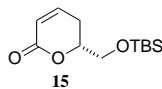


Trotzdem waren uns diese Ergebnisse als Einstieg in dieses Gebiet hilfreich.

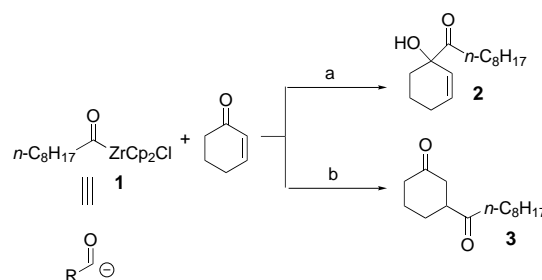
- [7] a) G. Casiraghi, G. Casnati, G. Puglia, G. Sartori, G. Terenghi, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1*, **1980**, 1862–1865; b) W. Zhang, E. N. Jacobsen, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2296–2298.
- [8] Beide Enantiomere sind käuflich (Aldrich). a) J. F. Larrow, E. Roberts, T. R. Verhoeven, K. M. Ryan, C. H. Senanayake, P. J. Reider, E. N. Jacobsen, *Org. Synth.* **1999**, 76, 46–56. Für Übersichten zur Verwendung von *cis*-1-Amino-2-indanol in der asymmetrischen Synthese siehe: b) C. H. Senanayake, *Aldrichimica Acta* **1998**, 31, 3–15; c) A. K. Ghosh, S. Fidanze, C. H. Senanayake, *Synthesis* **1998**, 937–961.
- [9] Analysen mit Fast-atom-bombardment (FAB)-Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie weisen darauf hin, daß **3a** als Mischung oligomerer Spezies vorliegt, wobei Wassermoleküle freie Koordinationsstellen besetzen (siehe Hintergrundinformationen).
- [10] Für Details siehe Hintergrundinformationen. Während beim Chrom(III)-chlorid-Katalysator **3a** keine Hinweise auf Zersetzung beim Aufbewahren in einem Exsikkator über mehrere Monate gefunden wurden, hat der Hexafluoroantimonat-Katalysator **3b** eine Haltbarkeitsdauer von ca. zwei Wochen. Ältere Chargen von **3b** führten zu deutlich kleineren Reaktionsgeschwindigkeiten.
- [11] Der Ersatz von koordinierenden Gegenionen durch SbF_6^- hat sich auch bei anderen asymmetrischen Katalysatorsystemen als günstig erwiesen: D. A. Evans, J. A. Murry, P. von Matt, R. D. Norcross, S. J. Miller, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 864–866; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 798–800.
- [12] Benzol, Hexan und halogenierte Lösungsmittel wie CH_2Cl_2 hatten einen ungünstigen Einfluß auf die Enantioselectivität der Reaktion.
- [13] So führte z.B. die Reaktion Nr. 5, Tabelle 1, ohne MS (4 \AA) zum Tetrahydropyranon **6b** nur in 73% Ausbeute und mit 94% ee nach 40 h bei Raumtemperatur.
- [14] Die Verwendung von Katalysator **3b** für diese Reaktion führte zur Polymerisation des Diens. Die Enantioselectivität wurde durch GC-Analyse des Lactons **15** (hergestellt durch Oxidation des Methoxyacetals **14** mit Pyridiniumdichromat/AcOH) an chiraler Phase bestimmt.
- [15] Beispiele: a) Callystatin A (Isolierung): M. Kobayashi, K. Higuchi, N. Murakami, H. Tajima, S. Aoki, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 2859–2862; b) (Synthese): M. T. Crimmins, B. W. King, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9084–9085; c) Fostriecin A: D. L. Boger, M. Hikota, B. M. Lewis, *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1748–1753, zit. Lit.



