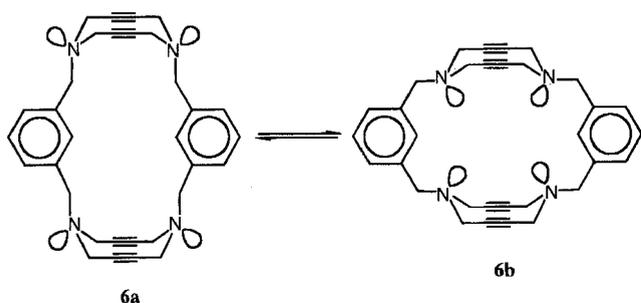
Abb. 2. Struktur des *m*-Cyclophans **6** im Kristall [10].Schema 3. Mögliches Gleichgewicht zwischen den „outside“- (**6a**) und „inside“-Isomeren (**6b**) von **6** über Stickstoffinversion und Rotation der benzylicischen Methylgruppen.

zen im Verhältnis 2:1. Die nicht äquivalenten axialen und äquatorialen Wasserstoffatome der bootförmigen Diinringe in **6** und **8** ergeben ein AA'BB'-¹H-NMR-Teilspektrum. Die größere konformative Beweglichkeit des „Trimers“ **5** zeigt sich in einem breiten ¹H-NMR-Signal der NCH₂-Gruppen bei Raumtemperatur. Dieses Signal wird bei 253 K in ein scharfes AA'BB'-Teilspektrum aufgespalten (CDCl₃, T_c = 295 K, ΔG[‡] = 14 kcal mol⁻¹) (Tabelle 1).

Der Einschluß eines Wassermoleküls in das Pyridinophan **8** konnte anhand der ¹H-NMR-Spektren (300 MHz, CDCl₃) und der H/D-Austauschexperimente gezeigt werden [**8** · H₂O: δ = 3.57 (s, H₂O)]. Erste Komplexierungsversuche von **8** mit Cu⁺-Ionen führten im ¹H-NMR-Spektrum zu starken Verschiebungen und zur Aufspaltung der Signale von aromatischen und benzylicischen Wasserstoffatomen. Entsprechende Komplexierungsversuche mit Ag⁺-Ionen waren bislang nicht erfolgreich.

Im Hinblick auf die Strukturen des bicyclischen Triins **3** und des Cyclophans **6** schlagen wir vor, unsere verbrückten Diazacyclodecadiene als „π-Boot“-Käfigverbindungen zu bezeichnen.

Eingegangen am 5. Oktober,
ergänzte Fassung am 29. Dezember 1994 [Z 7379]

Stichworte: Alkine · Käfigverbindungen · Phane

- [1] a) C. J. Pederson, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 2495; b) C. J. Pederson, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *100*, 1021; c) J.-M. Lehn, *ibid.* **1988**, *100*, 91 bzw. **1988**, *100*, 89; d) F. Vögtle, *Supramolekulare Chemie*, Teubner Studienbücher, Stuttgart, **1992**; e) S. R. Cooper (Hrsg.), *Crown Compounds, Towards Future Applications*, VCH, Weinheim, **1992**; f) B. Dietrich, P. Viout, J.-M. Lehn, *Macrocyclic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1993**.
[2] F. P. Schmidtchen, A. Gleich, A. Schummer, *Pure Appl. Chem.* **1989**, *61*, 1535.

