

Neue C₃-Bausteine zur Synthese von Naturstoffen: (*R*)-Glycidaldehyddiethyldithioacetal und (*R*)-Glycidaldehyddimethylacetal

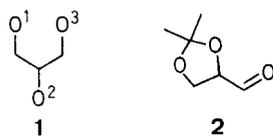
Hans Jürgen Bestmann,* Bernd Pecher, Claus Riemer

Institut für Organische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg, Henkestraße 42, D-8520 Erlangen Germany

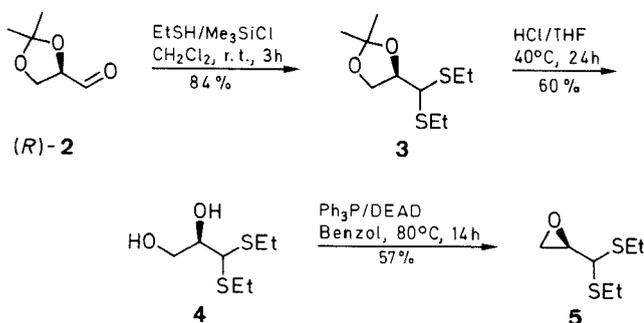
New C₃-synthons for the Synthesis of Natural Products: (*R*)-Glycidaldehyde Diethyl Dithioacetal and (*R*)-Glycidaldehyde Dimethyl Acetal

The glycidaldehyde acetals (*R*)-1,1-bis(ethylthio)-2,3-epoxypropane (**5**) and (*R*)-2,3-epoxy-1,1-dimethoxypropane (**9**) were obtained from (*R*)-2,3-*O*-isopropylidenglyceraldehyde [(4*R*)-2,2-dimethyl-1,3-dioxolane-4-carboxaldehyde] based on *D*-mannitol. The applicability of glycidaldehyde acetal **5** as a useful template for the preparation of natural products has been shown by the synthesis of (2*R*,4*Z*)-2-(*tert*-butyldiphenylsiloxy)-4-decenal (**13**), the key intermediate for LTB₄ and 12(*R*)-HETE.

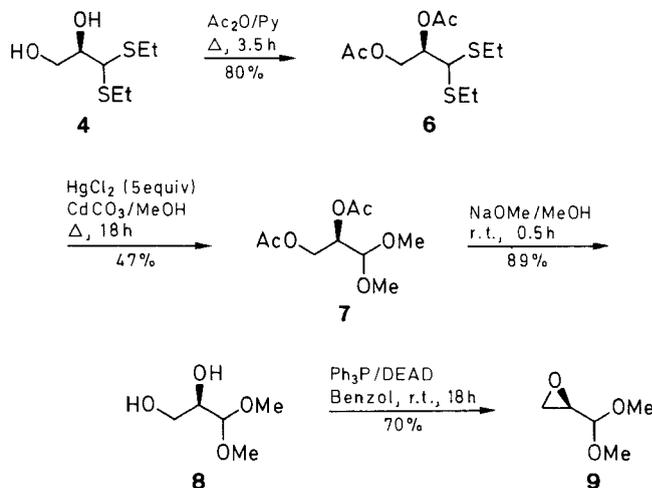
Unter den zahlreichen chiralen C₃-Synthesebausteinen des Typs **1**¹, die man u. a. aus den beiden leicht zugänglichen Enantiomeren des 2,3-*O*-Isopropylidenglyceraldehyds **2**^{2,3} herstellen kann, fehlt erstaunlicherweise ein Glycidaldehydmercaptopal bzw. -acetal, über dessen Synthese wir im folgenden berichten.



Umsetzung von (*R*)-**2** mit einem 2,5-fachen Überschuß an Ethanthiol und einem Äquivalent Chlortrimethylsilylan⁴ liefert das Dithioacetal **3**, welches ohne weitere Reinigung nach salzsaurer Hydrolyse der Acetonid-Schutzgruppe die Dihydroxyverbindung **4** ergibt. Die Reaktion von **4** mit Triphenylphosphan und Azodicarbonsäurediethylester (DEAD) nach Mitsunobu⁵ führt zum Epoxid **5**.



