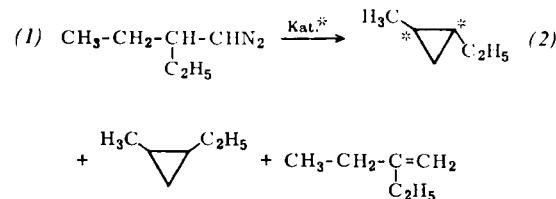


Asymmetrische Induktion bei intramolekularen carboiden Reaktionen

Von W. Kirmse und H. Arold^[*]

Alkylcarbenoide, Zwischenstufen der α -Eliminierung an Halogenalkanen^[1] und der katalytischen Zersetzung von Diazoalkanen^[2], geben die gleichen intramolekularen Einschiebungsprodukte wie „freie“ Alkylcarbene. Die Carbenoide zeigen jedoch höhere Selektivität zugunsten sekundärer und tertiärer C–H-Bindungen^[1, 2] und höhere Isopeneffekte^[3]. Eine mögliche Erklärung für das Verhalten der Carbenoide ist die Beteiligung von Metallsalzen am produktbestimmenden Reaktionsschritt. Diese Vorstellung können wir nun durch den Nachweis einer asymmetrischen Induktion bei Verwendung optisch aktiver Katalysatoren bestätigen.



Die Zersetzung von 2-Äthyl-1-diazobutan (1)^[4] durch Silbersalze optisch aktiver Säuren ergab optisch aktives *trans*-1-Äthyl-2-methyl-cyclopropan (2) (Ausb. 20–30%) (siehe Tabelle 1).

Tabelle 1. Katalytische Zersetzung von 2-Äthyl-1-diazobutan (1) durch Silbersalze in *n*-Pentan bei 20 °C zu *trans*-1-Äthyl-2-methylcyclopropan (2).

Katalysator: Silbersalz von	(2), $[\alpha]_{365}^{20}$
(S)-(+)Alanin	+ 0,093
(R)(-)Alanin	- 0,107
(S)-(+)Campher-10-sulfonsäure	+ 0,106
(S)-(+)Ketopinsäure	+ 0,271
(R)-(+)o,o'-Dinitro-o,o'-diphenäsäure	+ 0,049

Dem (–)-*trans*-1,2-Dimethylcyclopropan, $[\alpha]_{365}^0 = -125$ °C, kommt aufgrund seiner Synthese aus (S)-(–)-2-Methylbutanol^[6] die (1 *R*:2 *R*)-Konfiguration zu. (–)-*trans*-1-Äthyl-2-methyl-cyclopropan dürfte die gleiche Konfiguration und einen ähnlichen Drehwert haben. Die katalytische Zersetzung von 2-Methyl-1-diazobutan^[7] mit Silber-(+)-ketopinat (= Silber-(+)-7,7-dimethyl-2-oxo-1-norbornancarboxylat) lieferte *trans*-1,2-Dimethylcyclopropan mit $[\alpha]_{365}^0 = +0,27$ °C, in guter Übereinstimmung mit dem Wert für *trans*-1-Äthyl-2-methyl-cyclopropan in Tabelle 1. Die optische Ausbeute beträgt in diesem (bisher günstigsten) Fall 0,22%.

Tabelle 2. Thermolyse von 2-Äthyl-1-diazobutan (1) zu *trans*-1-Äthyl-2-methylcyclopropan (2).

Lösungsmittel	Temp. (°C)	(2), $[\alpha]_{365}^{20}$
(S)-(–)- α -Phenyläthylamin	170	± 0,002
(S)-(–)- α -Phenyläthylamin + AgNO ₃	80	+ 0,039
(R)-(+)– α -Phenyläthylamin + AgNO ₃	80	- 0,057
(S)-(–)-2-Methylbutanol	120	± 0,002
(S)-(–)-Milchsäure-äthylester	145	- 0,040
(R)-(+)–Weinsäure-dibutylester	170	+ 0,082

Die Thermolyse von 2-Äthyl-1-diazobutan (1) in (–)- α -Phenyläthylamin oder (–)-2-Methylbutanol führt zu inaktiven Cyclopropanderivaten (keine asymmetrische Induktion durch optisch aktive Lösungsmittel). Setzt man jedoch dem α -Phenyläthylamin Silberionen zu, so ist wieder eine asymmetrische Induktion zu beobachten (Tabelle 2).

Auch schwache Protonendonatoren (Alkohole mit acidifizierenden Substituenten) rufen das Bild einer carboiden Reaktion hervor^[2]. Vermutlich kann das Proton die Rolle eines Metallions bei der carboiden Katalyse übernehmen.

