

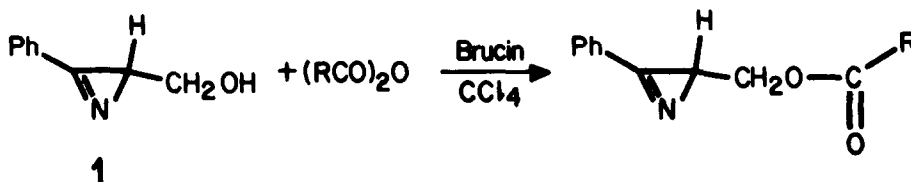
SYNTHESE OPTISCH AKTIVER 3-PHENYL-2H-AZIRINE

Werner Stegmann, Peter Uebelhart, Heinz Heimgartner\* und Hans Schmid  
 Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich, Rämistrasse 76  
 CH-8001 Zürich

Das Reaktionsverhalten von 2H-Azirinen, die wichtige Bausteine zur Synthese verschiedenster Heterocyclen darstellen, ist in den letzten Jahren eingehend untersucht worden (vgl. z.B. <sup>1-3</sup>). Bisher wurde in der Literatur jedoch noch kein optisch aktives 2H-Azirin beschrieben (vgl. <sup>4</sup>). Im Zusammenhang mit unseren Arbeiten über photochemische <sup>5</sup> und thermische <sup>6</sup> Reaktionen von 2H-Azirinen interessierte auch das Verhalten optisch aktiver 2H-Azirine und deren potentieller Einsatz zur Synthese optisch aktiver Heterocyclen.

Als einfacher Weg zur Herstellung chiraler, optisch aktiver 2H-Azirine stellte sich die Veresterung des racemischen 2-Hydroxy-3-phenyl-2H-azirins (1) in Gegenwart einer optisch aktiven Base heraus. Das 2H-Azirin 1 konnte via Addition von Iodazid an Zimtalkohol, gefolgt von photochemischer Stickstoffelimination in 47% Ausbeute erhalten werden (vgl. <sup>7</sup>). In Analogie zur enantioselektiven Veresterung von racemischen Alkoholen mit optisch inaktiven Säureanhydriden (vgl. dazu <sup>8</sup>) wurde das 2H-Azirin 1 in Tetrachlorkohlenstoff bei

Schema



R = CH <sub>3</sub>	: <u>2</u>	<u>7</u> (72%, [α] <sub>D</sub> <sup>22</sup> = +47,1°) <sup>9</sup>
R = C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	: <u>3</u>	<u>8</u> (78%, [α] <sub>D</sub> <sup>22</sup> = +56,7°)
R = C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	: <u>4</u>	<u>9</u> (79%, [α] <sub>D</sub> <sup>22</sup> = +59,8°)
R = i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	: <u>5</u>	<u>10</u> (66%, [α] <sub>D</sub> <sup>22</sup> = + 5,3°)
R = PhCH=CH	: <u>6</u>	<u>11</u> (41%, [α] <sub>D</sub> <sup>22</sup> = + 8,4°)

Raumtemperatur mit jeweils 0,5 Moläquivalenten der Anhydride 2 - 6 in Gegenwart von 0,25 Moläquivalenten Brucin umgesetzt. Nach üblicher Aufarbeitung erhielt man in guten Ausbeuten die optisch aktiven 3-Phenyl-2H-Azirine 7 - 11 mit den angegebenen Drehwerten (Schema). Die Konstitution dieser Verbindungen folgt aus den Elementaranalysen und den IR.-, <sup>1</sup>H-NMR.- und MS.-Daten.

Das Verhältnis der Enantiomeren wurde im Falle von 7 mittels <sup>1</sup>H-NMR.-Spektroskopie in Gegenwart eines optisch aktiven shift-Reagenzes bestimmt (vgl. <sup>10</sup>). Bei Verwendung von 0,4 Moläquivalent Eu(TFC)<sub>3</sub><sup>11</sup> in CDCl<sub>3</sub> lässt sich aus den Integralen der Methylgruppensingulette bei 3,17 bzw. 3,13 ppm ein Enantiomerenverhältnis von ca. 62:38 (+5) bestimmen. Das Verhältnis der Signale für das Proton an C(2) bei 5,85-5,70 bzw. 5,70-5,55 ppm und der diastereotopen Methylenprotonen bei 6,75-6,55 bzw. 6,55-6,35 ppm ist innerhalb der Fehlergrenze gleich. Für die 2H-Azirine 8 - 11 ist diese Methode zur Bestimmung der Enantioselektivität der Veresterungsreaktion wegen der vermehrten Zahl an Resonanzsignalen in den <sup>1</sup>H-NMR.-Spektren nicht mehr möglich.

Wir danken dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

#### Literatur und Fussnoten

- 1 F.W. Fowler, *Advances Heterocycl. Chemistry* 13, 45 (1971).
- 2 D.J. Anderson & A. Hassner, *Synthesis* 1975, 483; V. Nair & K.H. Kim, *Heterocycles* 7, 353 (1977).
- 3 A. Padwa, *Accounts Chem. Res.* 9, 371 (1976); P. Gilgen, H. Heimgartner, H. Schmid & H.-J. Hansen, *Heterocycles* 6, 143 (1977).
- 4 W.L.F. Armarego, 'Stereochemistry of Heterocyclic Compounds', Vol. 1, J. Wiley & Sons, New York 1977, S. 12.
- 5 U. Gerber, H. Heimgartner, H. Schmid & W. Heinzelmann, *Helv. Chim. Acta* 60, 687 (1977).
- 6 U. Widmer, H. Heimgartner & H. Schmid, *Helv. Chim. Acta* 61, 815 (1978).
- 7 A. Padwa, J.K. Rasmussen & A. Tremper, *J.C.S. Chem. Comm.* 1976, 10.
- 8 R. Wegler, *Annalen* 498, 62 (1932); 506, 77 (1933); *Ber.* 68, 1055 (1935).
- 9 Die Ausbeuten beziehen sich auf eingesetztes Anhydrid, die Drehwerte wurden bei 589 nm in Benzol gemessen.
- 10 C. Kotal in 'Nuclear Magnetic Resonance Shift Reagents' (Ed. R.E. Sievers), Academic Press, New York 1973, S. 87.
- 11 Eu(TFC)<sub>3</sub> = Tris-[3-trifluormethylhydroxymethylen)-d-camphorato]-europium (III); vgl. 10.

(Received in Germany 22 May 1978; received in UK for publication 23 June 1978)