Acylzirconocenchlorid als „unmaskiertes“ Acylanion: enantioselective 1,2-Addition an α,β -ungesättigte Ketone**

Yuji Hanzawa,* Nobuhito Tabuchi, Kosuke Saito, Satoshi Noguchi und Takeo Taguchi*

Erst kürzlich berichteten wir über palladiumkatalysierte regioselective Acylierungen^[1] von α,β -ungesättigten Ketonen mit Acylzirconocenchlorid.^[2] Die Acylgruppe des Zirconocens reagierte dabei als formal „unmaskiertes“ Acylanion.^[3] Hierbei konnte insbesondere die Regioselectivität der Reaktion durch die Wahl des Palladium-Katalysatorsystems kontrolliert werden. So lieferte die $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ -katalysierte (5 Mol-%) Reaktion von Nonanoylzirconocenchlorid **1** mit Cyclohexenon in Toluol das 1,2-Additionsprodukt **2**, während mit 10 Mol-% $[\text{Pd}(\text{OAc})_2]/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ in THF/Diethylether das 1,4-Additionsprodukt **3** entstand (Schema 1).^[4] Das Katalysatorsystem aus 5 Mol-% $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ ($\text{Pd}/\text{P} = 1/2$) gibt ebenfalls effektiv das 1,2-Acylierungsprodukt **2**. Zweizählige Diphosphanliganden wie 1,2-Bis(diphenylphosphanyl)ethan (dppe) und 1,3-Bis(diphenylphosphanyl)propan (dppp) führten dagegen zu niedrigeren Regioselectivitäten.

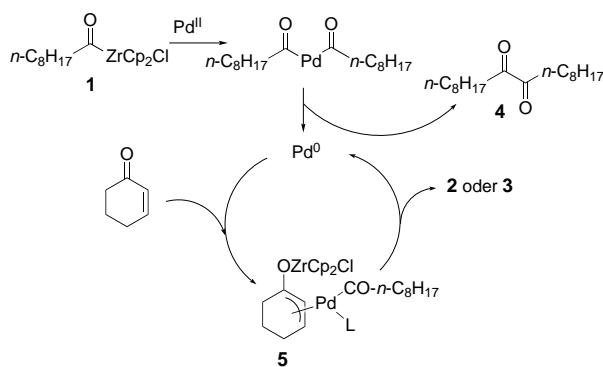


Schema 1. Regioselective Acylierung von Cyclohexenon mit Nonanoylzirconocenchlorid **1**: a) 1,2-Acylierung, 5 Mol-% $[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ oder 5 Mol-% $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ ($\text{Pd}/\text{P} = 1/2$); b) 1,4-Acylierung, 10 Mol-% $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$.

In der palladiumkatalysierten Reaktion von **1** mit α,β -ungesättigten Ketonen wurde neben dem erwarteten Produkt das Diketon **4** (< 10%) erhalten.^[5] Dieses entsteht vermutlich über eine Transmetallierung von **1** mit Pd^{II} und anschließende reduktive Eliminierung von Pd^0 aus dem resultierenden Bisacylpalladium-Komplex (Schema 2). Die 1,2- oder 1,4-Acylierungsprodukte (**2** bzw. **3**) würden sich also durch einen Elektronentransfer von Pd^0 auf Cyclohexenon, Bildung des Acylpalladium- π -Allylkomplexes **5** und nachfolgend reduktive Eliminierung von Pd^0 bilden (Schema 2).^[6] Die Rolle des Triphenylphosphanliganden im regioselectiven Aufbau von **2** kann mit der bevorzugten Bildung der sterisch weniger

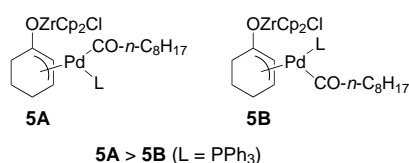
[*] Prof. Dr. Y. Hanzawa, Prof. Dr. T. Taguchi, N. Tabuchi, K. Saito, S. Noguchi
School of Pharmacy, Tokyo University of Pharmacy & Life Science
1432-1 Horinouchi, Hachioji, Tokyo 192-0392 (Japan)
Fax: (+81) 426-76-3257
E-mail: hanzaway@ps.toyaku.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft und Kultur (No. (C)(2)10672000) gefördert.



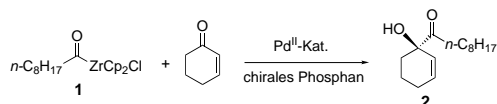
Schema 2. Bildung von Pd^0 und Katalysezyklus der Acylierung von Cyclohexenon mit **1**.

