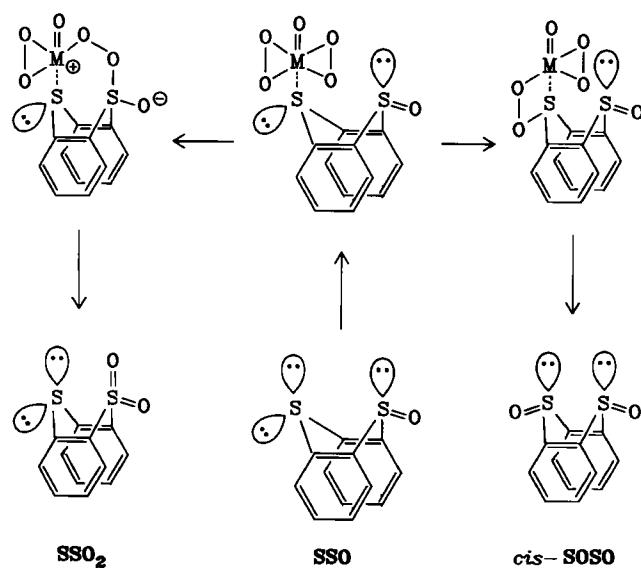


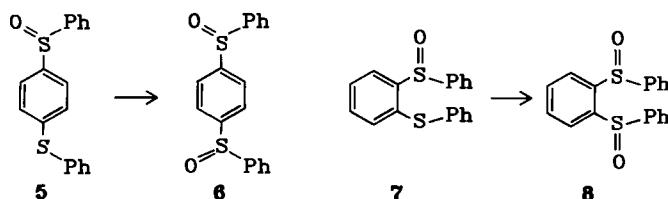
sen, ist authentisches *trans*-SOSO unter den Bedingungen des Sauerstofftransfers und der HPLC-Analyse stabil.

Ein plausibler Mechanismus für diese Reaktionen ist in Schema 1 skizziert. Zuerst wird das Metallzentrum am nucleophileren Sulfidschwefel von SSO unter Liganden-austausch komplexiert. Anschließend wird der Sauerstoff unter Bildung von  $\text{SSO}_2$  transanular auf den Sulfoxid-schwefel übertragen; Oxidation am komplexierten Sulfid-schwefel führt zu *cis*-SOSO.



Schema 1. Komplexbildungsmechanismus für die Sauerstoffübertragung auf Thianthren-5-oxid SSO.

Unerwartet ist der Befund, daß die Produkte  $\text{SSO}_2$  und *cis*-SOSO in gleichen Anteilen entstehen. Nach Molekülmodellen kann der transanulare Sauerstofftransfer bequem in der bekannten gefalteten Konformation von SSO stattfinden. Die sterische Abschirmung des äquatorialen einsamen Elektronenpaares durch die *peri*-H-Atome begünstigt die erforderliche axiale Komplexbildung am Sulfidschwefel. Diese sehr spezielle Anordnung des Sauerstoffdonors und Sauerstoffacceptors bedingt auch, daß *cis*-SOSO gebildet wird; ein peripherer Angriff ohne Komplexbildung müßte zu *cis*- und *trans*-SOSO führen. Eine weitere Voraussetzung ist vermutlich der notwendige Abstand zwischen dem Sulfoxid-schwefel und dem komplexierten Mo-lybdänoxidans. Folgende Reaktionen stützen diese Vorstellungen: Sauerstofftransfer mit  $(\text{HMPT})\text{MoO}_5$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  auf 1-(Phenylsulfinyl)-4-(phenylthio)benzol 5 und



auf das *ortho*-Isomer 7 gab, neben Spuren der Trioxide (doppelte Sauerstoffübertragung), ausschließlich die Disulfoxide 6 bzw. 8. Eine „transanulare“ Sauerstoffübertragung beim *ortho*-Derivat 7 hätte zum Sulfon führen müssen. Somit sind für den transanularen Sauerstofftransfer neben dem günstigen Abstand zwischen den Schwefelen-

tren auch die Konformation und der sterische Zugang zu dem zu komplexierenden einsamen Elektronenpaar am Sulfidschwefel wichtig.