- [3] D. O'Krongly, S. R. Denmeade, M. Y. Chiang, R. Breslow, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 5544; A. Bencini, V. Fusi, M. Micheloni, B. Valtancoli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1119.
[4] B. J. Whitlock, H. W. Whitlock, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2301; Übersicht: F. Diederich, *Cyclophanes*, Monographs in Supramolecular Chemistry 2: The Royal Society of Chemistry, London, **1991**.
[5] A. Nakano, Y. Li, P. Geoffroy, M. Kim, J. L. Atwood, S. Bott, H. Zhang, L. Echegoyen, G. W. Gokel, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5099.
[6] J. P. Sauvage, J. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6108.
[7] R. Gleiter, J. Ritter, H. Irngartinger, J. Lichtenthaler, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 2883; *ibid.* **1991**, *32*, 2887.
[8] J. Ritter, H. Irngartinger, R. Gleiter, unveröffentlichte Ergebnisse.
[9] J.-J. Delpuech in *Cyclic Organonitrogen Stereodynamics* (Hrsg.: B. Lambert, Y. Takeuchi), VCH, Weinheim, **1992**.
[10] Röntgenstrukturanalyse von **6**: Farblose Kristalle aus CHCl₃, C₃₂H₃₂N₄, M_r = 472.63, monoklin, C_{2h}, Kristallgröße: 0.25 × 0.50 × 0.70 mm, a = 22.86(3), b = 6.893(7), c = 17.37(1) Å, β = 155.39(5)°, V = 2472.7 Å³, F(000) = 1008, Z = 4, ρ_{ber.} = 1.27 g cm⁻³, μ = 0.07 mm⁻¹, MoK_α-Strahlung, λ = 0.7107 Å. Die Intensitätsdaten wurden mit einem SYNTAX-R3-Diffraktometer aufgenommen. Gesamtzahl der Reflexe: 2740, davon 1402 innerhalb I > 2.5σ(I), Anzahl der Reflexe innerhalb I > 2.0σ(I) nicht bestimmt. Die Struktur wurde nach der Patterson-Fourier-Methode mit SHELXTL PLUS gelöst. R = 0.061, R_w = 0.051. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58843 angefordert werden.
[11] Analoge Verbindungen mit Piperazineinheiten anstelle von **1g**, bei denen die Sesselkonformation bevorzugt ist: K. Rissanen, J. Breitenbach, J. Huuskonen, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1265.
[12] Piperazin-Makrocyclen mit Sesselkonformation, bei denen durch die Metallkomplexierung ein Wechsel in die Wannenkonformation erfolgt: P. W. Wade, R. D. Hancock, J. C. A. Boeyens, S. M. Dobson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 483.
[13] R. W. Alder, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 321.

Benzopyranoisoxazolidine als Auxiliare für die asymmetrische Synthese**

Atsushi Abiko, Osamu Moriya, Sandra A. Filla und Satoru Masamune*

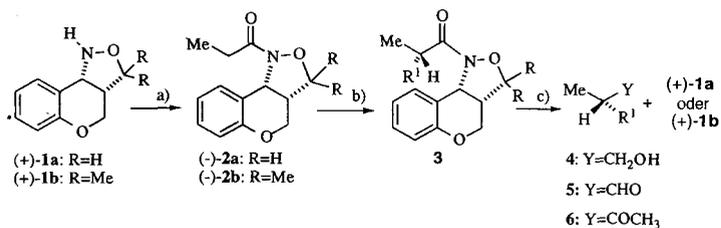
Für die hoch stereoselektive α-Alkylierung von Carbonsäurederivaten (RCH₂COX) gibt es viele chirale Auxiliare, darunter Oxazolidinone^[1], Sultamheterocyclen^[2] und viele andere^[3]. Wir berichten hier über die neuen chiralen Isoxazolidin-Auxiliare **1a** und **1b**, die nicht nur eine hohe asymmetrische Induktion erzeugen, sondern auch die folgenden besonderen Vorteile bieten: 1) Die Acylierung des Auxiliars gelingt mit einem Säurechlorid und Triethylamin, 2) die Alkylierung mit β-verzweigten Elektrophilen erreicht man unter Verwendung ihrer Triflate, und 3) die direkte Umformung der alkylierten Produkte zu den entsprechenden Alkoholen, Aldehyden und Ketonen ist in einem Schritt durchführbar, wobei das Auxiliar zurückgewonnen werden kann (Schema 1)^[4].

