eichler, *Synthesis* **1974**, 672; H. Ahlbrecht und W. Farnung, *Chem. Ber.* **117**, 1 (1984), und Zitate. — <sup>15b)</sup> H. W. Thompson und B. S. Huegi, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 636. — <sup>15c)</sup> M. Julia, A. Schouteeten und M. Bailarge, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3433. — <sup>15d)</sup> S. F. Martin und M. T. Du Priest, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3925. — <sup>15e)</sup> H. Ahlbrecht, G. Bonnet, D. Enders und G. Zimmermann, *Tetrahedron Lett.* **21**, 3175 (1980).
- 16) <sup>16a)</sup> P. Coutrot und P. Savignac, *J. Chem. Res.* **1977**, (S) 308, (M) 3401. — <sup>16b)</sup> A. N. Tischler und M. H. Tischler, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3407.
- 17) <sup>17a)</sup> T. Hassel und D. Seebach, *Angew. Chem.* **91**, 427 (1979); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **18**, 399 (1979). — <sup>17b)</sup> H. Roder, G. Helmchen, E.-M. Peters, K. Peters und H. G. von Schmerling, *Angew. Chem.* **96**, 895 (1984); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **23**, 898 (1984).
- 18) B. Renger und D. Seebach, *Chem. Ber.* **110**, 2334 (1977).
- 19) <sup>19a)</sup> Übersicht: J. F. Biellmann und J.-P. Ducep, *Org. React.* **27**, 1 (1982). — <sup>19b)</sup> P. M. Atlani, J. F. Biellmann, S. Dube und J. J. Vicens, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 2665. — <sup>19c)</sup> D. D. Ridley und M. A. Smal, *Aust. J. Chem.* **33**, 1345 (1980).
- 20) T. Mimura, Y. Kimura und T. Nakai, *Chem. Lett.* **1979**, 1361.
- 21) <sup>21a)</sup> T. Hayashi, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 329. — <sup>21b)</sup> T. Nakai, H. Shiono und M. Okawara, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 3625. — <sup>21c)</sup> T. Hayashi, N. Fujitaka, T. Oishi und T. Takeshima, *Tetrahedron Lett.* **21**, 303 (1980). — <sup>21d)</sup> T. Hayashi, M. Yanagida, Y. Matsuda und T. Oishi, *Tetrahedron Lett.* **24**, 2665 (1983).
- 22) <sup>22a)</sup> K.-H. Geiß, D. Seebach und B. Seuring, *Chem. Ber.* **110**, 1833 (1977). — <sup>22b)</sup> B. Weidmann, L. Widler, A. G. Olivero, C. D. Maycock und D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **64**, 279 (1981); sowie frühere Arbeiten.
- 23) <sup>23a)</sup> E. Ehlinger und P. Magnus, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 5004 (1980). — <sup>23b)</sup> Y. Yamamoto, Y. Saito und K. Maruyama, *Tetrahedron Lett.* **23**, 4597 (1982). — <sup>23c)</sup> Y. Yamamoto, T. Komatsu und K. Maruyama, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 191.
- 24) A. Pelter, B. Singaram und J. W. Wilson, *Tetrahedron Lett.* **24**, 631 (1983).