Dementsprechend erhielten wir bei der Thermolyse von 2-Äthyl-1-diazobutan in *S*-(–)-Milchsäure-äthylester und *R*-(+)-Weinsäure-dibutylester optisch aktives *trans*-1-Äthyl-2-methyl-cyclopropan (Tabelle 2). Carbonium-Ionen $\text{R}'\text{CH}_2^+$ können bei diesen Umsetzungen nicht auftreten. Das katalysierende Proton muß eine Beziehung zum Carben-Kohlenstoff wie auch zum asymmetrischen Alkoholat unterhalten.

Wegen der geringen optischen Ausbeute sind unsere Umsetzungen als asymmetrische Synthese von Cyclopropanderivaten wenig geeignet. Sie zeigen jedoch eindeutig die Beteiligung des Katalysators am produktbestimmenden Schritt intramolekularer carboider Reaktionen^[8].

Eingegangen am 22. April 1968 [Z 779]

[*] Prof. Dr. W. Kirmse und Dipl.-Chem. H. Arold
Institut für Organische Chemie der Universität
355 Marburg, Bahnhofstr. 7

[1] W. Kirmse u. G. Wächtershäuser, Tetrahedron 22, 73 (1966).

[2] W. Kirmse u. K. Horn, Chem. Ber. 100, 2698 (1967).

[3] W. Kirmse, H. D. v. Scholz u. H. Arold, Liebigs Ann. Chem. 711, 22 (1968).

[4] Dargestellt aus dem Lithiumsalz des 2-Äthylbutanaltosylhydrazons, $\text{Fp} = 104$ °C, durch trockene Pyrolyse im Vakuum bei 80–120 °C [5].

[5] G. M. Kaufman, J. A. Smith, G. G. van der Strouw u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 87, 935 (1965).

[6] W. v. E. Doering u. W. Kirmse, Tetrahedron 11, 272 (1960).

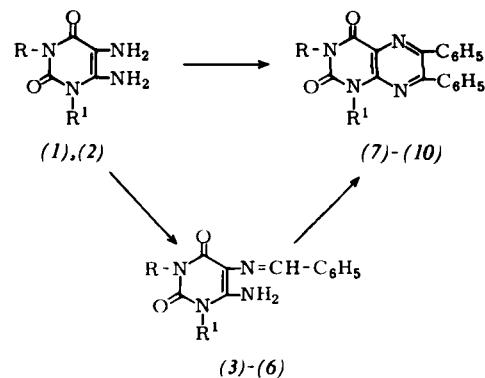
[7] Wegen seiner schlechten Zugänglichkeit und der schwierigen Trennung der Reaktionsprodukte eignet sich 2-Methyl-1-diazobutan nicht für Reihenversuche; vgl. W. Kirmse u. G. Wächtershäuser, Tetrahedron 22, 63 (1966).

[8] Über ähnliche Resultate bei carboider Addition von Diazoessigsäureester an Styrol vgl. H. Nozaki, S. Moriuti, H. Takaya u. R. Noyori, Tetrahedron Letters 1966, 5239.

Eine neue Pteridinsynthese^[**]

Von W. Pfeiderer und H.-U. Blank^[*]

Traube^[1] berichtete, daß bei der Einwirkung von 2 mol Benzaldehyd auf 4,5-Diaminopyrimidine 7-Benzyl-8-phenyl-purine erhalten werden. Sein 7-Benzyl-8-phenyltheophyllin war jedoch mit der von uns durch Cyclisierung von 4-Benzylamino-5-benzylidenamino-1,3-dimethyluracil^[2] oder durch Benzylierung von 8-Phenyltheophyllin dargestellten Substanz nicht identisch. Wir fanden, daß bei der Umsetzung von 4,5-Diaminopyrimidinen (1) und (2) mit 2 mol Benzaldehyd oder der leicht zugänglichen 4-Amino-5-benzylidenamino-



Ausg.-stoff	Zeit (Std.)	Pro- dukt	R	R'	Ausb. (%)	Fp (°C)	Lit.-Fp (°C)
(1)	3	(7)	CH ₃	CH ₃	33	227–232	231–232 [3]
(2)	4	(8)	H	CH ₃	60	270–272	278–280 [4]
(3)	3	(7)	CH ₃	CH ₃	47	230–232	231–232 [3]
(4)	3	(8)	H	CH ₃	65	276	278–280 [4]
(5)	4	(9)	CH ₃	H	62	304–305	307 [5]
(6)	5	(10)	H	H	51	316–323	315–322 [6]