überfrachteten Zwischenstufe **5A** gegenüber **5B** und der nachfolgenden Eliminierung von Pd^0 aus **5A** erklärt werden.



Diese Befunde und Überlegungen lassen vermuten, daß die enantioselective Bildung von 1,2-Acylierungsprodukten **2** möglich sein müßte, wenn man Cyclohexenon mit **1** in Gegenwart von Pd^{II} und einem chiralen Phosphanliganden umsetzt. Nach unserem Wissen gibt es aber bisher keine Beispiele für die enantioselective nucleophile Acylierung von Carbonylverbindungen mit „unmaskierten“ Acylanionen. Die Ergebnisse der Pd^{II} -katalysierten Reaktionen von **1** mit Cyclohexenon in Gegenwart eines chiralen Phosphanliganden in Toluol sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1. Pd^{II} -katalysierte Reaktionen von **1** mit Cyclohexenon in Gegenwart chiraler Phosphanliganden.^[a]



Nr.	Pd -Kat. ^[b]	Phosphan ^[c]	Ausb. [%] ^[d]	<i>ee</i> [%] ^[e]
1	$[\text{PdCl}_2\{(\text{R})\text{-BINAP}\}]$	–	19 ^[f]	–
2	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	$(\text{R},\text{R})\text{-CHIRAPHOS}$ ^[g]	14 ^[h]	–
3	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	$(+)\text{-NMDP}$ ^[i]	81	–
4	$[\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$	$(\text{R})\text{-MOP}$ ^[j]	90	12
5	$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	$(\text{R})\text{-MOP}$	88	66
6	$[\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2]$	$(\text{R})\text{-MOP}$	89	61
7	$[\text{Pd}(\text{acac})_2]$	$(\text{R})\text{-MOP}$	92	62
8	$\langle \text{Pd} \rangle$	$(\text{R})\text{-MOP}$	48	56
9	$[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$	$(\text{R})\text{-MOP}$	86	64
10	$[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3$	$(\text{R})\text{-MOP}$	70	64

[a] Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur in Toluol durchgeführt. [b] Es wurden 5 Mol-% Katalysator verwendet; acac = Acetylacetonat, dba = Dibenzylidenacetat. [c] $\text{Pd}/\text{P} = 1/2$. [d] Ausbeute an isoliertem Produkt. [e] Nach Umsetzung zum Benzoyl-ester per HPLC an einer Chiracel-AD-Säule bestimmt. [f] Verbindung **3** wurde in 17 % Ausbeute hergestellt. [g] $(2\text{R},3\text{R})$ -Bis(diphenylphosphanyl)butan. [h] **3** bildete sich in 11 % Ausbeute. [i] $(+)\text{-Neomenthyl}$ diphenylphosphan. [j] $(\text{R})\text{-2}$ -(Diphenylphosphanyl)-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl.

Alle Reaktionen wurden mit 5 Mol-% des Palladiumkatalysators und einem chiralen Phosphanliganden ($\text{Pd}/\text{P} = 1/2$) durchgeführt. Mit den zweizähligen Phosphanliganden $(\text{R})\text{-BINAP}$ und $(\text{R},\text{R})\text{-CHIRAPHOS}$ (Nr. 1 und 2) ist die Reaktion sehr langsam und nicht regioselectiv.^[7, 8] Der von Hayashi et al. entwickelte $(\text{R})\text{-MOP}$ -Ligand^[9] weist eine beträchtliche chirale Induktion bei der Bildung von $(\text{R})\text{-2}$ auf (Nr. 5; $[\alpha]_{\text{D}}^{24} = -42.1$ ($c = 1.04$ in CHCl_3), 66 % *ee*, 88 % Ausbeute).^[10] Es besteht kein signifikanter Unterschied zwischen $(\text{R})\text{-MOP}$ und seinen Derivaten (BnO- , $i\text{PrO-}$ und $t\text{BuMe}_2\text{SiO-}(\text{R})\text{-MOP}$)^[9] bezüglich der chiralen Induktion und der Reaktivität gegenüber **1**. Die Ausbeute und die Reaktionsgeschwindigkeit konnte durch die Verwendung von $(\text{R})\text{-MOP}$ anstelle von Triphenylphosphan signifikant gesteigert werden.

