

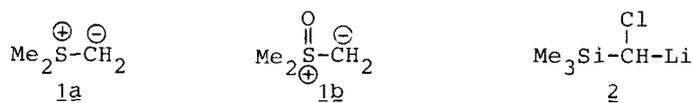
STEREOSPEZIFISCHE CARBONYL(Z)OXIRANIERUNG VON BENZALDEHYD MIT
 IODO-TRIPHENYLSILYL- UND IODO-TRIPHENYLGERMYL-METHYLLITHIUM (1)

Thomas Kauffmann*, Rolf König und Michael Wensing

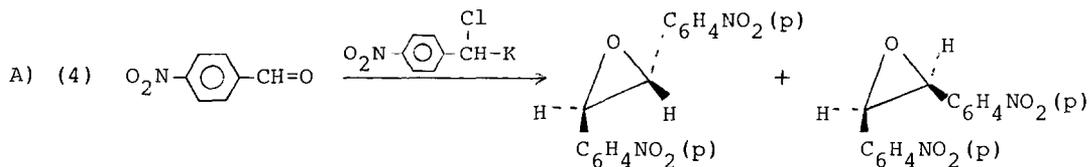
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
 Orléans-Ring 23, D-4400 Münster, West-Germany

Summary: The reagents $\text{Ph}_3\text{M}-\text{CH}(\text{I})\text{Li}$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Ge}$) react with benzaldehyde via anionic benzaldehyde adducts stereospecifically to give (Z)-1-phenyl-2-triphenylsilyl- (7a) or (Z)-1-phenyl-2-triphenylgermyl-oxirane (7b), respectively. By protolysis of the anionic benzaldehyde adducts at -65°C corresponding iodohydrins (5a, 5b) have been obtained.

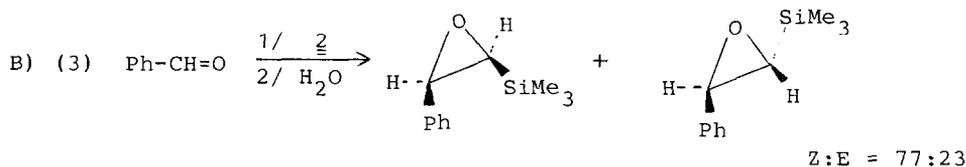
Im Gegensatz zu Carbonyloxiranierungen mit den bekannten Reagenzien 1a und 1b entstehen bei der Glycidester-Synthese nach Darzens (2) und deren Modifikationen (z.B. Reaktion A im Schema 1) sowie mit dem Reagenz 2 von Magnus (3) (Reaktion B im Schema 1) Oxirane mit zwei Chiralitätszentren, so daß jeweils zwei diastereomere Oxirane anfallen, falls die Reaktionen nicht stereospezifisch verlaufen. Soweit aus der Literatur ersichtlich (2), wird in der Regel nichtstereospezifischer Verlauf beobachtet.



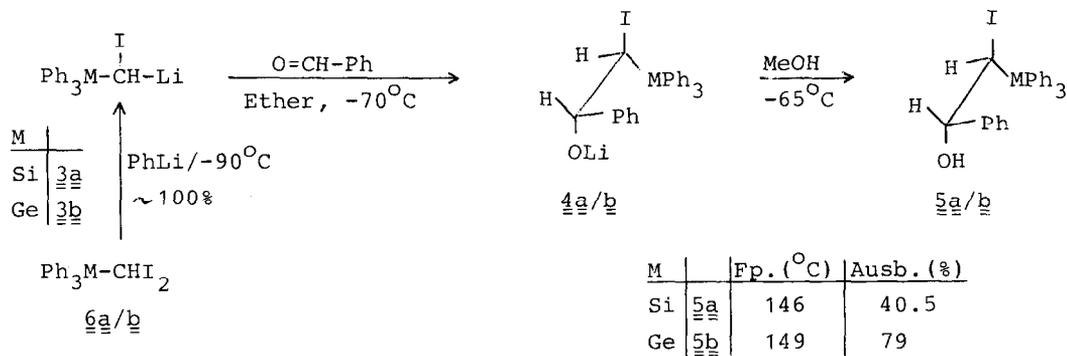
Schema 1



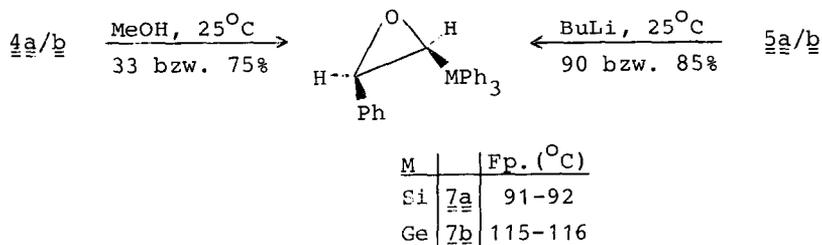
Die Isomeren wurden getrennt; keine Angabe über das Isomerenverhältnis.