Die Synthesen von **1a** und **1b** sind sehr einfach und leicht im mol-Maßstab durchzuführen (Schema 2). Das Isoxazolidin-Grundgerüst wird über eine intramolekulare [3 + 2]-Cycloaddition, die über ein Nitron verläuft, aufgebaut^[5]. Die Umsetzung eines o-Allyloxybenzaldehyds (**7a** oder **7b**) mit dem Oxim **8** in

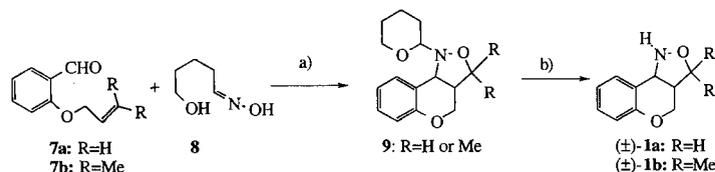
[*] Prof. S. Masamune, Dr. O. Moriya, Dr. S. A. Filla
Department of Chemistry
Massachusetts Institute of Technology
Cambridge, MA 02139 (USA)
Telefax: Int. + 617/253-1340

Dr. A. Abiko
Institute for Fundamental Research, Kao Corporation
Ichikai-machi, Haga-gun, Tochigi, 321-34 (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von den US National Institutes of Health (CA48175) gefördert.



Schema 1. a) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCl}$, $\text{Et}_3\text{N}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$; b) R^1X , KHMDS/THF ; c) $\text{LiBH}_4\text{-EtOH}/\text{Et}_2\text{O}$ oder $\text{LiAlH}_4/\text{THF}$ für 4; $\text{DIBAL-H}/\text{THF}$ für 5; $\text{CH}_3\text{MgBr}/\text{THF}$ für 6.



Schema 2. a) **7a** oder **7b** (0.17 mol), **8** (0.17 mol), Bu_2SnO (0.01 mol), Rückfluß/Toluol (200 mL); b) 2 N HCl/EtOH .

Gegenwart einer katalytischen Menge Bu_2SnO in Toluol (6 h Erhitzen unter Rückfluß in einer Dean-Stark-Apparatur) liefert das Addukt **9**, das nach saurer Hydrolyse (2 N HCl/EtOH , 1:1; ca. 15 h, Raumtemperatur) (\pm)-**1** (siehe Tabelle 3) ergibt [(\pm)-**1a** in 80 %, (\pm)-**1b** in 90 % Ausbeute]. Bu_2SnO als Katalysator ist für die Cyclisierung essentiell. Die Racematspaltung von (\pm)-**1a** und (\pm)-**1b** gelingt problemlos und effizient^[6]. Jedes Enantiomer der beiden Racemate konnte in ca. 80 % Ausbeute und > 98 % *ee* gewonnen werden; die absolute Konfiguration von (+)-**1a** und (-)-**1b** wurde durch Röntgenstrukturanalysen von Derivaten^[7] bestimmt. Da Isoxazolidine leicht von Acylchloriden in Gegenwart von Triethylamin acyliert werden, war auch die Synthese von Acylderivaten von **1a** und **1b**, z. B. **2a, b** (siehe Tabelle 3) problemlos.

Von vielen Basen, die zur Deprotonierung von (-)-**2** getestet wurden, lieferte Kaliumhexamethyldisilazid (KHMDS) die besten Ergebnisse. Das monoalkylierte Produkt konnte unter den

folgenden Bedingungen in exzellenter Ausbeute dargestellt werden: Für die meisten der in Tabelle 1 aufgeführten Alkylierungen wurde eine kalte Lösung von KHMDS (1.2 Äquiv., 0.2 M) in THF über eine Kanüle in eine Lösung von (-)-**2** (1.0 Äquiv., 0.2–0.5 M) und dem Alkylierungsreagens (Tabelle 1) in THF bei -78°C überführt; die Reaktionsmischung wurde dann noch 3 h bei -78°C gerührt (Methode A). In einigen Fällen wurde das Verfahren leicht abgewandelt, um die Ausbeute an alkyliertem Produkt zu verbessern: Bei Methode B wurde zuerst das Enolat von **2** gebildet, und bei Methode C setzte man 3 Äquiv. Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) als etherische Lösung zu. Die tiefe Temperatur muß während der Reaktion sorgfältig eingehalten werden, da sich bei höheren Temperaturen das Enolat langsam zersetzt^[8], wobei das Enolat von **2a** weniger stabil ist als das von **2b**. Die Reaktionsmischung wurde wie üblich aufgearbeitet und das Diastereomerenverhältnis durch HPLC und/oder $^1\text{H-NMR}$ -Messungen bestimmt. Es muß betont werden, daß **2** nicht nur von reaktiven Elektrophilen wie Benzylbromid, Allylbromid und *n*-Pentyljodid, sondern auch von Cyclohexylmethyltriflat alkyliert werden kann. Diese Alkylierung mit Cyclohexylmethyltriflat dient als Modellreaktion für eine wichtige Umformung, die in Naturstoffsynthesen oft vorkommt und bei der konventionelle (Oxazolidinon-)Auxiliare gewöhnlich versagen^[9]. Diastereomerenreines Produkt **3** kann durch Kristallisation und/oder Chromatographie isoliert werden, letztere nutzt den großen Unterschied zwischen den R_F -Werten der beiden Diastereomere aus.