Für die Herstellung von **9** muß das Diol **4** zunächst als Diacetat **6** geschützt werden. Behandlung von **6** in absolutem Methanol mit einem 5-fachen Überschuß an Quecksilber(II)-chlorid/Cadmiumcarbonat führt zum Quecksilber(II)-chlorid/Cadmiumcarbonat führt zum Dimethylacetal **7**. Mit Natriummethanolat in absolutem Methanol wird die Deacetylierung zum Diol **8** erreicht. Die nachfolgende Dehydratisierung, analog zur Herstellung von **5** aus **4**, ergibt das Epoxid **9**.



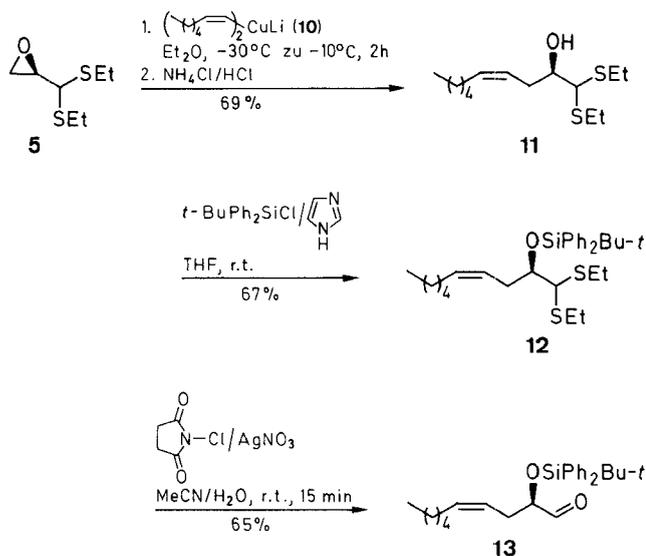
Mittels Gaschromatographie auf chiraler Säule wurde der ee-Wert des Epoxides **9** zu ee > 99% bestimmt. Eine Bestimmung des ee-Wertes von Epoxid **5** auf die gleiche Art und Weise war nicht möglich. Das *S*-geschützte Epoxid zersetzte sich während der GC-Analyse. Versuche, den ee-Wert durch NMR-Spektroskopie mit chiralen Verschiebungsreagenzien zu bestimmen, scheiterten an der zu hohen Acidität des Protons an der die Bis(ethylthio)-Gruppe führenden Methin-Funktion. Alle zur Verfügung stehenden Shiftreagenzien waren zu basisch und bewirkten nach Deprotonierung die Bildung eines Allylalkoholes. Da gezeigt werden konnte, daß Epoxid **9** hoch enantiomerenrein ist und Epoxid **5** auf dieselbe Art und Weise wie **9** aus einem in der Reaktionssequenz viel früher vorkommenden Baustein, nämlich **4**, synthetisiert wird, darf angenommen werden, daß auch hier keine Racemisierung erfolgte und der ee-Wert des Epoxides **5** in etwa dem des Epoxides **9** entspricht.

Das synthetische Potential des Einsatzes von **5** sei an einer Herstellung des für den Aufbau von Leukotrienen wichtigen Bausteines **13**^{6,7,8} aufgezeigt.

Die nukleophile Ringöffnung des Epoxids **5** mittels (*Z*)-Lithium-di(1-hepten-1-yl)cuprat (**10**), welches leicht aus Pentyllithium, Kupfer(I)-iodid und Acetylen zugänglich ist⁹, verläuft erwartungsgemäß regioselektiv an der sterisch weniger gehinderten C(3)-Position. Der entstandene Alkohol **11** kann nach entsprechender Aufarbeitung in guter Ausbeute isoliert werden, wobei neben dem *Z*-Isomeren kein weiteres Produkt zu beobachten ist. Veretherung der Hydroxy-Funktion mit *tert*-Butylchlordiiphenylsilylan zum geschützten Alkohol **12** und oxidative Mercaptalspaltung mit *N*-Chlorsuccinimid/Silbernitrat in wäßrigem Acetonitril¹⁰ liefert den geschützten Hydroxyaldehyd **13**.

Über Reaktionen mit **9**, dessen H-Atom der Acetalfunktion wesentlich weniger acid als das des Bis(ethylthio)-

Derivates **5** ist, werden wir in einer späteren Arbeit berichten.