Anscheinend sind diese Bedingungen optimal beim starren und gefalteten Thianthren-5-oxid erfüllt. Diese Vorstellung wird dadurch gestützt, daß bei der Oxidation von 7 mit  $(\text{HMPT})\text{MoO}_5$  ein 1:1-Gemisch von *cis*- und *trans*-Disulfoxid 8<sup>[15]</sup> gebildet wurde, während aus SSO nur *cis*-SOSO neben  $\text{SSO}_2$  entstand. Wir vermuten, daß bei 7 beide einsamen Elektronenpaare am Sulfidschwefel komplexiert werden können und bei SSO nur das axiale (Schema 1). Weiterhin spiegelt die fast ausschließliche Oxidation der Substrate 5 und 7 am Sulfidschwefel den elektrophilen Charakter<sup>[6]</sup> der Übergangsmetallperoxyde wider.

Die hier für Thianthren-5-oxid SSO und  $(\text{HMPT})\text{MoO}_5$  postulierte transanulare Sauerstoffübertragung (nur *cis*-SOSO; Verhältnis SOSO :  $\text{SSO}_2$  1:1) läßt vermuten, daß der Sulfidschwefel des Sauerstoffacceptors SSO am Metallzentrum des Sauerstoffdonors  $(\text{HMPT})\text{MoO}_5$ , während des Sauerstofftransfers komplexiert ist. Ob diese Komplexbildung auch bei anderen Substraten (Olefinen, Aminen, Phosphanen usw.) stattfindet, kann man noch nicht allgemein ableiten<sup>[4]</sup>. Das Konzept bietet jedoch interessante Möglichkeiten für Synthesen mit stereoselektiv gesteuertem Sauerstofftransfer.

Eingegangen am 24. Oktober,  
veränderte Fassung am 6. Dezember 1985 [Z 1508]

- [1] W. Adam, W. Haas, G. Sieker, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 5020.
- [2] W. Adam, H. Dürr, W. Haas, B. B. Lohray, *Angew. Chem. 98* (1986) 85; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 101.
- [3] H. Mimoun, *Angew. Chem. 94* (1982) 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 734.
- [4] a) R. C. Michalson, R. E. Palermo, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1990; b) P. Chaumette, H. Mimoun, L. Saussine, J. Fischer, A. Mitschler, *J. Organomet. Chem.* 250 (1983) 291; c) R. Curci, S. Giannattasio, O. Sciacovelli, L. Troisi, *Tetrahedron* 40 (1984) 2763; d) F. Di Furia, G. Modena, *Pure Appl. Chem.* 54 (1982) 1852.
- [5] G. Leandri, M. Pallati, *Bull. Sci. Fac. Chim. Ind. (Bologna)* 14 (1956) 54.
- [6] F. Di Furia, G. Modena, R. Seraglia, *Synthesis* 1984, 325.

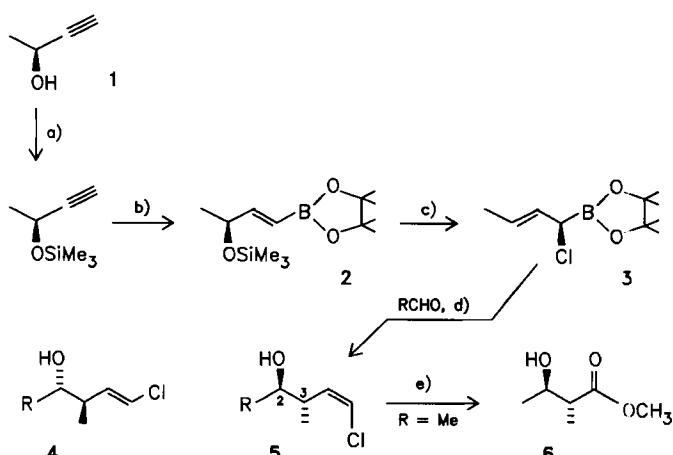
### Optisch aktive $\alpha$ -Chlor-(E)-crotylboronsäureester durch Allylumlagerung