Mit $(\text{R})\text{-MOP}$ als Ligand gelang es uns sogar, das 1,2-Acylierungsprodukt (67 % *ee*, 36 % Ausbeute)^[10, 11] von Cyclopentenon zu isolieren, das mit $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{PPh}_3$ als Katalysator nur zu einer komplexen Mischung aus verschiedenen Produkten reagiert.^[1] Die Reaktion ist zwar für acyclische α,β -ungesättigte Ketone weniger geeignet, aber es werden hohe Ausbeuten und gute Regioselectivitäten erreicht (Tabelle 2). Die absolute Konfiguration des mit dem $(\text{R})\text{-MOP}$ -

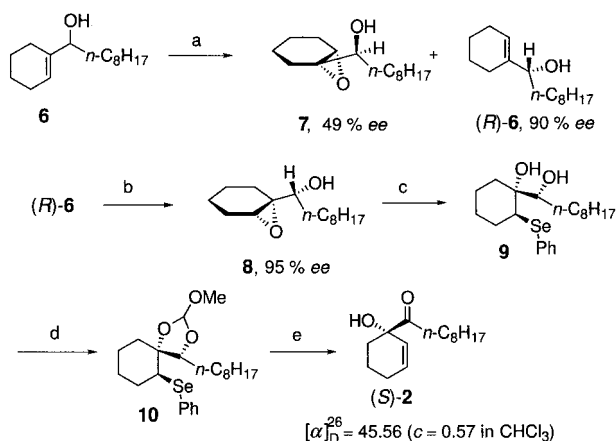
Tabelle 2. $\text{Pd}(\text{OAc})_2/(\text{R})\text{-MOP}$ -katalysierte Reaktionen von **1** mit α,β -ungesättigten Ketonen.

1 + α,β -ungesättigtes Keton	5 Mol-% $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 10 Mol-% $(\text{R})\text{-MOP}$	1,2-Addukt
Keton	Ausb. [%]	<i>ee</i> [%]
	36	67 ^[a]
	92	38 ^[a]
	91	17
	84	6

[a] Siehe Lit. [11].

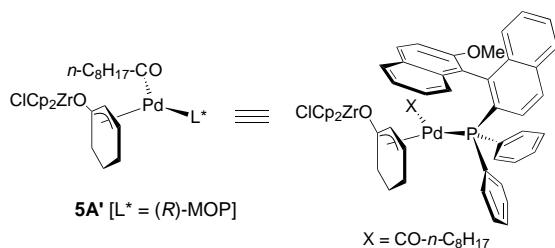
Liganden hergestellten $(\text{R})\text{-2}$ wurde durch den Vergleich des spezifischen Drehsinns (Vorzeichen von $[\alpha]_{\text{D}}$) mit dem des unabhängig hergestellten Enantiomers $(\text{S})\text{-2}$ bestätigt, das in sieben Schritten aus dem leicht zugänglichen Allylalkohol **6**^[12] wie folgt hergestellt worden war (Schema 3).^[10]

Durch asymmetrische Sharpless-Epoxidierung^[13] und kinetische Racematspaltung^[14] von **6** wurde die absolute Konfiguration eingestellt: Die kinetische Racematspaltung von **6** mit $(+)\text{-DIPT}$, $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ und $t\text{BuOOH}$ lieferte den optisch aktiven Allylalkohol $(\text{R})\text{-6}$ (90 % *ee*, 45 % Ausbeute)^[15] und den Epoxyalkohol **7**. Die nachfolgende Epoxidierung von $(\text{R})\text{-6}$ mit $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ und $t\text{BuOOH}$ in Gegenwart von $(-)\text{-DIPT}$ lieferte den Epoxyalkohol **8** (90 %, > 95 % *ee*).^[10, 16] Dieser