Alle Umsetzungen wurden unter Ausschluß von Feuchtigkeit und Sauerstoff in nach Standardverfahren getrockneten Lösungsmitteln und unter N_2 -Atmosphäre ausgeführt. Der Zusatz (KR) bei Siedepunkten bezieht sich auf die Luftbadtemperatur bei Destillation in einer Kugelrohrapparatur. Die GC Analysen wurden auf einem Hewlett-Packard 5890A, ausgerüstet mit Flammenionisationsdetektor und Kapillarsäule SE 54 0,25 mm \times 25 m, gemacht. Die ee-Wertbestimmung erfolgte auf chiraler Säule Lipodex C von Macherey und Nagel 0,25 mm \times 25 m durch Variation der Konzentration an co-injiziertem Racemat. Für die Dünnschichtchromatographie wurden Merck Kieselgelplatten 60 F₂₅₄ benutzt. Detektion erfolgte mit UV-Licht und Entwicklerlösung aus $H_2SO_4/Ce(NO_3)_3/12MoO_3 \cdot 3H_3PO_4 \cdot xH_2O$. Säulenchromatographie wurde mit Merck Kieselgel 60 (70–230 mesh) durchgeführt. $[\alpha]_D$ -Werte wurden gemessen bei 20 °C auf einem Digitalpolarimeter Polartronic E der Firma Schmidt und Haensch, Massenspektren auf dem Massenspektrometer Varian MAT CH-4B mit EI Ionisation, IR Spektren auf dem Spektrophotometer Acculab 8 der Firma Beckman, 1H - und ^{13}C -NMR Spektren auf den Spektrometern JNM-GX400 FT, PS 100 und JNM-PMX 60 von Jeol. Elementaranalysen wurden angefertigt auf einem Verbrennungsautomat Heraeus CHN-Rapid. Schmelz- und Siedepunkte sind nicht korrigiert.

(R)-4-(Bis(ethylthio)methyl-2,2-dimethyl-1,3-dioxolan (3):

Eine Lösung von (R)-2,3-O-Isopropylidenglyceraldehyd³ (13,0 g, 100,0 mmol) in CH_2Cl_2 (150 mL) versetzt man unter Rühren bei 0 °C mit EtSH (18,5 mL, 250,0 mmol) und fügt tropfenweise Me_3SiCl (12,7 mL, 100,0 mmol) zu. Man läßt 3 h bei r. t. rühren, kondensiert die flüchtigen Anteile ab und setzt das erhaltene Rohprodukt ohne weitere Reinigung in der nächsten Reaktionsstufe um; Ausbeute (Rohprodukt): 18,7 g (84%); für analytische Daten wurde ein kleiner Teil mittels Säulenchromatographie [Petrolether (PE)/EtOAc, 5:1] gereinigt; $[\alpha]_D - 15,95^\circ$ ($c = 1,7$, $CHCl_3$).

$C_{10}H_{20}O_2S_2$ ber. C 50,81 H 8,53
(236,4) gef. 51,21 8,47

MS: $m/z = 236$ (M^+).

IR: $\nu = 2920, 1150$ cm^{-1} .

1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3/TMS$): $\delta = 1,3$ (t, 6H, $J = 7$ Hz, CH_3), 1,4 (s, 3H, CH_3), 1,5 (s, 3H, CH_3), 2,75 (q, 4H, $J = 7$ Hz, SCH_2), 3,8–4,6 (m, 4H, SCH, OCH, OCH_2).

(R)-1,1-Bis(ethylthio)-2,3-dihydroxypropan (4):

(R)-2,2-Dimethyl-4-bis(ethylthio)methyl-1,3-dioxolan (3; 18,7 g, 83,5 mmol) wird in THF (25 mL) gelöst und mit verd. HCl (25 mL) versetzt. Die Mischung läßt man 24 h bei 40 °C rühren, kondensiert die flüchtigen Anteile im Wasserstrahlvakuum (WV) ab und extra-

hiert mit CH_2Cl_2 (3 \times 70 mL). Die vereinigten Extrakte werden getrocknet ($MgSO_4$), vom Lösungsmittel befreit und durch Destillation gereinigt; Ausbeute 11,7 g (72%); bp 100–110 °C/0,02 Torr (KR), für die Drehwertmessung wurde eine kleine Probe mittels Chromatographie (PE/EtOAc, 1:1, $R_f = 0,36$) gereinigt; $[\alpha]_D + 89,2^\circ$ ($c = 2,5$, $CHCl_3$).

