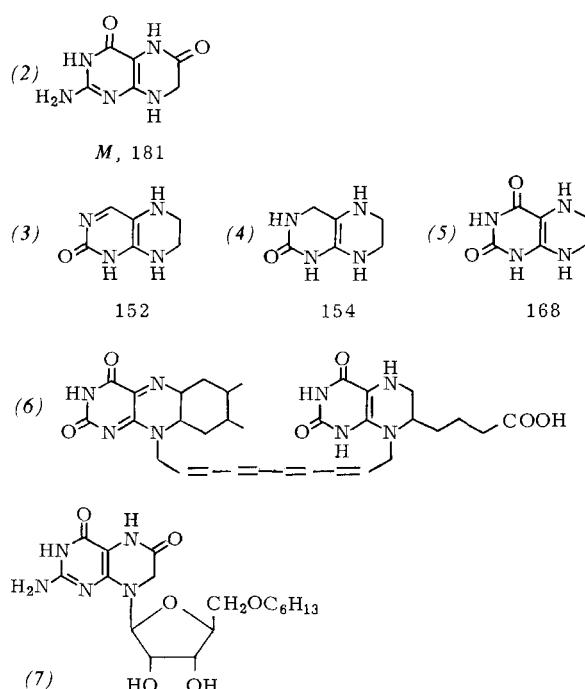


Tabelle 1. Ergebnisse der Thermolyseversuche. Das Ausgangsmaterial wurde im Ölbad geschmolzen (180°C, 6 h; Probe 3 unter N₂). Die Verbindungen (1), (6) und (7) wurden durch Gelfiltration (Sephadex G-15) isoliert.

Probe	Ausgangs-material (1:1:1)	Aufarbeitung	Massenspektren (70 eV, 200°C)	Isolierte Verbindung (Mol.-Gew. osmometrisch)
1	Lys Asp Gly	Schmelze in Wasser aufnehmen, Lösung filtrieren, Filtrat dialysieren, Schlauchinhalt einengen und gefriertrocknen. Rohprodukt in wenig Wasser aufnehmen, über Cellulose säulenchromatographieren, Eluat einengen, gefriertrocknen und im Vakuum bei 60 °C über P ₂ O ₅ trocknen	[a] m/e = 28 (2%), 256 (4), 242 (15), 241 (70), 227 (5), 199 (10), 171 (52), 170 (23), 156 (32), 147 (18), 146 (18), 145 (15), 144 (14), 143 (14), 142 (23), 129 (24), 126 (18), 122 (72), 117 (23), 99 (15), 85 (8), 82 (8), 74 (8), 60 (66), 45 (52), 44 (100), 43 (100)	(1) 276
2	Lys Asp Gly	Schmelze in Wasser aufnehmen, Lösung filtrieren, Rückstand mit 6 N NaOH 5 h hydrolysieren; Hydrolysat durch Säulenchromatographie an Cellulose reinigen, Eluat einengen, gefriertrocknen und im Vakuum bei 60 °C über P ₂ O ₅ trocknen	[b] m/e = 181 (10%), 180 (16), 179 (15), 152 (43), 138 (22), 96 (45), 69 (27), 55 (42) [c] m/e = 168 (24%), 167 (30), 154 (20), 153 (23), 152 (42), 151 (23), 124 (13), 123 (14), 96 (45), 69 (28), 44 (100), 28 (50), 27 (37)	(6) 634 (?)
3	Lys Ala Gly	Aufarbeitung wie bei Probe 1	[d] m/e = 181 (8%), 152 (26), 138 (15), 96 (42), 69 (30), 55 (47)	(7)

[a] Nur auszugsweise wiedergegeben. [b] Isolierte Zerfallsreihe von Dihydroxanthopterin (2) (oder Dihydroisoxanthopterin). [c] Isolierte Zerfallsreihe der partiell hydrierten Oxo-pteridine (3)-(5) (vgl. [2]). [d] Isolierte Zerfallsreihe von Dihydroxanthopterin (2) (oder Dihydroisoxanthopterin); vgl. Probe 2.

eine Sephadex-G15-Säule mit destilliertem Wasser. Bei 280 nm traten im wesentlichen zwei Peaks auf; der zweite Peak bestand aus Stoffen, die vergleichbare Elutionsvolumina und Fluoreszenzfarben wie unter gleichen Bedingungen untersuchtes Xanthopterin, Isoxanthopterin und Lumazin ergaben.



Die UV-Spektren der Eluate wurden mit denen von authentischen Proben verglichen und zeigten übereinstimmende Absorptionsbanden. Die eingegangenen Eluate wurden im Vakuum bei 60 °C über P₂O₅ getrocknet und elementaranalysiert. Aus den Proben 1, 2 und 3 konnten die Verbindungen (1), (6) und (7) isoliert werden.

