

in 300 ml Pentan 30 min mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanovia L-450 W) und leitet dabei einen schwachen Acetylenstrom durch die Reaktionslösung. Die so entstehende dunkelrotbraune Suspension wird eingengt und der ölige Rückstand in Benzol an Kieselgel chromatographiert. Die erste (rote) Zone enthält (1) und geringe Anteile eines noch unbekannten Nebenprodukts, die zweite (orange) Zone den Komplex (2). Umkristallisation aus Pentan bei -79°C ergibt analysenreine, kirschrote Kristalle. Ausbeute: 0.077 g (9%) (2a), Fp = 65°C ; 0.056 g (5%) (2b), Fp = 74°C .

Eingegangen am 28. Juni, in veränderter Form am 12. Oktober 1976 [Z 539]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 12082-25-6 / (1b): 12082-27-8 /
(2a): 60410-65-3 / (2b): 60410-66-4 / $\text{HC}\equiv\text{CH}$: 74-86-2 /
 ^{13}C : 14762-74-4.

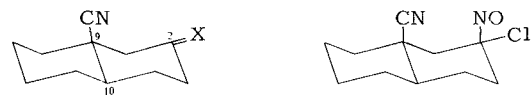
- [1] E. Koerner von Gustorf u. F. W. Grevels, Fortschr. Chem. Forsch. 13, 366 (1969); M. Wrighton, Chem. Rev. 74, 401 (1974).
- [2] a) K. W. Barnett u. D. W. Slocum, J. Organomet. Chem. 44, 1 (1972); b) H. G. Alt, unveröffentlicht.
- [3] Ein Beweis für diese Annahme gelang inzwischen am analogen 2-Butin-Komplex: J. L. Davidson, M. Green, J. Z. Nyathy, C. Scott, F. G. A. Stone, A. J. Welch u. P. Woodward, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1976, 714.
- [4] J. W. McDonald, J. L. Corbin u. W. E. Newton, J. Am. Chem. Soc. 97, 1970 (1975).
- [5] M. Herberhold, H. Alt u. C. G. Kreiter, J. Organomet. Chem. 42, 413 (1972); J. A. Segal u. B. F. G. Johnson, J. Chem. Soc. Dalton 1975, 1990.

Partielle asymmetrische Diels-Alder-Reaktion mit einer α -Chlornitrosoverbindung

Von Helmut Nitsch und Günter Kresze^[*]

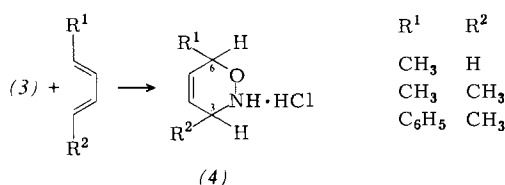
Bei nicht katalysierten Diels-Alder-Reaktionen offenkettiger oder cyclischer Diene mit Acryl-, Fumar- oder Glyoxylsäureestern optisch aktiver Alkohole sind die optischen Ausbeuten im allgemeinen niedrig ($\leq 13\%$). Wir berichten hier über ein Heterodienophil, dessen Cycloadditionen mit 1,3-Dienen stereoselektiver sind.

Das Oxim (2) (Fp = 140°C) des 2-Oxo-*trans*-dekalin-9-carbonitrils (1)^[1] gibt mit *tert*-Butylhypochlorit ein 2-Chlor-2-nitroso-dekalin-9-carbonitril (3) (Fp = 69°C ; Ausbeute 60%), in dem die NO-Gruppe die axiale Lage einnimmt^[2].



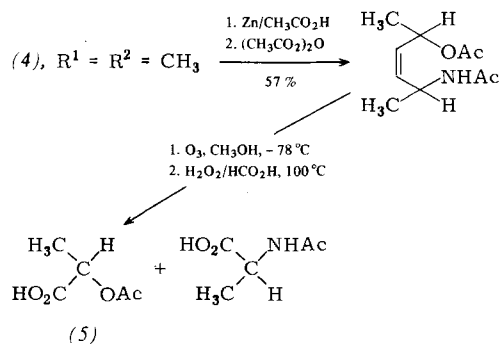
(1), X = O
(2), X = NOH

Diese Verbindung reagiert langsam, aber mit sehr guten Ausbeuten mit überschüssigen 1- oder 1,4-substituierten 1,3-Dienen in Methanol unter Abspaltung des Dekalin-Systems zu den Addukten (4).