$C_7H_{16}O_2S_2$ ber. C 42,82 H 8,21
(196,3) gef. 43,32 8,29

MS: $m/z = 196$ (M^+); 135 ($C_5H_{11}SO_2^+$).

IR: $\nu = 3380, 2950, 2900, 2850, 1255, 1040$ cm^{-1} .

1H -NMR (60 MHz, $CDCl_3/TMS$): $\delta = 1,3$ (t, 6H, $J = 7$ Hz, CH_3), 2,75 (q, 4H, $J = 7$ Hz, SCH_2), 3,5–4,3 (m, 6H, OCH_2 , OCH, SCH, OH).

(R)-1,1-Bis(ethylthio)-2,3-epoxypropan (5):

Zu einer Lösung von Ph_3P (23,6 g, 90,0 mmol) in Benzol (120 mL) tropft man langsam Azodicarbonsäurediethylester (DEAD, 14,3 mL, 90,0 mmol) und rührt die Mischung 15 min bei r. t. Anschließend fügt man (R)-1,1-Bis(ethylthio)-2,3-dihydroxypropan (4; 11,7 g, 60,0 mmol), gelöst in Benzol (10 mL), in einer Portion zu und erhitzt die Mischung 14 h zum Rückfluß. Nach dem Erkalten wird das Solvens im WV abgezogen und der Rückstand mit einer Mischung aus 5 Teilen PE und 1 Teil EtOAc (3 \times 50 mL) extrahiert. Die vereinigten Extrakte werden eingengt und mit derselben Eluens-Mischung über eine kurze, mit 1% Et_3N desaktivierte Kieselgelsäule (30 g) filtriert. Das Solvens wird abkondensiert und der Rückstand destilliert; Ausbeute: 6,1 g (57%); bp 70–75 °C/0,02 Torr (KR); $[\alpha]_D + 11,5^\circ$ ($c = 1,0$, $CHCl_3$).

$C_7H_{14}OS_2$ ber. C 47,15 H 7,91
(178,3) gef. 47,52 7,98

MS: $m/z = 178$ (M^+), 148 ($M^+ - CH_2O$).

IR (Film): $\nu = 3040, 2945, 1440, 1250, 840$ cm^{-1} .

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3/TMS$): $\delta = 1,28$ (t, 3H, $J = 7,3$ Hz, CH_3), 1,29 (t, 3H, $J = 7,3$ Hz, CH_3), 2,6–2,8 (m, 5H, OCH, SCH_2), 2,87 (dd, 1H, $J = 4,9, 3,9$ Hz, OCH), 3,23 (ddd, 1H, $J = 6,7, 3,9, 3,6$ Hz, OCH), 3,65 (d, 1H, $J = 6,7$ Hz, SCH).

(R)-2,3-Diacetoxy-1,1-bis(ethylthio)propan (6):

(R)-1,1-Bis(ethylthio)-2,3-dihydroxypropan (4; 2,0 g, 10,2 mmol), abs. Pyridin (2,37 g, 30,0 mmol) und Ac_2O (2,6 g, 25,0 mmol), frisch destilliert, werden unter N_2 3,5 h zum Rückfluß erhitzt. Die Reaktionslösung schüttet man dann auf Eiswasser (50 mL) und gibt Et_2O (50 mL) und verd. HCl bis pH = 2 zu. Die Phasen werden getrennt, die wäßrige Phase mit Et_2O (3 \times 50 mL), die vereinigten org. Phasen mit verd. HCl (50 mL), mit ges. aq $NaHCO_3$ (2 \times 50 mL) und mit H_2O (2 \times 50 mL) gewaschen. Die org. Phase wird getrocknet ($MgSO_4$), das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand durch Destillation gereinigt; Ausbeute: 2,3 g (80%) klare, schwach gelb gefärbte Flüssigkeit, bp 90–94 °C/0,09 Torr (KR), $[\alpha]_D + 32,2^\circ$ ($c = 2,45$, $CHCl_3$).

$C_{11}H_{20}O_4S_2$ ber. C 47,14 H 7,14
(280,3) gef. 47,23 7,19

MS: $m/z = 280$ (M^+), 220 ($M^+ - CH_3CO_2H$), 191 ($C_7H_{11}O_2S_2^+$), 177 ($C_7H_{13}OS_2^+$), 159 ($C_7H_{11}O_2S^+$), 135 ($C_5H_{11}S_2^+$), 117 ($C_5H_9OS^+$), 42 ($C_2H_2O^+$), 29 (Et^+).