Genauso wichtig wie die diastereoselektive Alkylierung ist die rasche Überführung von **3** in die entsprechenden Alkohole **4**, Aldehyde **5** und Ketone **6** unter Zurückgewinnung von **1a** oder **1b**. Die Umsetzung von **3** (1 Äquiv.) mit LiBH_4 (3 Äquiv.) und Ethanol (3 Äquiv.) oder mit LiAlH_4 (Überschuß) liefert die Alkohole **4**^[10]. Diese wurden zur Bestimmung ihrer absoluten Konfiguration (Tabelle 1) mit den bekanntesten enantiomerenreinen Verbindungen verglichen. Der Alkohol **4** konnte durch einfache Säure-Base-Extraktion vom Auxiliar abgetrennt werden. Die Umwandlung von **3** in **5** und **6** gelingt glatt und ohne Verlust an optischer Aktivität (Tabelle 2) mit Diisobutylaluminiumhy-

Tabelle 1. Alkylierung von (-)-**2** zu **3** und dessen Überführung in den Alkohol **4**.

| Nr. | 2 | R^1X (Methode) | Ausb. [%] | 3 Diastereoselektivität | Schmp. [$^\circ\text{C}$] | 4 Ausb. [%] | $[\alpha]_D^{20}$ [a] | Lit. |
|-----|----------------|---|-----------|-----------------------------------|-----------------------------|-----------------------|-----------------------|-------|
| 1 | (-)- 2a | PhCH_2Br (A) | 94 | 98:2 | Öl | 84 | -11.1 (1.0) | [13a] |
| 2 | (-)- 2b | PhCH_2Br (A) | 93 | 99:1 | 88–89 | 83 | -10.9 (1.0) | |
| 3 | (-)- 2a | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ (A) | 80 | 95:5 | 48 | 71 | -2.3 (2.0) | [13b] |
| 4 | (-)- 2b | $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$ (A) | 96 | 98:2 | 55–57 | 79 | -2.2 (2.0) | |
| 5 | (-)- 2a | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$ (A) | 91 | 98:2 | 75–76 | 80 | -3.8 (0.4) | [13c] |
| 6 | (-)- 2b | $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{Br}$ (A) | 78 | 96:4 | 78–80 | 75 | -3.7 (0.4) | |
| 7 | (-)- 2a | <i>n</i> - $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{I}$ (C) | 72 | 98:2 | Öl | 81 | -13.2 (0.6) | [2] |
| 8 | (-)- 2a | $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{OTf}$ (B) | 93 | 94:6 | 98–99 | 80 | -18.1 (1.5) | [13d] |
| 9 | (-)- 2b | $\text{C}_6\text{H}_{11}\text{CH}_2\text{OTf}$ (C) | 90 | 98:2 | 81–82 | 64 | -21.0 (1.7) | |

[a] Gemessen bei 20°C in CDCl_3 als Lösungsmittel, außer bei Nr. 1 und 2 (Benzol) sowie 5 und 6 (CH_2Cl_2). Die Konzentration *c* ist in Klammern angegeben. Alle Hauptprodukte **3** liefern den entsprechenden (S)-Alkohol mit > 98% *ee*.