Von Reinhard W. Hoffmann\* und Stefan Dresely

$\alpha$ -Chlorallylborationssäureester<sup>[1]</sup> gehören zu den  $\alpha$ -chiralen Allylelement-Verbindungen, deren Addition an Aldehyde unter hoher oder vollständiger Chiralitätsübertragung abläuft<sup>[2]</sup>. Leider konnten wir den homologen  $\alpha$ -Chlorcrotylboronsäureester 3 nicht analog nach dem Verfahren von Matteson et al.<sup>[3]</sup> darstellen. Deswegen entwickelten wir einen anderen Zugang zu 3 unter Ausnutzung einer Allylumlagerung (Schema 1). Dazu wurde racemisches oder optisch aktives 3-Butin-2-ol 1 silyliert und mit Dicyclohexylboran hydroboriert. Das resultierende Alkenyl-dicyclohexyl-boran konnte selektiv<sup>[4]</sup> an den beiden Alkyl-Bor-Bindungen mit Trimethylamin-oxid zum Vinylboronsäureester oxidiert werden, der mit Pinacol zu 2 umgesetzt wurde. Durch Reaktion mit Sulfurylchlorid gelangten wir unter Allylumlagerung zum  $\alpha$ -Chlor-(E)-crotylboronsäureester 3, der ohne weitere Reinigung mit einer Reihe repräsentativer Aldehyde umgesetzt wurde.

[\*] Prof. Dr. R. W. Hoffmann, Dipl.-Chem. S. Dresely  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

Spaltung der primär entstandenen Borsäureester mit Nitrilo-triethanol und Chromatographie an Kieselgel mit Petrolether/Essigester ergab die Homoallylalkohole **5** (Tabelle 1).



Schema 1. a) Hexamethyldisilazan, quantitativ; b) Dicyclohexylboran/Dimethoxyethan 0–25°C, dann 2 Äquiv.  $\text{Me}_3\text{NO}$  25°C, dann 1 Äquiv. Pinacol 25°C, 80–85% Ausbeute; c)  $\text{SOCl}_2$ , Petrolether 25°C, ca. 75% Ausbeute; d) 12 h 20°C, Petrolether, Aufarbeitung mit Nitrilotriethanol; e)  $\text{O}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ .

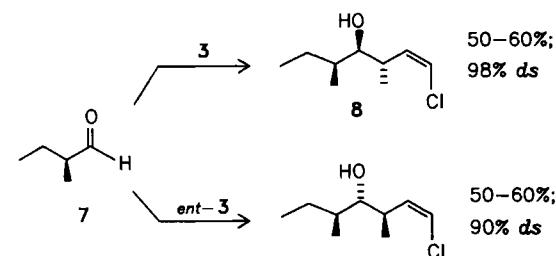
Tabelle 1. Synthese von Homoallylalkoholen **5** nach Schema 1. Ausbeute bezogen auf **2**.

R	Ausb. [%]	ee [%]
<b>5a</b> $\text{C}_6\text{H}_5$	53–68	96 [a]
<b>5b</b> $\text{CH}_3$	53–60	92 [b]
<b>5c</b> $\text{C}_2\text{H}_5$	47–65	96 [b]
<b>5d</b> $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	55–84	95 [b]
<b>5e</b> $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	60–67	92 [c]

[a] Nach Überführung in das Isopropyl-urethan gaschromatographisch bestimmt [6]. [b] Nach Derivatisierung mit  $(S)$ -(-)-1-Phenylethylisocyanat als Urethan gaschromatographisch bestimmt. [c] Nach Hydrierung der Doppelbindung und hydrogenolytischer Spaltung der C–Cl-Bindung [1] wie unter [a] bestimmt.

Die Doppelbindung in **5** ist *Z*-konfiguriert,  $^3J = 7$  Hz. Die *anti*-Konfiguration der Hydroxy- und Methyl-Gruppe folgte aus der Überführung von **5b** in den bekannten<sup>[7]</sup> Ester  $(-)$ -**6**. Dadurch ließ sich auch die absolute Konfiguration von **5b** als  $(2R,3S)$  sichern, das aus  $(S)$ -1 über vermutlich  $(R)$ -3 entsteht<sup>[11]</sup>. Die Diastereomerenreinheit der isolierten Produkte war laut  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren > 95%. In den Rohprodukten ließ sich jedoch bis zu 5% **4** nachweisen, das offensichtlich bei der Chromatographie abgetrennt wurde.