IR (Film): $\nu = 2930, 2870, 1740, 1450, 1375, 1245, 1240, 1223, 1050, 950$ cm^{-1} .

1H -NMR (400 MHz, $CDCl_3/TMS$): $\delta = 1,26$ (t, 3H, $J = 7,3$ Hz, CH_3), 1,28 (t, 3H, $J = 7,3$ Hz, CH_3), 2,01 (s, 3H, CH_3), 2,12 (s, 3H, CH_3), 2,64–2,76 (m, 4H, SCH_2), 4,00 (d, 1H, $J = 5,8$ Hz, SCH), 4,30 (dd, 1H, $J = 11,9, 6,7$ Hz, OCH), 4,51 (dd, 1H, $J = 11,9, 3,4$ Hz, OCH), 5,29–5,33 (m, 1H, OCH).

(R)-2,3-Diacetoxy-1,1-dimethoxypropan (7):

(R)-2,3-Diacetoxy-1,1-bis(ethylthio)propan (6; 11,2 g, 40,0 mmol), $HgCl_2$ (54,0 g, 200,0 mmol) und $CdCO_3$ (25,0 g, 145,0 mmol) werden unter N_2 in abs. MeOH (500 mL) 18 h zum Rückfluß erhitzt. (Monitor-DC: PE/EtOAc, 5:1, $R_{f\text{Edukt}} = 0,40$, $R_{f\text{Produkt}} = 0,17$); es wird vom Niederschlag abfiltriert, das Filtrat eingengt, der Rückstand in Et_2O (200 mL) aufgenommen und erneut vom ausgefallenen Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wäscht man mit ges. aq

NaCl (2 × 100 mL) und so oft mit H₂O (100 mL), bis im Waschwasser kein Chlorid mehr nachweisbar ist (AgNO₃-Test). Die org. Phase wird getrocknet (MgSO₄), einrotiert und der Rückstand destillativ gereinigt; Ausbeute: 4.2 g (48 %) klare, farblose Flüssigkeit, bp 58°C/0.3 Torr (KR), [α]_D + 26.8° (*c* = 1.45, CDCl₃).

C₉H₁₆O₆ ber. C 49.11 H 7.28
(220.1) gef. 49.19 7.32

MS: *m/z* = 220 (M⁺), 205 (M⁺ - Me), 189 (M⁺ - MeO), 146 (M⁺ - CH₃CO₂Me), 129 (C₆H₉O₃⁺), 87 (C₄H₇O₂⁺), 75 (C₃H₇O₂⁺).

IR (Film): ν = 2965, 2840, 1745, 1450, 1370, 1225, 1080, 1050, 1020, 980, 870 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 2.06 (s, 3 H, CH₃), 2.11 (s, 3 H, CH₃), 3.39 (s, 3 H, OCH₃), 3.42 (s, 3 H, OCH₃), 4.14 (dd, 1 H, *J* = 6.7, 12.2 Hz, OCH), 4.42 (dd, 2 H, *J* = 2.75, 12.2 Hz, OCH), 5.18 (mc, 1 H, OCH).

(*R*)-2,3-Dihydroxy-1,1-dimethoxypropan (8):

Na (12.0 mg, 0.5 mmol) wird unter N₂ in abs. MeOH (50 mL) gelöst und (*R*)-2,3-Diacetoxy-1,1-dimethoxypropan (7; 5.0 g, 22.7 mmol) zugegeben. Die Lösung wird schwach gelb. Nach 30 min Rühren zeigt ein Monitor-DC (PE/EtOAc, 1:1, R_fEdukt = 0.5, R_fProdukt = 0.12) kein Edukt mehr. Man destilliert das Lösungsmittel über eine 10 cm Vigreuxkolonne ab (bp 58–64°C, 23.5 mL). Der Rückstand wird destillativ gereinigt. Ausbeute: 2.74 g (89 %) klare, farblose Flüssigkeit, bp 62°C/0.15 Torr (KR), [α]_D + 28.7° (*c* = 1.2, CDCl₃).