Präparativ lassen sich viele Pteridinderivate nach der klassischen Methode von *Isay*^[4] durch Schmelzkondensation aus 4,5-Diaminopyrimidinen und Dicarbonylverbindungen herstellen. Unter präbiotischen Bedingungen könnte sich das Pteridingerüst aus Aminosäuren und den aus NH₃, CO₂ und H₂O erhältlichen Verbindungen Allophansäure, Guanidinoameisensäure, Biuret und Guanidinoformamidin bilden.

Wegen der besonderen Reaktivität der Aminosäuren vermuten wir, daß die oben beschriebenen Gemische („Pteridin-Proteinoide“ und „Flavo-Proteinoide“) eine zentrale Bedeutung in der Lebensentstehung haben. Im Gegensatz zu thermisch unbehandelten Aminosäuregemischen sind sie als Nährböden für Mikroorganismen besonders effektiv.

Eingegangen am 1. Dezember 1978,
in geänderter Fassung am 25. April 1979 [Z 230]

- [1] a) *S. W. Fox*, *Science* **132**, 200 (1960); *S. W. Fox, K. Harada*, *ibid.* **133**, 1923 (1961); b) *K. Heyns, K. Pavel*, *Z. Naturforsch. B* **12**, 97, 109 (1957).
- [2] *T. Goto, A. Tatamatsu, S. Matsuura*, *J. Org. Chem.* **30**, 1844 (1965).
- [3] *J. Clark, F. S. Yates*, *Org. Mass Spectrom.* **5**, 1419 (1971); *P. Brown, C. L. Hornbeck, J. R. Cronin*, *ibid.* **6**, 1383 (1972); *R. Tümler, K. Steinfelder, E. C. Owen, D. W. West*, *ibid.* **5**, 41 (1971).
- [4] *O. Isay*, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **39**, 250 (1906).

Asymmetrische Epoxidierung einfacher Olefine mit einem optisch aktiven Molybdän(vi)-peroxokomplex^[**]

Von *Henri B. Kagan, Hubert Mimoun, Christoph Mark und Volker Schurig*^[*]

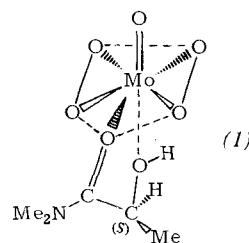
Die Bedeutung der chiralen Epoxide in Biochemie und synthetischer Chemie erfordert einfache Methoden des Zugangs zu dieser Verbindungsklasse. Die abiotische asymmetrische Epoxidierung prochiraler Olefine wurde bisher mit optisch aktiven Persäuren (optische Ausbeuten 0.6–7.5%^[1a]), mit achiralen Hydroperoxyden in Gegenwart optisch aktiver Metallkomplexbalzatoren (5–44%^[1b]) und mit H₂O₂ durch Phasentransferkatalyse mit quaternierten Alkaloiden (25%^[1c]) durchgeführt. Diese Reaktionen gelingen nur mit aktivierten CC-Doppelbindungen (Styrole, Allylalkohole, konjugierte Ketone, Chinone). Wir beschreiben hier eine

[*] Prof. Dr. H. B. Kagan
Laboratoire de Synthèse Asymétrique, LA CNRS 040255-02
Université de Paris Sud
F-91405 Orsay Cedex (Frankreich)
Dr. H. Mimoun
Laboratoire d'Oxydation, Institut Français du Pétrole 4,
avenue du Bois Préau
F-92502 Rueil-Malmaison (Frankreich)
Prof. Dr. V. Schurig, Dipl.-Chem. C. Mark
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen 1

[**] Teil der geplanten Dissertation von C. Mark. Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique, der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. C. M. dankt der Carl-Duisberg-Stiftung für ein Auslandsstipendium.

neue Methode zur asymmetrischen Epoxidierung einfacher nicht funktionalisierter Olefine durch einen optisch aktiven Metallperoxokomplex.

Molybdän(vi)-oxodiperoxokomplexe $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}$ [L = Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA), Pyridin] epoxidieren Olefine stöchiometrisch und diastereospezifisch^[2]. Wir haben einen stabilen optisch aktiven Komplex (1) dargestellt^[3], der den zweizähnigen chiralen Liganden (*S*)-*N,N*-Dimethylmilchsäureamid (= L) enthält. Nach der Röntgen-Strukturanalyse^[4] kommt der Verbindung mit siebenfach koordiniertem Molybdän die pentagonal-bipyramidalen Geometrie (1) zu.



Einfache prochirale Olefine wie Propen oder *trans*-2-Buten werden durch (1) bei 20 °C/1 bar in Nitrobenzol stöchiometrisch zu optisch aktiven Oxiranen epoxidiert (Tabelle 1). Die chemische Ausbeute (70%), das absolute Enantiomerenverhältnis (bis zu 34% ee) sowie die Konfiguration des vorherrschenden Oxiran-Enantiomers (in allen Fällen *R*) wurden durch Komplexierungsgaschromatographie an Nickel(II)-bis-(3-heptafluorbutyryl)-1*R*-campherat^[5] bestimmt. Diese Methodik ermöglicht auch die kontinuierliche kinetische Verfolgung der asymmetrischen Synthese.