Schema 3. Alternative Synthese von (*S*)-2: a) *t*BuOOH, Ti(O*i*Pr)₄, (+)-DIPT; (*R*)-6: $[\alpha]_{\text{D}}^{23.0} = 6.6$ ($c = 0.50$ in CHCl_3), 45%, 90% *ee*; b) *t*BuOOH, Ti(O*i*Pr)₄, (–)-DIPT; 8: $[\alpha]_{\text{D}}^{26.0} = 26.1$ ($c = 1.38$ in CHCl_3), 90%, > 95% *ee*; c) $(\text{PhSe})_2/\text{NaBH}_4$ in EtOH; 9: $[\alpha]_{\text{D}}^{26.0} = 43.24$ ($c = 0.60$ in CHCl_3), 95%, Schmp. 91–92.5 °C; d) $\text{HC}(\text{OMe})_3/\text{PPTS}$ in DMF; 10: quantitativ; e) 1.) NaIO_4 in wäßrigem THF (53%), 2.) DIBAL-H in CH_2Cl_2 (78%), 3.) Swern-Oxidation (75%). DIBAL-H = Diisobutylaluminiumhydrid, DIPT = Diisopropyltartrat, PPTS = Pyridinium-*p*-toluolsulfonat.

wurde mit Natriumphenylselenid zum *vic*-Diol **9** umgesetzt.^[10, 17] Das als cyclisches Orthoformiat **10** geschützt wurde.^[10, 18] Oxidation von **10** mit Natriumperiodat bei 0 °C, Abspaltung der *vic*-Diol-Schutzgruppe (DIBAL-H) und Swern-Oxidation des sekundären Alkohols lieferte (*S*)-2 (> 95% *ee*, $[\alpha]_{\text{D}}^{26} = 45.5$ ($c = 0.57$ in CHCl_3)), das abgesehen vom Vorzeichen des Drehwertes in jeder Hinsicht mit dem Produkt (*R*)-2 der enantioselektiven Acylierung identisch war.^[19] Damit ist die *R*-Konfiguration des Produktes der enantioselektiven palladiumkatalysierten Reaktion von **1** in Gegenwart von (*R*)-MOP bestätigt. Basierend auf dem hypothetischen Acylpalladium- π -Allylkomplex **5A** und der Röntgenstrukturanalyse eines π -Allylpalladium-Komplexes mit (*R*)-MOP-Liganden^[8] vermuten wir, daß das Intermediat **5A'** ($\text{L}^* = (\text{R})\text{-MOP}$) für die chirale Induktion in den besprochenen Reaktionen verantwortlich ist (Schema 4). Die Richtung der chiralen Induktion unter den obigen Reaktionsbedingungen weist daher auf die reduktive Eliminierung des Palladiummetalls im Acylpalladium- π -Allylkomplex **5A'** mit $\text{L}^* = (\text{R})\text{-MOP}$ hin.



Schema 4. Der Acylpalladium- π -Allylkomplex **5A'** mit $\text{L}^* = (\text{R})\text{-MOP}$.

Wir haben hier die erste enantioselektive nucleophile Acylierung mit einem „unmaskierten“ Acylanion vorgestellt. Die beschriebene nucleophile Acylierung eines α,β -ungesättigten Ketons mit Acylzirconocenchlorid in Gegenwart des

chiralen einzähnigen Phosphanliganden (*R*)-MOP eröffnet neue Möglichkeiten, an die Carbonylgruppe α,β -ungesättigter Ketone direkt und enantioselektiv ein „unmaskiertes“ Acylanion zu addieren. Wegen ihrer Stabilität und leichten Zugänglichkeit sind die Acylzirconocenchloride als Reagentien für die Synthese interessanter als andere Übergangsmetall-Acylkomplexe.^[20]