Wir haben jetzt gefunden, daß die zu 2 analogen Reagenzien 3a (5a) und 3b (5b) sich stereospezifisch an Benzaldehyd addieren. Bei Tieftemperaturprotonolyse des Addukts entsteht von den beiden möglichen diastereomeren Alkoholen ausschließlich einer, dem jeweils die "threo-Konfiguration" 5 (= (u)-Diastereomer; threo in Bezug auf Phenyl- und die Organoelement-Gruppe) zukommt.



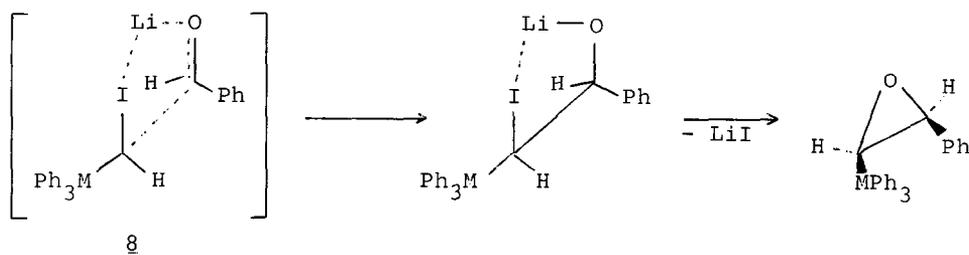
Werden die Addukte bei Raumtemperaturprotonolysiert, so bildet sich jeweils ein sterisch einheitliches Oxiran, das in besserer Ausbeute durch Umsetzung der Alkohole 5 mit 1 Moläquivalent BuLi bei 25°C in Ether zugänglich ist.



Die "threo-Konfiguration" 5a des aus 3a und Benzaldehyd erhaltenen Silylalkohols und die (Z)-Konfiguration 7a des daraus entstandenen Oxirans sind durch die Umsetzung dieses Oxirans mit Phenyllithium zu (Z)-Stilben bewiesen (6): Bei der nucleophilen Ringöffnung kann es sich nur um einen Rückseitenangriff handeln, und das dabei entstehende Addukt zerfällt zweifellos (Peter=son-Eliminierung) unter syn-Eliminierung.

Entsprechend (6) ergibt sich die threo-Konfiguration 5b des aus 3b und Benzaldehyd erhaltenen Germylalkohols und die (Z)-Konfiguration 7b des daraus entstandenen Oxirans. Die threo-Konfiguration 5b ist außerdem dadurch gesichert, daß der Germylalkohol durch Einwirkung von Perchlorsäure (anti-Eliminierung) in E-β-Iodstyrol (81%) übergeht (5a).

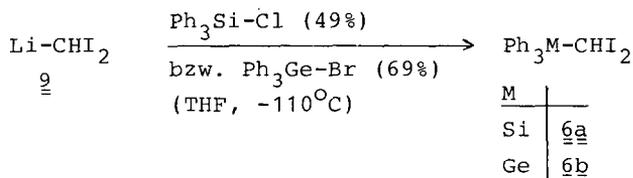
Die gefundene Stereospezifität der Addition von 3a und 3b an Benzaldehyd bei -70°C deutet auf eine wirksame kinetische Kontrolle hin. Sie kann plausibel damit erklärt werden, daß der Übergangszustand 8, bei dem sich eine Chelatbrücke zwischen Sauerstoff- und Iodatombildet, besonders günstig ist. Bei der Addition des Magnus-Reagenzes 2 scheint dieser Effekt ebenfalls vorhanden, aber weniger wirksam zu sein. Wir nehmen daher an, daß die gefundene Stereospezifität hauptsächlich auf das Vorhandensein eines Iodsubstituenten in den Reagenzien 3a und 3b zurückzuführen ist.



Da Organoelement-substituierte Oxirane großes synthetisches Potential (3,7) besitzen, dürfte der jetzt gefundene stereospezifische Zugang mit 3a/b oder ähnlichen Reagenzien (8) in der organischen Synthese Bedeutung erlangen, sofern bei anderen Aldehyden ebenfalls Stereospezifität gefunden wird. Eine erste Anwendung ist die in der nachstehenden Arbeit (6) beschriebene Carbonyl-olefinierung wahlweise zu einem (Z)- oder (E)-Olefin mit 3a bzw. 3b.

Die Synthese dieser Reagenzien war etwas umständlich, aber ohne Schwierigkeiten nach Schema 2 mit der nach Köbrich et al. (9) hergestellten Lithiumverbindung 9 möglich. Die von Gilman et al. (10) für die Herstellung der Diiodverbindung 6a angegebene Methode ist ungünstiger. Die Germanium-Verbindung 6b (Fp. $148-149^{\circ}\text{C}$) war noch nicht beschrieben. - Relevante spektroskopische und analytische Daten erstmals dargestellter Verbindungen: l.c. (11).