So resultierten ausgehend von **1** mit 97% ee die Homoallylalkohole **5a** oder **5c** mit praktisch gleichem Enantiomerenüberschuss. Insofern verlaufen alle Schritte unter weitgehender Chiralitätsübertragung. Die geringfügige Racemisierung in den anderen Fällen könnte auf der Stufe von **3** eintreten. Da beide Enantiomere des Butinols **1** durch



einfache Racemat-Spaltung leicht gewonnen werden können<sup>[5]</sup>, sind damit auch beide Enantiomere der Reagentien **3** und der Homoallylalkohole **5** zugänglich.

Die Qualität eines chiralen Reagens wird an der Fähigkeit zur Übersteuerung einer von einem chiralen Aldehyd ausgehenden 1,2-asymmetrischen Induktion gemessen<sup>[8]</sup>. Die von Aldehyd **7**<sup>[9]</sup> ausgehende asymmetrische Induktion zeigte sich bei der Addition des achiralen (unsubstituierten) (*E*)-Crotylboronsäureesters, wobei mit einer Selektivität von 83% das Produkt mit der gleichen Konfiguration wie **8** entsteht<sup>[7]</sup>. Hier erbrachte die Umsetzung von **7** mit dem chiralen Reagens **3** eine Verstärkung der Diastereoselektivität auf 98%. Mit *ent*-**3** konnte in der Tat eine weitgehende Umsteuerung erreicht werden. In diesem Fall ist die Selektivität vermutlich durch partielle Racemisierung (von **3** oder **7**) begrenzt.

Ein eingegangen am 4. November,  
ergänzt am 28. November 1985 [Z 1519]

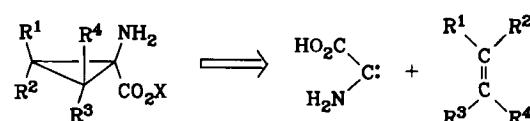
- [1] R. W. Hoffmann, B. Landmann, *Angew. Chem.* **96** (1984) 427; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 437.
- [2] M. M. Midland, S. B. Preston, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2330; D. J. S. Tsai, D. S. Matteson, *Organometallics* **2** (1983) 236; V. J. Jephcott, A. J. Pratt, E. J. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 800; T. Hayashi, *Chem. Scr.* **25** (1985) 61; H. C. Brown, P. K. Jadhav, K. S. Bhat, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2564.
- [3] K. M. Sadhu, D. S. Matteson, G. D. Hurst, J. M. Kurosky, *Organometallics* **3** (1984) 804.
- [4] R. Köster, Y. Morita, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **704** (1967) 70.
- [5] R. Weidmann, A. Schoofs, A. Horeau, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1976**, 645.
- [6] W. A. König, W. Francke, I. Benecke, *J. Chromatogr.* **239** (1982) 227.
- [7] R. W. Hoffmann, U. Weidmann, *Chem. Ber.* **118** (1985) 3966.
- [8] S. Masamune, W. Choy, J. S. Petersen, L. R. Sita, *Angew. Chem.* **97** (1985) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **24** (1985) 1.
- [9] Dargestellt durch Swern-Oxidation des Alkohols mit Tri-*n*-butylamin als Hilfsbase. Drehwert siehe R. W. Hoffmann, H. J. Zeiß, W. Ladner, S. Tabche, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2357; dort weitere Lit.

### Synthese-Äquivalent für Amino-carboxy-carben; Synthese von 1-Amino-1-cyclopropancarbonsäure-methylestern

Von Ulrich Schöllkopf\*, Manfred Hauptreif,  
Joachim Dippel, Martin Nieger und Ernst Egert\*

Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

1-Amino-1-cyclopropancarbonsäuren vom Typ **1a** verdienen Beachtung wegen ihrer nachgewiesenen oder möglichen biologischen Aktivität<sup>[1]</sup>. Zwar kennt man schon konventionelle Synthesen für diese Klasse von Aminosäuren<sup>[2–4]</sup>, doch fehlt der Zugang auf Carben-Basis gemäß **2** + **3** → **1**, weil bisher kein Synthese-Äquivalent für Amino-carboxy-carben **2** zur Verfügung stand.



**1a**, X = H; **1b**, X =  $\text{CH}_3$       **2**      **3**

[\*] Prof. Dr. U. Schöllkopf, Dipl.-Chem. M. Hauptreif, Dr. J. Dippel  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen  
Dr. E. Egert, cand. chem. M. Nieger  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen