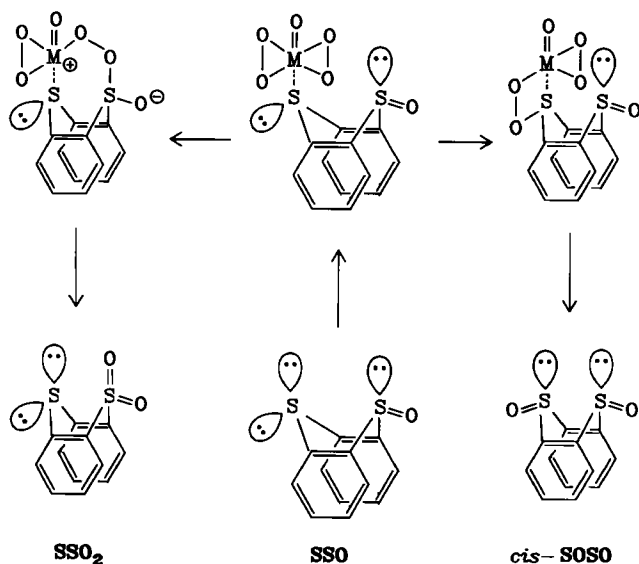


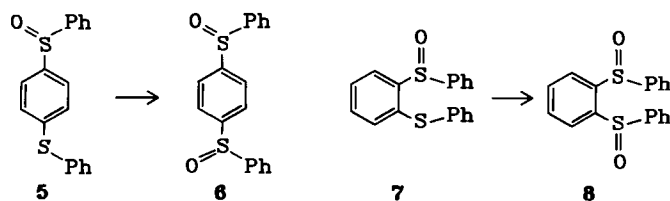
sen, ist authentisches *trans*-SOSO unter den Bedingungen des Sauerstofftransfers und der HPLC-Analyse stabil.

Ein plausibler Mechanismus für diese Reaktionen ist in Schema 1 skizziert. Zuerst wird das Metallzentrum am nucleophileren Sulfidschwefel von SSO unter Ligandenaustausch komplexiert. Anschließend wird der Sauerstoff unter Bildung von SSO₂ transanular auf den Sulfoxidschwefel übertragen; Oxidation am komplexierten Sulfidschwefel führt zu *cis*-SOSO.



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

Unerwartet ist der Befund, daß die Produkte SSO₂ 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 Elektronenpaars durch die *peri*-H-Atome begünstigt die erforderliche axiale Komplexierung am Sulfidschwefel. Diese sehr spezielle Anordnung des Sauerstoffdonors und Sauerstoffacceptors bedingt auch, daß *cis*-SOSO gebildet wird; ein peripherer Angriff ohne Komplexierung müßte zu *cis*- und *trans*-SOSO führen. Eine weitere Voraussetzung ist vermutlich der notwendige Abstand zwischen dem Sulfoxidschwefel und dem komplexierten Molybdänoxidans. Folgende Reaktionen stützen diese Vorstellungen: Sauerstofftransfer mit (HMPT)MoO₅ in CH₂Cl₂ 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 Schwefelzen-

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 (HMPT)MoO₅ ein 1:1-Gemisch von *cis*- und *trans*-Disulfoxid **8**^[1] gebildet wurde, während aus SSO nur *cis*-SOSO neben SSO₂ 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^[6] der Übergangsmetallperoxide wider.

Die hier für Thianthren-5-oxid SSO und (HMPT)MoO₅ postulierte transanulare Sauerstoffübertragung (nur *cis*-SOSO; Verhältnis SOSO : SSO₂ 1 : 1) läßt vermuten, daß der Sulfidschwefel des Sauerstoffacceptors SSO am Metallzentrum des Sauerstoffdonors (HMPT)MoO₅ während des Sauerstofftransfers komplexiert ist. Ob diese Komplexierung auch bei anderen Substraten (Olefinen, Aminen, Phosphanen usw.) stattfindet, kann man noch nicht allgemein ableiten^[4]. 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.

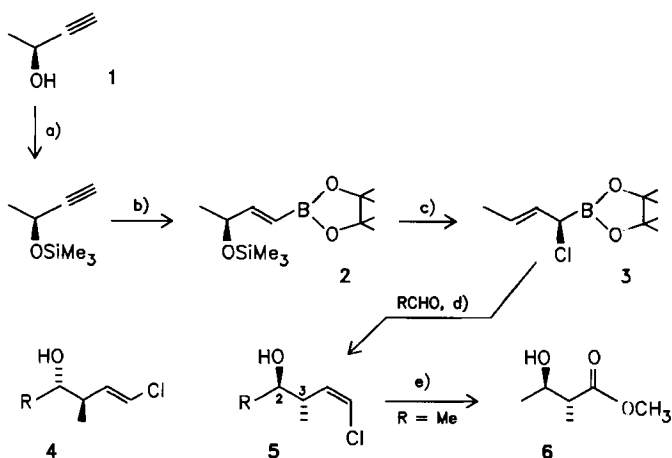
Optisch aktive α -Chlor-(*E*)-crotylboronsäureester durch Allylumlagerung

Von Reinhard W. Hoffmann* und Stefan Dresely

α -Chlorallylboronsäureester^[1] gehören zu den α -chiralen Allylelement-Verbindungen, deren Addition an Aldehyde unter hoher oder vollständiger Chiralitätsübertragung abläuft^[2]. Leider konnten wir den homologen α -Chlorcrotylboronsäureester **3** nicht analog nach dem Verfahren von Matteson et al.^[3] 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-dicyclohexylboran konnte selektiv^[4] an den beiden Alkyl-Bor-Bindungen mit Trimethylamin-oxid zum Vinylboronsäureester oxidiert werden, der mit Pinacol zu **2** umgesetzt wurde. Durch Reaktion mit Sulfinylchlorid gelangten wir unter Allylumlagerung zum α -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 Homoallylkohole **5** (Tabelle 1).



Schema 1. a) Hexamethyldisilazan, quantitativ; b) Dicyclohexylboran/Dimethoxyethan 0–25°C, dann 2 Äquiv. Me₂NO 25°C, dann 1 Äquiv. Pinacol 25°C, 80–85% Ausbeute; c) SOCl₂, Petrolether 25°C, ca. 75% Ausbeute. d) 12 h 20°C, Petrolether, Aufarbeitung mit Nitrilotriethanol; e) O₃, CH₃OH.

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

	R	Ausb. [%]	ee [%]
5a	C ₆ H ₅	53–68	96 [a]
5b	CH ₃	53–60	92 [b]
5c	C ₂ H ₅	47–65	96 [b]
5d	(CH ₃) ₂ CH	55–84	95 [b]
5e	<i>n</i> -C ₅ 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, ³*J* = 7 Hz. Die *anti*-Konfiguration der Hydroxy- und Methyl-Gruppe folgte aus der Überführung von **5b** in den bekannten^[7] Ester (–)-**6**. Dadurch ließ sich auch die absolute Konfiguration von **5b** als (2*R*,3*S*) sichern, das aus (S)-**1** über vermutlich (*R*)-**3** entsteht^[1]. Die Diastereomerenreinheit der isolierten Produkte war laut ¹³C-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 Homoallylkohole **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^[5], sind damit auch beide Enantiomere der Reagentien **3** und der Homoallylkohole **5** zugänglich.

Die Qualität eines chiralen Reagens wird an der Fähigkeit zur Übersteuerung einer von einem chiralen Aldehyd ausgehenden 1,2-asymmetrischen Induktion gemessen^[8]. Die von Aldehyd **7**^[9] 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^[7]. 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.

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. Jephcote, 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.

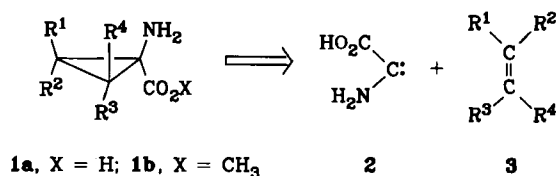
Synthese-Äquivalent für Amino-carboxy-carben; Synthese von

1-Amino-1-cyclopropan-carbonsäure-methylestern

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

Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

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



[*] 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