Experimentelles

(*R*)-2: Bei Raumtemperatur wurde 1-Octen (0.32 mL, 2 mmol) zu einer Suspension von $[\text{Cp}_2\text{ZrHCl}]$ (258 mg, 1 mmol) in CH_2Cl_2 (8 mL) gegeben und die Mischung 0.5 h unter Argon gerührt. Das Argon wurde durch CO (1 atm) ersetzt und die Mischung weitere 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Einengen der Lösung im Vakuum bis zur Trockne lieferte **1** als blaßgelbes Pulver. Zu einer Lösung von **1** in Toluol (15 mL) gab man unter Eiskühlung Cyclohexanon (0.05 mL, 0.5 mmol), $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (5.5 mg, 0.025 mmol) und (*R*)-MOP (23 mg, 0.05 mmol) und rührte die Reaktionsmischung dann 20 min bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von gesättigter wäßriger NaHCO_3 -Lösung wurde die Mischung mit Diethylether extrahiert. Die vereinigten Etherphasen wurden mit NaCl -Lösung gewaschen, über MgSO_4 getrocknet und filtriert. Einengen des Filtrats im Vakuum und säulenchromatographische Reinigung des öligen Rückstands an Kieselgel (Hexan/Essigsäureethylester, 50/1 bis 30/1) lieferte reines (*R*)-2 (105 mg, 88% Ausbeute). Farbloses Öl; $[\alpha]_{\text{D}}^{24.0} = -42.1$ ($c = 1.04$ in CHCl_3); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 0.87$ (t, $J = 6.8$ Hz, 3H), 1.26–1.31 (m, 10H), 1.57–1.66 (m, 3H), 1.77–1.88 (m, 3H), 2.03–2.21 (m, 2H), 2.50 (dt, $J = 1.3$, 8.3 Hz, 2H), 4.03 (s, 1H), 5.47 (qd, $J = 1.3$, 9.9 Hz, 3H), 6.12–6.15 (m, 1H); $^{13}\text{C-NMR}$ (100.6 MHz, CDCl_3): $\delta = 14.1$, 18.1, 22.6, 24.0, 24.8, 29.1, 29.2, 29.3, 31.8, 33.3, 36.3, 76.0, 126.1, 133.6, 213.8; IR (Film): $\tilde{\nu} = 3467$, 2927, 1709 cm^{-1} ; EI-MS: m/z : 238 [M^+]; Elementaranalyse (%): ber. für $\text{C}_{15}\text{H}_{26}\text{O}_2$: C 75.58, H 10.99; gef.: C 75.28, H 10.92.

Eingegangen am 5. März 1999 [Z13111]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 2395–2398

Stichwörter: Acylierungen • Asymmetrische Katalyse • Palladium • P-Liganden • Zirkonium

- [1] Y. Hanzawa, N. Tabuchi, T. Taguchi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 8141.
- [2] Übersichtsartikel: a) P. Wipf, H. Jahn, *Tetrahedron* **1996**, 52, 12853; b) J. A. Labinger in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 8 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 667; c) J. Schwartz, J. A. Labinger, *Angew. Chem.* **1976**, 88, 402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, 15, 333; d) C. A. Bertelo, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 228.
- [3] a) S. Harada, T. Taguchi, N. Tabuchi, K. Narita, Y. Hanzawa, *Angew. Chem.* **1998**, 110, 1769; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, 37, 1696; b) Y. Hanzawa, N. Tabuchi, T. Taguchi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 6249. „Unmaskierte“ Acylanionen: „Acyl-Anionen und deren Derivate“: R. W. Saalfrank in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl)*, 4th ed., Bd. E-19d, **1993**, S. 567, zit. Lit.
- [4] In diesen palladiumkatalysierten Reaktionen war das Grundgerüst der α,β -ungesättigten Ketone für die Reaktion essentiell. β,γ -Ungesättigte sowie gesättigte Ketone waren unter den gleichen experimentellen Bedingungen gegenüber Acylzirconocenchlorid unreaktiv.
- [5] Die Reaktion von **1** mit einer stöchiometrischen Menge $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ohne Zugabe von Cyclohexanon lieferte ebenfalls **4** (15% Ausbeute).
- [6] Ein ähnlicher Elektronentransfer-Mechanismus wurde für die durch niedervalentes Nickel oder Palladium katalysierten Reaktionen von Alkenylzirconocenchlorid-Derivaten mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen beschrieben: a) J. Schwartz, M. Loots, H. Kosugi, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 1333; b) F. M. Dayrit, J. Schwartz, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 4466. Die Verwendung von $[\text{Ni}(\text{acac})_2]$ in unserer Reaktion lieferte ebenfalls **2** und **3** (14 bzw. 41% Ausbeute).