Schema 2



DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Ka 144/35-2) sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Untersuchungen.

LITERATUR UND ANMERKUNGEN

- (1) Neue Reagenzien, 27. Mitteilung. - 26. Mitteilung: Th. Kauffmann, H. Ahlers, Chem. Ber. 116, 1001 (1983).
- (2) M.S. Newman, Org. React. 5, 413 (1949); F.W. Bachelor, R.K. Bansal, J. Org. Chem. 34, 3600 (1969); R.F. Borch, Tetrahedron Lett. 1972, 3761. Bei vielen Darzens-Typ-Reaktionen werden in der Literatur keine Angaben gemacht, ob ein Gemisch oder ein einheitliches Produkt vorliegt. Bei den Darzens-ähnlichen Reaktionen mit Dianionen von α -Halogen-carbonsäuren (C.R. Johnson, T.R. Bade, J. Org. Chem. 47, 1205 (1982)) wurde in einem Fall eine praktisch stereospezifische Reaktion beobachtet.
- (3) C. Burford, F. Cooke, E. Ehlinger, P. Magnus, J. Am. Chem. Soc. 99, 4536 (1977); C. Burford, F. Cooke, G. Roy, P. Magnus, Tetrahedron 39, 867 (1983).
- (4) E. Bergmann, J. Hervey, Chem. Ber. 62, 893 (1929).
- (5) a): M. Wensing, Diplomarbeit, Univ. Münster, voraussichtlich 1983.
b): R. König, Dissertation, Univ. Münster 1983.
- (6) Th. Kauffmann, R. König, M. Wensing, Tetrahedron Lett., nachstehend.
- (7) G. Stork, E. Colvin, J. Am. Chem. Soc. 93, 2080 (1971); G. Stork, M.E. Jung, *ibid.* 96, 3682 (1974); P.F. Hudrlik, D. Peterson, R.J. Rona, J. Org. Chem. 40, 2263 (1975); P.F. Hudrlik, A.M. Hudrlik, R.J. Rona, R.N. Misra, G.P. Withers, J. Am. Chem. Soc. 99, 1993 (1977); J.J. Eisch, J.E. Galle, *ibid.* 98, 4646 (1976).
- (8) Wir überprüfen, wie sich der Austausch der Organoelementgruppe von 3a/b gegen andere Organoelementgruppen sowie der Austausch des Iodatoms gegen andere Halogene auswirkt.
- (9) G. Köbrich, R. von Nagel, Chem.-Ztg. 94, 984 (1970).
- (10) H. Gilman, D. Aoki, J. Organomet. Chem. 1, 449 (1964).
- (11) 5a: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3): $\delta = 2.14$ (d, $\underline{J}_{\text{C},\text{b}} = 7.5$ Hz; 1H, OH_{C}), 4.20 (d, $\underline{J}_{\text{a},\text{b}} = 2.2$ Hz; 1H, $\text{CH}_{\text{a}}\text{I}$), 4.46 (dd, $\underline{J}_{\text{b},\text{c}} = 7.5$ Hz, $\underline{J}_{\text{b},\text{a}} = 2.2$ Hz; 1H, $\text{CH}_{\text{b}}\text{OH}_{\text{C}}$), 7.22-7.34 (m; 5H, Aromaten-H), 7.36-7.48 (m; 9H, Si-Aromaten-m, p-H), 7.72-7.78 (m; 6H, Si-Aromaten-o-H). - $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{IOSi}$ (506.1) Ber. C 61.66, H 4.58; Gef. C 61.72, H 4.56. - 5b: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz; CDCl_3): $\delta = 2.25$ (d, $\underline{J}_{\text{C},\text{b}} = 7.3$ Hz; 1H, OH_{C}), 4.28 (d, $\underline{J}_{\text{a},\text{b}} = 2.4$ Hz; 1H, $\text{CH}_{\text{a}}\text{I}$), 4.56 (dd, $\underline{J}_{\text{b},\text{c}} = 7.3$ Hz, $\underline{J}_{\text{b},\text{a}} = 2.4$ Hz; 1H, $\text{CH}_{\text{b}}\text{OH}_{\text{C}}$), 7.18-7.32 (m; 5H, Aromaten-H), 7.35-7.53 (m; 9H, Ge-Aromaten-m, p-H), 7.61-7.80 (m; 6H, Ge-Aromaten-o-H). - $\text{C}_{26}\text{H}_{23}\text{GeIO}$ (551.0) Ber. C 56.68, H 4.21; Gef. C 56.96, H 4.24. - 6b: $^1\text{H-NMR}$ (100 MHz; CDCl_3): $\delta = 4.92$ (s; 1H, CH), 7.22-7.77 (m; 15H, Aromaten-H). - $\text{C}_{19}\text{H}_{16}\text{GeI}_2$ (570.7) Ber. C 39.99, H 2.83; Gef. C 39.98, H 2.87. - 7a und 7b: siehe l.c. (6).

(Received in Germany 20 October 1983)