- 25) <sup>25a)</sup> D. Hoppe und F. Lichtenberg, *Angew. Chem.* **94**, 378 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 372 (1982). — <sup>25b)</sup> R. Hanko und D. Hoppe, *Angew. Chem.* **94**, 378 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **21**, 372 (1982). — <sup>25c)</sup> D. Hoppe und A. Brönneke, *Tetrahedron Lett.* **24**, 1687 (1983).
- 26) D. Hoppe und A. Brönneke, *Manuskript in Vorbereitung.*
- 27) Andere, kürzlich bekanntgewordene spezielle Versionen bieten Lit.<sup>13g,j,23c)</sup>.
- 28) Kurze Übersicht: D. Hoppe, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **30**, 483 (1982).
- 29) Übersicht: G. Brook, *Acc. Chem. Res.* **7**, 77 (1974).
- 30) <sup>30a)</sup> P. Beak und L. G. Carter, *J. Org. Chem.* **46**, 2363 (1981). — <sup>30b)</sup> Vgl. auch R. Schlecker, D. Seebach und W. Lubosch, *Helv. Chim. Acta* **61**, 512 (1978).
- 31) R. Gompper und H.-U. Wagner, *Angew. Chem.* **88**, 389 (1976); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **15**, 321 (1976).
- 32) <sup>32a)</sup> M. Schlosser und M. Stähle, *Angew. Chem.* **92**, 497 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 487 (1980); sowie *Angew. Chem.* **94**, 142 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 145 (1982), und dort zitierte Arbeiten. — <sup>32b)</sup> H. Köster und E. Weiss, *Chem. Ber.* **115**, 3422 (1982). — <sup>32c)</sup> D. Seebach, R. Hässig und J. Gabriel, *Helv. Chim. Acta* **66**, 308 (1983), und Zitate.
- 33) Übersichten: <sup>33a)</sup> R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **94**, 569 (1982); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 555 (1982). — <sup>33b)</sup> Y. Yamamoto und K. Maruyama, *Heterocycles* **18**, 357 (1982); M. Schlosser, *Angew. Chem.* **86**, 751 (1974); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **13**, 701 (1974).
- 34) D. Hoppe, L. Beckmann und R. Follmann, *Angew. Chem.* **92**, 305 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 303 (1980); R. Follmann, Dissertation, Univ. Göttingen 1978.
- 35) In dieser Arbeit werden nur racemische Verbindungen behandelt. Zur Kennzeichnung der relativen Konfigurationen ist jeweils ein Enantiomer herausgegriffen.
- 36) Stereochemische Kennzeichnung von Diastereomeren: S. Masamune, S. A. Ali, D. L. Snitman und D. S. Garvey, *Angew. Chem.* **92**, 573 (1980); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **19**, 557 (1980). Zur Problematik: D. Hoppe, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **30**, 1030 (1982), und Zitate.
- 37) Aldehyde durch Hydrolyse von Enol-Derivaten: D. Hoppe in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4. Aufl., Bd. E3, S. 404, Thieme Stuttgart 1983.
- 38) J. Herzog, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **40**, 1831 (1907).
- 39) L. E. Overmann, C. B. Campbell und F. M. Knoll, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 4822 (1978).
- 40) D. Hoppe und C. Riemenschneider, *Angew. Chem.* **95**, 64 (1983); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **22**, 54 (1983).
- 41) C. A. Brown und V. K. Ahuja, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 553.
- 42) R. R. Fraser, M. Bresse und T. S. Mansour, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1983**, 620.
- 43) Zur Problematik von Ionenpaar-Aciditäten: A. Streitwieser jr., E. Juaristi und L. L. Nebenzahl in *Comprehensive Carbanion Chemistry (E. Buncl und T. Durst)*, Part A, S. 323, Elsevier, Amsterdam 1980.
- 44) Übersichten zur gerichteten Lithiierung mittels tertiärer Amidgruppen. — <sup>44a)</sup> V. Snieckus, *Heterocycles* **14**, 1649 (1980). — <sup>44b)</sup> P. Beak und V. Snieckus, *Acc. Chem. Res.* **15**, 306 (1982). — <sup>44c)</sup> P. Beak, A. Tse, J. Hawkins, C. W. Chen und S. Mills, *Tetrahedron* **39**, 1983 (1983). — <sup>44d)</sup> P. Beak, J. E. Hunter und Y. M. Yun, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 6350 (1983). — <sup>44e)</sup> P. Beak und P. D. Becker, *J. Org. Chem.* **47**, 3855 (1982). — <sup>44f)</sup> M. P. Sibi und V. Snieckus, *J. Org. Chem.* **48**, 1935 (1983).
- 45) M. Al-Aseer, P. Beak, D. Hay, D. J. Kempf, S. Mills und S. G. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 2080 (1983).
- 46) A. I. Meyers, W. F. Rieker und L. M. Fuentes, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 2082 (1983).
- 47) N. G. Rondan, K. N. Houk, P. Beak, W. J. Zajdel, J. Chandrasekhar und P. v. R. Schleyer, *J. Org. Chem.* **46**, 4108 (1981).
- 48) Allylsilane gehen bei Temperaturen oberhalb von 500°C 1,3-Sigmatrope Umlagerungen ein: <sup>48a)</sup> H. Kwart und J. Slutsky, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 2515 (1972); J. Slutsky und H. Kwart, ebenda **95**, 8678 (1975).
- 49) D. Hoppe und A. Brönneke, *Synthesis* **1982**, 1045.
- 50) R. Hanko und D. Hoppe, *Angew. Chem.* **92**, 115 (1981); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **20**, 127 (1981).
- 51) Y. Gault und H. Felkin, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1965**, 742.
- 52) R. W. Hoffmann, W. Ladner, K. Steinbach, W. Massa, R. Schmidt und G. Snatzke, *Chem. Ber.* **114**, 2786 (1981).
- 53) J. Mulzer, M. Zippel, G. Brüntrup, J. Segner und J. Finke, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1108.

- <sup>54)</sup> Zu einer kritischen Diskussion der Einflüsse siehe *G. Boche, K. Buckl, D. Martens* und *D. R. Schneider*, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1135.
- <sup>55)</sup> *H. Kloosterziel* und *J. A. A. van Drunen*, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas.* **89**, 32 (1970).
- <sup>56)</sup> *D. Hoppe, F. Lichtenberg, A. Brönneke* und *R. Hanko*, Manuskript in Vorbereitung.
- <sup>57)</sup> *P. A. Grieco, T. Oguri* und *Y. Yokoyama*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 419.
- <sup>58)</sup> Literatur-Hinweise siehe *D. A. Evans, J. M. Takacz* und *K. M. Hurst*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 371 (1979), sowie Lit.<sup>2)</sup>
- <sup>59)</sup> *T. Nakai* und *A. Ari-Izumi*, *Tetrahedron Lett.* **1976**, 2335.
- <sup>60)</sup> *M. S. Newman* und *F. W. Hetzel*, *J. Org. Chem.* **34**, 3604 (1969).
- <sup>61)</sup> *Am. Cyanamid Co.* (Erf. *S. Kushner* und *L. Brancone*), US-Pat. 2, 467, 895 (19.4.1949) [*Chem. Abstr.* **43**, 6245c (1949)].
- <sup>62)</sup> *V. D. Sheludyakov, E. S. Rodinov, G. D. Khatunsev* und *V. F. Micronov*, *Zh. Obsh. Chim.* **42**, 367 (1972) [*Chem. Abstr.* **77**, 101733m (1972)].
- <sup>63)</sup> *G. Höfle, W. Steglich* und *H. Vorbrüggen*, *Angew. Chem.* **90**, 602 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 569 (1978).

[235/84]