Tabelle 2. Überführung des Hauptdiastereomers **3** in den Aldehyd **5** und das Keton **6** unter Rückgewinnung des Auxiliars.

| Nr. | 1 | R^1 | Ausb. [%] | Aldehyd 5 <i>ee</i> [%] | Konfig. | Auxiliar Ausb. [%] | Ausb. [%] | Keton 6 <i>ee</i> [%] | Konfig. | Auxiliar Ausb. [%] |
|-----|----------------|--------------------------------------|-----------|-----------------------------------|---------|-----------------------|-----------|---------------------------------|---------|-----------------------|
| 1 | (+)- 1a | PhCH_2 | 86 | > 98 [a] | (S) [b] | 88 | 85 | > 98 [a] | (S) [b] | 90 |
| 2 | (+)- 1a | <i>n</i> - C_5H_{11} | 70 | > 94 [c] | (S) | 70 | 70 | > 96 [d] | (S) [e] | 73 |
| 3 | (+)- 1b | PhCH_2 | 84 | > 98 [a] | (S) [b] | 80 | 86 | > 98 [a] | (S) [b] | 91 |

[a] HPLC (Chiralcel OD, 4.6 × 250 mm). [b] Siehe Lit. [14a]. [c] Der Aldehyd wurde reduziert und der *ee*-Wert des entstandenen Alkohols mit der Mosher-Methode bestimmt. [d] $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie mit $\text{Eu}(\text{hfc})_3$. [e] Siehe Lit. [14b].

Tabelle 3. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von **1a**, **b** und **2a**, **b** [a].

(+)-**1a** und (-)-**1a**: $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , 20°C , TMS): $\delta = 7.41$ (m, 1H), 7.23–7.39 (m, 1H), 7.00–7.21 (m, 2H), 5.00 (br, 1H), 4.30 (m, 2H), 4.22 (dd, $J = 5.0, 11.4$ Hz, 1H), 3.67–3.75 (m, 2H), 3.00 (m, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.4 MHz, CDCl_3 , 20°C): $\delta = 155.5, 131.3, 129.4, 121.6, 118.5, 117.3, 72.8, 65.2, 57.3, 40.7$; HRMS (EI): m/z ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{NO}_2$ (M^+) 177.0790, gef. 177.0787.

(+)-**1b** und (-)-**1b**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.38$ (m, 1H), 7.20 (m, 1H), 6.93 (m, 2H), 4.90 (br, 1H), 4.50 (d, $J = 6.6$ Hz, 1H), 4.20 (dd, $J = 5, 9$ Hz, 1H), 3.82 (dd, $J = 7.8, 12$ Hz, 1H), 2.52 (m, 1H), 1.44 (s, 3H), 1.29 (s, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 155.1, 131.0, 129.2, 121.4, 119.2, 117.1, 84.8, 63.5, 57.7, 48.1, 28.6, 21.3$; HRMS (EI): m/z ber. für $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{NO}_2$ 205.1103, gef. 205.1099.

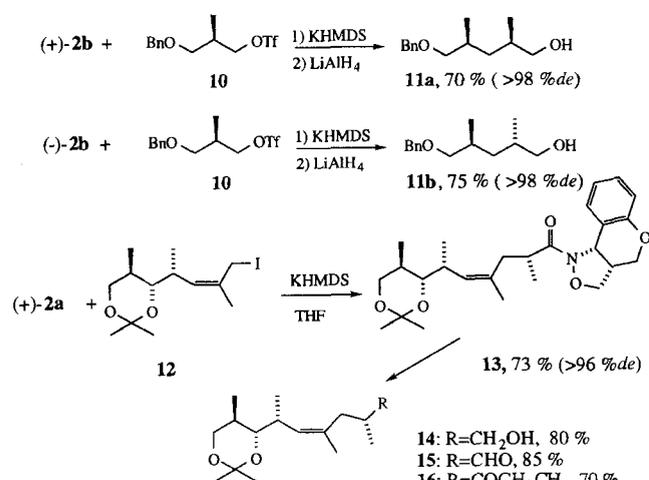
(-)-**2a**: $[\alpha]_D^{20} = -293$ ($c = 1.40$ in CHCl_3); (+)-**2a**: $[\alpha]_D^{20} = +294$ ($c = 1.06$ in CHCl_3). Schmp. $76-77^\circ\text{C}$; IR (Nujol): $\nu_{\text{max}} = 1660 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.67$ (m, 1H), 7.18 (m, 1H), 7.00 (m, 1H), 6.86 (m, 1H), 5.44 (d, $J = 8.1$ Hz, 1H), 4.30 (dd, $J = 4.8, 11.3$ Hz, 1H), 4.00 (m, 2H), 3.86 (dd, $J = 9, 11.3$ Hz, 1H), 3.15 (m, 1H), 2.40–2.60 (m, 2H), 1.18 (t, $J = 7.5$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 177.5, 154.9, 131.5, 128.9, 122.1, 121.8, 116.9, 71.4, 65.3, 52.3, 40.4, 26.1, 8.6$; HRMS (EI): m/z ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ 233.1052, gef. 233.1052.