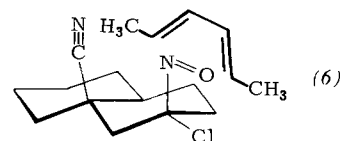
[*] Dr. H. Nitsch und Prof. Dr. G. Kresze
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität
Arcisstraße 21, D-8000 München 2

(1) kann über sein Menthoxy-carbonylhydrazon in die Antipoden gespalten werden^[3]; (+)-(1), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = +82.5^{\circ}$ (Ethanol, $c = 0.831$) hat nach dem Vorzeichen seines Cotton-Effektes ($\Delta\epsilon = +1.45$ bei 290.5 nm) 9R,10S-Konfiguration. Aus (+)-(1) gewonnenes (-)-(2S,9R,10S)-(3), $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -125^{\circ}$ (Ethanol, $c = 0.480$) reagiert (20°C , 7 d) mit *trans,trans*-2,4-Hexadien mit 83% Ausbeute zu optisch aktivem (4), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, dessen freie Base, Kp = $32^{\circ}\text{C}/1.5\text{ Torr}$, $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -25.9^{\circ}$ (CH_2Cl_2 , $c = 0.71$) zeigt.



Beim Abbau von (4), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$, auf dem im Formelschema gezeigten Weg entsteht ein Säuregemisch, aus dem sich durch Chromatographie an Kieselgel *O*-Acetylmilchsäure (5) abtrennen läßt, deren Methylester nach Destillation (Kp = $51^{\circ}\text{C}/27\text{ Torr}$) $[\alpha]_{\text{D}}^{25} = -23.1^{\circ}$ (Acetonitril, $c = 0.735$) besitzt. Dies entspricht einer optischen Reinheit von 39% und der *S*-Konfiguration an C-6 in (4).

Für den Übergangszustand aus (3) und dem Dien kommen wegen der Sperrigkeit und Starrheit von (3) nur wenige Modelle in Frage. Der gefundenen Bevorzugung der 3R,6S-Konfiguration in (4) entspricht am besten der Vorschlag (6). Die



angenommene Bevorzugung der Lage der NO-Gruppe relativ zum Dekalingerüst wird – zumindest für den kristallinen Zustand – durch die Röntgen-Strukturanalyse^[2] bestätigt.

Die optische Ausbeute der hier beschriebenen Reaktion kann durch Strukturvariation im Dienophil sicher noch verbessert werden. Diese Art der Diels-Alder-Reaktion sollte dann allgemein zur Synthese von optisch aktiven, hydrierten 1,2-Oxazinen und der vielfältigen Folgeprodukte dieser Verbindungen dienen können.

Eingegangen am 26. August 1976 [Z 545]

CAS-Registry-Nummern:

(±)-(1): 2826-99-5 / (+)-(1): 60426-95-1 / (±)-(2): 60410-91-5 /
(±)-(3): 60410-92-6 / (-)-(2S,9R,10S)-(3): 60426-96-2
(-)-(3R,6S)-(4), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{CH}_3$: 60410-90-4 /
Methylester von (-)-(5): 60426-97-3 / *tert*-Butylhypochlorit: 507-40-4 /
trans,trans-2,4-Hexadien, 5194-51-4.

- [1] M. Lasperas, A. Casadevall u. E. Casadevall, Bull. Soc. Chim. Fr. 1970, 2580.
- [2] Ergebnis einer Röntgen-Strukturanalyse von A. Gieren u. H.-J. Siebels, Angew. Chem. 88, 802 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, Nr. 12 (1976).
- [3] Spaltungsreagens: R. B. Woodward, T. H. Kohmann u. C. C. Harris, J. Am. Chem. Soc. 63, 120 (1941).