C₅H₁₂O₄ ber. C 44.14 H 8.83
(136.1) gef. 44.22 8.89

MS: *m/z* = 135 (M⁺ - H), 117 (M⁺ - H₂O), 105 (M⁺ - OMe), 87 (C₄H₇O₂⁺), 75 (C₃H₇O₂⁺), 60 (C₂H₄O₂⁺), 59 (C₂H₃O₂⁺), 45 (C₂H₅O⁺), 31 (MeO⁺).

IR (GC-Einlaß): ν = 3600, 2939, 2842, 1191, 1091, 979 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 2.4–2.8 (br s, 2 H, OH), 3.47 (s, 6 H, CH₃), 3.65–3.77 (m, 3 H, OCH₂, OCH), 4.35 (d, 1 H, *J* = 5.8 Hz, OCH).

(*R*)-2,3-Epoxy-1,1-dimethoxypropan (9):

Unter N₂-Atmosphäre wird Ph₃P (3.3 g, 12.5 mmol) in abs. Benzol (30 mL) gelöst. Man gibt DEAD (1.9 mL, 12.4 mmol) bei 0°C zu, erwärmt auf r. t. und läßt 15 min rühren. Die Lösung ist klar und bernsteinfarben. (*R*)-2,3-Dihydroxy-1,1-dimethoxypropan (8; 1.4 g, 10.0 mmol), in abs. Benzol (5 mL) gelöst, werden auf einmal zugegeben. Rasch entsteht ein Niederschlag und die Lösung entfärbt sich. Nach 18 h Rühren bei r. t. wird das Lösungsmittel über eine 10 cm Vigreuxkolonne abdestilliert (bp_{max} 75°C, Ölbadtemperatur 90°C). Der Rückstand wird destillativ gereinigt. Man erhält das Epoxid als klare, farblose Flüssigkeit; Ausbeute: 0.83 g (70 %), bp 75–85°C/18 Torr (KR), [α]_D + 12.2° (*c* = 1.0, CDCl₃), ee > 99%.

C₅H₁₀O₃ ber. C 50.87 H 8.48
(118.1) gef. 50.95 8.53

MS: *m/z* = 87 (M⁺ - OMe), 75 (CH(OMe)₂⁺), 71 (C₄H₇O⁺), 57 (C₃H₅O⁺), 45 (C₂H₅O⁺).

IR (GC-Einlaß): ν = 3058, 3004, 2942, 2840, 1354, 1250, 1087, 981, 927, 846 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 2.75–2.80 (m, 2 H, OCH₂), 3.10 (m, 1 H, OCH), 3.42 (s, 3 H, CH₃), 3.44 (s, 3 H, CH₃), 4.25 (d, 1 H, *J* = 4.0 Hz, OCH).

(2*R*,4*Z*)-1,1-Bis(ethylthio)-2-hydroxy-4-decen (11):

Eine nach Lit.⁹ hergestellte Lösung von (*Z*)-Lithium-di(1-hepten-1-yl)cuprat (10) in Et₂O wird bei -30°C unter Rühren mit einer Lösung von (*R*)-1,1-Bis(ethylthio)-2,3-epoxypropan (5; 4.4 g, 25.0 mmol) in Et₂O (25 mL) versetzt. Man läßt innerhalb von einer Stunde auf -10°C kommen und rührt eine weitere Stunde. Anschließend wird mit einer Mischung aus ges. aq NH₄Cl (50 mL) und 10% aq. HCl (20 mL) hydrolysiert und nach Zugabe von Hexan (150 mL) von festen Bestandteilen abfiltriert. Die organische Phase wäscht man mit 2% aq NH₄OH (50 mL), dann mit einer Mischung aus ges. aq NH₄Cl (30 mL) und 10% HCl (10 mL) und

trocknet schließlich (MgSO₄). Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand chromatographiert (PE/EtOAc, 10:1, R_f = 0.21). Zur weiteren Reinigung wird destilliert; Ausbeute: 4.7 g (69 %); bp 100–110°C/0.02 Torr (KR); [α]_D + 39.0° (*c* = 1.0, CHCl₃).

C₁₄H₂₈OS₂ ber. C 60.81 H 10.21
(276.5) gef. 60.28 10.14

MS: *m/z* = 276 (M⁺), 258 (M⁺ - H₂O), 247 (M⁺ - C₂H₅), 215 (M⁺ - SC₂H₅), 197 (215 - H₂O).