- [7] (R)-BINAP: (R)-2,2'-Bis(diphenylphosphanyl)-1,1'-binaphthyl: a) H. Takaya, K. Mashima, K. Koyano, M. Yagi, H. Kumobayashi, T. Taketomi, S. Akutagawa, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 629; (R,R)-CHIRAPHOS: (2R,3R)-Bis(diphenylphosphanyl)butan; Pd-CHIRAPHOS-Komplex: b) Y. Yamaguchi, T. Shima, T. Yamagishi, M. Hida, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 5049.
- [8] Ähnliches beobachteten auch Hayashi et al. bei der asymmetrischen Reduktion von Allylestern mit Ameisensäure und einem Katalysator aus Pd und einem chiralen Phosphan: T. Hayashi, H. Iwamura, M. Naito, Y. Matsumoto, Y. Uozumi, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 775.
- [9] (R)-MOP: (R)-2-(Diphenylphosphanyl)-2'-methoxy-1,1'-binaphthyl; a) T. Hayashi, *J. Synth. Org. Chem. Jpn* **1994**, *52*, 900; b) Y. Uozumi, T. Hayashi, *Pure. Appl. Chem.* **1992**, *64*, 1911; c) Y. Uozumi, N. Suzuki, A. Ogiwara, T. Hayashi, *Tetrahedron* **1994**, *50*, 4293; d) Y. Uozumi, A. Tanahashi, S.-Y. Lee, T. Hayashi, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 1945.
- [10] Die optische Reinheit wurde per HPLC an einer Chiracel-AD-Säule bestimmt. Alle isolierten neuen Verbindungen gaben passende spektroskopische Daten (IR, NMR, MS) und korrekte Elementaranalysen oder hochaufgelöste Massenspektren.
- [11] 1,2-Additionsprodukt ausgehend von Cyclopentenon: $[\alpha]_D^{25} = 36.32$ ($c = 1.02$ in CHCl_3); 1,2-Additionsprodukt ausgehend von Cycloheptenon: $[\alpha]_D^{25} = -35.65$ ($c = 0.92$ in CHCl_3). Die absoluten Konfigurationen wurden nicht bestimmt.
- [12] Der Alkohol **6** wurde in einer Shapiro-Reaktion mit dem *p*-Toluolsulfonylhydrazon von Cyclohexanon und *n*-Nonanal in 48% Ausbeute hergestellt. R. H. Shapiro, *Org. React. (N.Y.)* **1976**, *13*, 405; siehe auch: N. E. Schore, M. J. Knudsen *J. Org. Chem.* **1997**, *52*, 569.
- [13] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974.
- [14] V. S. Martin, S. S. Woodard, T. Katsuki, Y. Yamada, M. Ikeda, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 6237.
- [15] Eine Verbindung, die **6** sehr ähnelt, gibt unter den Bedingungen der kinetischen Racematspaltung nach Sharpless mit L-(+)-DIPT effizient den (R)-Alkohol.^[14] Die optische Reinheit von (R)-**6** wurde durch Mosher-Analyse bestimmt.
- [16] Obwohl die hoch diastereoselektive Epoxidierung von (R)-**6** auch ohne Zugabe des chiralen Tartrates möglich ist, gaben wir zur Erhöhung der optischen Reinheit des Epoxyalkohols **8** (–)-Tartrat zu, das den gleichen Chiralitätsinn wie (R)-**6** aufweist (matched-pair).
- [17] D. P. G. Hamon, R. A. Massy-Westropp, J. L. Newton, *Tetrahedron: Asymmetry* **1990**, *1*, 771.
- [18] Das Diol **9** muß für die Oxidation des Phenylselenids geschützt werden, da das Selenid sonst unter den Reaktionsbedingungen zum Epoxyalkohol **8** zerfällt.
- [19] Ausgehend vom Epoxyalkohol **7** (49% ee), der in der ersten kinetischen Racematspaltung von **6** mit (+)-Tartrat isoliert wurde, erhielt man durch Anwendung der gleichen Reaktionssequenz (R)-**2** (43% ee). Wir nehmen daher an, daß am quartären OH-substituierten Kohlenstoffatom von **9** während der weiteren Reaktionsschritte keine Epimerisierung stattfindet.
- [20] a) E. J. Corey, L. S. Hegedus, *J. Am. Chem. Soc.* **1969**, *91*, 4926; b) M. P. Cook, Jr., R. M. Parlman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 5225; c) L. S. Hegedus, R. J. Perry, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4955; d) J. Collin, J. L. Namy, F. Dallemer, H. B. Kagan, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 3118.