(-)-**2b**: $[\alpha]_D^{20} = -267$ ($c = 1.09$ in CHCl_3); (+)-**2b**: $[\alpha]_D^{20} = +267$ ($c = 1.03$ in CHCl_3). Schmp. $73-74^\circ\text{C}$; IR (Nujol): $\nu_{\text{max}} = 1665, 1580 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.84$ (m, 1H), 7.17 (m, 1H), 6.97 (m, 1H), 6.86 (m, 1H), 5.42 (d, $J = 7.5$ Hz, 1H), 4.27 (dd, $J = 5, 11.3$ Hz, 1H), 3.81 (t, $J = 10.8$ Hz, 1H), 2.40–2.70 (m, 3H), 1.40 (s, 3H), 1.27 (s, 3H), 1.18 (t, $J = 7.2$ Hz, 3H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 177.7, 154.6, 132.1, 128.8, 122.0, 121.9, 116.6, 84.3, 64.6, 53.6, 46.8, 26.6, 25.4, 19.7, 8.7$. HRMS (EI): m/z ber. für $\text{C}_{13}\text{H}_{15}\text{NO}_3$ 261.1316, gef. 261.1316.

[a] HRMS (EI) = Hochauflösungsmassenspektrometrie mit Elektronenstoß-Ionisation.

drid (DIBAL-H, 1.1 Äquiv.) in THF (0°C , 3 h) bzw. Grignard-Reagentien (3.0 Äquiv.) in THF ($-20 \rightarrow 0^\circ\text{C}$, 4–5 h).

Die Umformungen von **10** in **11a** und **11b**^[11] sowie von **12** in **14**, **15** und **16** über **13**^[12] (Schema 3), die wichtige Schritte in



Schema 3. Einige Beispiele, um die Anwendbarkeit von Isoxazolidin-Auxiliaren zu illustrieren.

unserer Synthese von Polyketid-Naturstoffen sind, illustrieren die Anwendbarkeit der hier beschriebenen chiralen Isoxazolidin-am besten.

Eingegangen am 25. Oktober 1994 [Z 7431]

Stichworte: Alkylierungen · Asymmetrische Synthesen · Chirale Hilfsstoffe · Isoxazolidine

[1] D. A. Evans, M. D. Ennis, D. J. Marthre, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 1737.

[2] W. Oppolzer, R. Moretti, S. Thomi, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 5603.

[3] Siehe beispielsweise S. E. Drewes, D. G. S. Malissar, G. H. O. Roos, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 2663, zit. Lit.

[4] a) M. Larcheveque, E. Ignatova, T. Luvigny, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *177*, 5; b) A. G. Myers, B. H. Yang, H. Chen, J. L. Gleasen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9361.

[5] Oppolzer et al. beschrieben eine Synthese von (\pm)-**1a** (W. Oppolzer, K. Keller, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 1117), die von uns wesentlich verbessert wurde. Siehe auch B. S. Orlek, P. G. Sammes, D. J. Walker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1412.