IR: ν = 3480, 3020, 2910, 2920, 1455, 1380, 1270, 1080 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 0.89 (t, 3 H, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 1.2–1.4 (m, 6 H, CH₃), 2.08 (q, 2 H, *J* = 7.0 Hz, CH₂), 2.37 (mc, 1 H, CH₂), 2.5–2.8 (m, 6 H, SCH₂, CH₂, OH), 3.73 (ddd, 1 H, *J* = 6.1, 7.3, 10.4 Hz, OCH), 3.82 (d, 1 H, *J* = 6.1 Hz, SCH), 5.45 (dt, 1 H, *J* = 10.9, 7.0 Hz, CH_{olef.}), 5.54 (dt, 1 H, *J* = 10.9, 7.3 Hz, CH_{olef.}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 14.05 (C₁₀), 14.54, 14.68 (SCH₂CH₃), 22.55 (C₉), 24.60 (C₈), 25.72 (C₇), 27.48 (C₆), 29.30 (C₃), 31.52, 31.72 (SCH₂), 58.04 (C₁), 72.52 (C₂), 124.43 (C₅), 133.28 (C₄).

(2*R*,4*Z*)-1,1-Bis(ethylthio)-2-(*tert*-butyldiphenylsiloxy)-4-decen (12)

Zu einer Lösung von (2*R*,4*Z*)-1,1-Bis(ethylthio)-2-hydroxy-4-decen (11; 4.0 g, 14.5 mmol) und Imidazol (1.93 g, 29.0 mmol) in THF (70 mL) gibt man *t*-BuPh₂SiCl (5.53 g, 20.3 mmol) und rührt die Mischung bei r. t. solange, bis mit DC kein Edukt mehr nachweisbar ist. Anschließend verdünnt man mit Et₂O (100 mL) und wäscht die organische Phase mit H₂O und ges. aq NaCl. Nachdem die organische Phase getrocknet wurde (MgSO₄) zieht man das Solvens ab und reinigt durch Säulenchromatographie (PE/EtOAc, 10:1, R_f = 0.88); Ausbeute: 5.0 g (67 %); [α]_D - 4.50° (*c* = 1.9, CHCl₃).

C₃₀H₄₆OS₂Si ber. C 69.98 H 9.00
(514.9) gef. 69.45 9.07

MS: *m/z* = 457 (M⁺ - *t*-Bu).

IR: ν = 3050, 2940, 2910, 2840, 1100, 690, 730 cm⁻¹.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 0.86 (t, 3 H, *J* = 7.0 Hz, CH₃), 1.07 (s, 9 H, CH₃), 1.11 (t, 3 H, *J* = 7.6 Hz, CH₃), 1.16 (t, 3 H, *J* = 7.3 Hz, CH₃), 1.10–1.27 (m, 6 H, CH₂), 1.83 (mc, 2 H, CH₂), 2.22 (mc, 1 H, CH₂), 2.38–2.68 (m, 5 H, SCH₂, CH₂), 3.65 (d, 1 H, *J* = 2.1 Hz, SCH), 3.98 (mc, 1 H, OCH), 5.21 (dt, 1 H, *J* = 10.7, 7.0 Hz, CH_{olef.}), 5.35 (dt, 1 H, *J* = 7.3, 10.7 Hz, CH_{olef.}), 7.39 (mc, 6 H, CH_{arom.}), 7.78 (mc, 4 H, CH_{arom.}).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS): δ = 14.03 (C₁₀), 14.34 u. 14.76 (SCH₂CH₃), 19.57 (C₉), 22.55 (C₈), 25.59 u. 26.10 (SCH₂), 26.98 (C(CH₃)₃), 27.29 (C₇), 29.18 (C₆), 31.41 (C₃), 32.28 (C(CH₃)₃), 57.02 (C₁), 76.80 (C₂), 125.21 (C₅), 127.42, 127.47, 129.55, 129.65 (C_{arom.}), 132.72 (C₄), 133.51, 134.02, 136.07, 136.19 (C_{arom.}).