Ionisierung von Ozon/Chlorfluorkohlenwasserstoff-Gemischen in Atmosphären gasen: Bildung und Dissoziation von $[\text{CHX}_2\text{O}_3]^+$ -Komplexen (X = Cl, F)**

Fulvio Cacace, Giulia de Petris,* Federico Pepi, Marzio Rosi und Antonio Sgamellotti

Das Interesse an chemischen Wechselwirkungen zwischen Ozon und halogenierten Kohlenwasserstoffen sowie deren Auswirkungen auf den Abbau der Ozonschicht konzentrierte sich bislang fast ausschließlich auf neutrale Spezies. Mit dem Aufkommen von Massenspektrometern, die auf Raketen montiert werden konnten, hat man Kenntnis von einer umfangreichen Ionenchemie in der Atmosphäre erhalten, und es konnte gezeigt werden, daß die Lebensdauern einiger Schadstoffe durch ionische Reaktionen begrenzt sind.^[1] Dies hat zum Studium ionisierter halogener Kohlenwasserstoffe in Atmosphären gasen^[2–4] sowie der Ionenchemie des Ozons angeregt, die unter anderem zum Nachweis solch schwer zu bestimmender Kationen wie O_3H^+ führte,^[5] dessen Beitrag zur Chemie der höheren Atmosphäre schon seit langem postuliert worden war.^[6, 7] Bislang sind jedoch Ozon und halogenierte Kohlenwasserstoffe immer getrennt untersucht worden, und über die Ionenchemie von Gasen, die beide Spezies enthalten, ist bislang nichts bekannt – ganz im Unterschied zu dem beim Studium der entsprechenden homolytischen Reaktionen erfolgreich angewendeten Ansatz.

Hier berichten wir über die Ergebnisse einer ersten Untersuchung, die speziell die ionischen Reaktionen von Ozon und halogenierten Kohlenwasserstoffen in Atmosphären gasen (O_2 , N_2) berücksichtigt. Zwar wurden mehrere halogenierte Methane – darunter CHCl_2F , CHClF_2 , CHF_3 und CH_3F – untersucht, doch konzentrieren wir uns auf ein typisches Beispiel, die Ionisierung von verdünnten $\text{O}_2\text{CHCl}_2\text{F}/\text{O}_3$ -Gemischen. Das herausragende Charakteristikum der Experimente, die in der für die chemische Ionisierung (CI) dienenden Ionenquelle des Spektrometers durchgeführt wurden (siehe *Experimentelles*), ist die Addition von CHClF^+ an Ozon [Gl. (1)]. Dieses Ion entsteht durch dissoziativen Ladungstransfer von O_2^+ und O_3^+ auf den halogenierten Kohlenwasserstoff [Gl. (2)].

[*] Prof. Dr. G. de Petris, Prof. Dr. F. Cacace, Dr. F. Pepi

Dipartimento di Studi di Chimica e
Tecnologia delle Sostanze Biologicamente Attive
Università di Roma „La Sapienza“
P. Aldo Moro, I-00185 Rom (Italien)
Fax: (+39)06-49913602
E-mail: depetris@axrma.uniroma1.it

Prof. Dr. M. Rosi, Prof. Dr. A. Sgamellotti
Centro di Studi CNR, Calcolo Intensivo di Scienze Molecolari
Dipartimento di Chimica Università di Perugia
Via Elce di Sotto 8, I-06100 Perugia (Italien)

[**] Diese Arbeit wurde von der Università di Roma „La Sapienza“ und von der Università di Perugia sowie vom Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) gefördert.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.