[6] Eine Lösung von (\pm)-**1a** (15 g) und (+)-10-Campfersulfonsäure (23 g) in Aceton (200 mL) lieferte nach sechs Umkristallisationen das (+)-Salz, $[\alpha]_D^{20} = +61.5$ ($c = 1.10$ in MeOH), und das (-)-Salz, $[\alpha]_D^{20} = -13.6$ ($c = 1.15$ in MeOH), in 80 bzw. 70 % Ausbeute. Es muß erwähnt werden, daß die Salze von (+)-**1a** und (-)-**1a** abwechselnd aus der selben Lösung kristallisieren! Aus diesen Salzen gewinnt man (+)-**1a**, $[\alpha]_D^{20} = +62.4$ ($c = 1.11$ in CHCl_3), Schmp. $95-96^\circ\text{C}$, und (-)-**1a**, $[\alpha]_D^{20} = -62.4$ ($c = 1.11$ in CHCl_3), quantitativ zurück. Für die Racematspaltung von **1b** ließ man (\pm)-**1b** mit (L)-Dibenzoylweinsäureanhydrid reagieren und erhielt eine Diastereomerenmischung von Amidien, aus der das (+)-Amid durch Kristallisation aus Essigester und Hexan abgetrennt werden konnte. Einfache alkalische Hydrolyse lieferte (-)-**1b**, Schmp. $85-86^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -11.1$ ($c = 1.14$ in CHCl_3), mit 80 % Ausbeute. Optisch reines (+)-**1b**, Schmp. $85-86^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = +11.1$ ($c = 1.33$ in CHCl_3), erhielt man mit 80 % Ausbeute aus der (+)-**1b**-reichen Mutterlauge, nachdem man (\pm)-**1b** [Schmp. 120°C , (20%)], das aus Ether zuerst kristallisiert, entfernt hatte.

[7] Für die Röntgenstrukturanalysen verwendete man das (+)-Salz aus **1a** und (+)-10-Campfersulfonsäure sowie ein Aldol-Addukt von (+)-**2b**. Die absolute Konfiguration des Diols, welches sich vom Aldol-Addukt ableitet, ist bekannt. Detaillierte Informationen werden in einem ausführlichen Artikel veröffentlicht.

[8] a) F. M. Cordero, A. Brandi, F. DeSarlo, G. Viti, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1047; b) R. V. Hoffman, N. K. Nayyar, W. Chen, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2355.

[9] D. A. Evans, R. L. Dow, T. L. Shih, J. M. Takacs, R. J. Zahler, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5290.

[10] T. D. Penning, S. D. Djuric, R. A. Haack, V. J. Kalish, M. Miyashiro, B. Rowell, S. S. Yu, *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 307.

[11] M. R. Hale, A. H. Hoveyda, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1643.

[12] S. A. Filla, Dissertation, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, MA, USA, **1994**.

[13] a) S. Terashima, S. Yamada, *Chem. Pharm. Bull.* **1968**, *16*, 1953; b) L. E. Overman, L. A. Robinson, J. Zablocki, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 368; c) M. A. Brimble, *Aust. J. Chem.* **1990**, *43*, 1035; d) P. A. Levene, R. E. Marker, *J. Biol. Chem.* **1935**, *110*, 299.

[14] a) M. V. Rangaishenvi, B. Singaram, H. C. Brown, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3286; b) T. Hayashi, Y. Matsumoto, Y. Ito, *Chem. Lett.* **1987**, 2037.

Reaktion eines Vanadium(III)-amids mit H_2 : Isolierung und Charakterisierung eines mehrkernigen, gemischtvalenten Polyhydrido/Nitrido-Komplexes**

Pietro Berno und Sandro Gambarotta*

Die Hydrogenolyse einer Metall-Kohlenstoff-Bindung durch molekularen Wasserstoff, H_2 , bei der ein Metallhydrid und ein Kohlenwasserstoff gebildet werden, ist eine grundlegende Reaktion in der Organometallchemie der Übergangselemente^[1], in der Katalyse^[2] und in der metallvermittelten organischen Synthese^[3]. Im Gegensatz dazu ist über die Reaktion von H_2 mit M-X-Bindungen ($X = \text{Heteroatom}$)^[4] sehr wenig bekannt, obwohl sich für diese Reaktion viele Einsatzmöglichkeiten auf dem Gebiet der Katalyse abzeichnen. Als Katalysatoren werden dabei nahezu ausschließlich Verbindungen mit späten Übergangsmetallen erprobt. Frühe Übergangsmetalle wurden dagegen erfolgreich zur Beschleunigung einer großen Zahl organischer

[*] Prof. Dr. S. Gambarotta, P. Berno
Department of Chemistry, University of Ottawa
Ottawa, Ontario K1N 6N5 (Kanada)
Telefax: Int. + 613/562-5170

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Science and Engineering Research Council of Canada gefördert.