(2*R*,4*Z*)-2-(*tert*-Butyldiphenylsiloxy)-4-decenal (13):

Eine Lösung von (2*R*,4*Z*)-1,1-Bis(ethylthio)-2-(*tert*-butyldiphenylsiloxy)-4-decen (12; 5.0 g, 9.7 mmol) in MeCN (10 mL) gibt man schnell bei r. t. zu einer gut gerührten Lösung von *N*-Chlorsuccinimid (5.2 g, 39.0 mmol) und AgNO₃ (7.4 g, 43.74 mmol) in 80% aq MeCN (100 mL). Es fällt sofort ein voluminöser, weißer Niederschlag von AgCl aus und die flüssige Phase färbt sich hellgelb. Man rührt 15 min, fügt anschließend sukzessive in 1-Minuten-Intervallen ges. aq Na₂SO₃ und ges. aq NaCl (jeweils 4 mL) zu und verdünnt schließlich mit Hexan/CH₂Cl₂ (1:1, 80 mL). Man filtriert von festen Bestandteilen ab, wäscht den Filterkuchen kräftig mit Hexan/CH₂Cl₂ (1:1), trocknet die vereinigten Filtrate (MgSO₄) und zieht das Solvens am Rotationsverdampfer ab. Den erhaltenen Rückstand reinigt man durch Chromatographie (PE/EtOAc, 10:1, R_f = 0.88); Ausbeute: 2.58 g (65 %); [α]_D = -15.9° (*c* = 1.9, CHCl₃) (Lit.⁶ [α]_D - 14.5° (*c* = 2.2, CHCl₃), Lit.⁷ [α]_D - 18.0° (*c* = 2.0, CHCl₃), Lit.⁸ [α]_D - 16.5° (*c* = 3.0, CHCl₃)).

C₂₆H₃₆O₂Si ber. C 76.42 H 8.88
(408.6) gef. 75.93 8.86

MS: $m/z = 351$ ($M^+ - t\text{-Bu}$), 199 ($\text{Ph}_2\text{Si}=\text{OH}^+$).

IR: $\nu = 3070, 3020, 2950, 2920, 2860, 1760, 1470, 1425, 1110, 820, 740, 700 \text{ cm}^{-1}$.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃/TMS): $\delta = 0.86$ (t, 3 H, $J = 7.0$ Hz, CH₃), 1.11 (s, 9 H, CH₃), 1.26 (mc, 6 H, CH₂), 1.91 (mc, 2 H, CH₂), 2.31–2.47 (m, 2 H, CH₂), 4.06 (mc, 1 H, OCH), 5.37 (dt, 1 H, $J = 11.0, 6.6$ Hz, CH_{olef}), 5.46 (dt, 1 H, $J = 11.0, 7.2$ Hz, CH_{olef}), 7.39 (mc, 6 H, CH_{arom}), 7.65 (mc, 4 H, CH_{arom}), 9.55 (d, 1 H, $J = 1.6$ Hz, CHO).

¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃/TMS): $\delta = 14.00$ (C₁₀), 19.30 (C₉), 22.50 (C₈), 26.89 (C(CH₃)₃), 27.25 (C₇), 29.06 (C₆), 31.06 (C₃), 31.43 (C(CH₃)₃), 77.77 (C₂), 122.56 (C₅), 127.71, 127.77, 129.96, 130.00 (C_{arom}), 132.95 (C₄), 133.07, 133.39, 135.78 (C_{arom}), 203.19 (C₁).

Herrn Dipl. Chem. A. Mineif sei für die Unterstützung bei der ee-Wert-Bestimmung gedankt.

- (1) Jäger, V.; Wehner, V. *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 512; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 469.
- (2) Jurczak, J.; Pikul, S.; Bauer, T. *Tetrahedron* **1986**, *42*, 447.
- (3) Jackson, D. Y. *Synth. Commun.* **1988**, *18*, 337.
- (4) Ong, B. S.; Chan, T. H. *Synth. Commun.* **1977**, *7*(4), 283.
- (5) Mengel, R.; Bartke, M. *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 725; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 679.
- (6) Le Merrer, Y.; Gravier-Pelletier, C.; Micas-Languin, D. Mestre, F.; Duréault, A.; Depezay, J.-C. *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 2409.
- (7) Zamboni, R.; Rokach, J. *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2631.
- (8) Han, C.-Q.; Di Tullio, D.; Wang, Y.-F.; Shi, C. J. *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 1253.
- (9) Alexakis, A.; Cahiez, G.; Normant, J. F. *Org. Synth.* **1984**, *62* 1.
- (10) Corey, E. J.; Erickson, B. W. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3553.

Received: 9 April 1991; revised: 15 May 1991