Während bei Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturerniedrigung eine starke Zunahme der Enantiomerenausbeute [Oxiran (11)] beobachtet wird, führt

Die Geschwindigkeit der Epoxidierung von Olefinen mit (1) nimmt um zwei Größenordnungen in der Reihe Ethen (48 h) < 1-Buten < *trans*-2-Buten < 2-Methyl-2-butens (15 min) zu. In der gleichen Reihenfolge steigt die π -Komplexierungsstärke dieser Olefine mit $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{(HMPA)}$ ^[6]. Wahrscheinlich beruht die beobachtete asymmetrische Induktion auf der enantiofacialen Diskriminierung prochiraler Olefine durch optisch aktives (1).

Eingegangen am 7. Februar 1979,
in geänderter Fassung am 12. April 1979 [Z 229]

[1] a) R. C. Ewins, H. B. Henbest, M. A. McKervey, Chem. Commun. 1967, 1085; F. Montanari, I. Moretti, G. Torre, ibid. 1969, 135; b) S. Yamada, T. Mashiko, S. Terashima, J. Am. Chem. Soc. 99, 1988 (1977); R. C. Michaelson, R. E. Palmer, K. B. Sharpless, ibid. 99, 1990 (1977); c) R. Helder, J. C. Hummelen, R. W. P. M. Laane, J. S. Wiering, H. Wynberg, Tetrahedron Lett. 1976, 1831.

[2] H. Mimoun, I. Serey de Roch, L. Sajus, Bull. Soc. Chim. Fr. 1969, 1481; Tetrahedron 26, 37 (1970).

[3] Synthese nach [2]. Fp = 149 °C (Zers.); IR: v(O—O) = 865, v(Mo⁺O) sym = 540, asym = 585 cm⁻¹; ¹H-NMR: δ(CH₃) = 1.25, 1.32; 2.96, 3.08.

[4] W. Winter, C. Mark, V. Schurig, noch unveröffentlicht.

[5] V. Schurig, B. Koppenhöfer, W. Bürkle, Angew. Chem. 90, 993 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 937 (1978).

[6] H. Arakawa, Y. Moro-oka, A. Ozaki, Bull. Chem. Soc. Jpn. 47, 2958 (1974).

Polycyclische Azoalkane durch dipolare Cycloaddition von 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion an gespannte bicyclische Olefine^[**]

Von Waldemar Adam, Ottorino De Lucchi und Ihsan Erden^[*]

Wir beschreiben eine bequeme Synthese des tricyclischen Azoalkans (4), das als Vorläufer des entsprechenden Diradikals – einer potentiellen Zwischenstufe der Di- π -methan-Umlagerung^[11] von Benzonorbornadien (2) – interessiert.

Tabelle 1. Asymmetrische Epoxidierung prochiraler Olefine (2)–(6) durch Molybdän(vi)-oxodiperoxo-(*S*)-*N,N*-dimethyl-milchsäureamid (1) zu den Oxiranen (7)–(11). 30 mg (≈ 0.1 mmol) (1) werden bei 20 °C/1 bar in 3 ml Nitrobenzol suspendiert. Nach Zugabe von 1 mmol Olefin wird die Mischung homogen.

Olefin	Oxiran	Enantiomeren-überschuß [%] (± 1%)	Konfiguration [a]		
Propen	(2)	Methyloxiran	(7)	28.8	<i>R</i>
1-Buten	(3)	Ethyloxiran	(8)	31.1	<i>R</i>
3-Methyl-1-butene	(4)	Isopropylloxiran	(9)	15.5	<i>R</i>
<i>trans</i> -2-Buten	(5)	<i>trans</i> -Dimethyloxiran	(10)	34.8	2 <i>R</i> , 3 <i>R</i>
2-Methyl-2-butene	(6)	Trimethyloxiran	(11)	5.1	<i>R</i>
				30.2 (–5 °C)	

[a] Konfiguration des vorherrschenden Enantiomers. Bei der Komplexierungsgaschromatographie an Nickel(II)-bis(3-heptafluorbutyryl)-1*R*-campherat wird bei allen Oxiranen zuerst der größere Peak eluiert. Zuordnung der Konfiguration für (7) und (10) durch unabhängige Synthese, für (8), (9) und (11) nach einer empirischen Quadrantenregel [5].

die zunehmende sterische Hinderung der Alkylgruppe [Olefin (4)] überraschenderweise zu einer Abnahme der asymmetrischen Induktion. Die während der Reaktion kontinuierlich kontrollierte Enantiomerenzusammensetzung der Oxirane (2)–(5) blieb innerhalb der Meßgenauigkeit (1%) konstant. Dies zeigt, daß die Olefinepoxidierung asymmetrisch induziert ist und keine Enantiomerenanreicherung des gebildeten Epoxids durch kinetische Racematspaltung erfolgt. Kontrolluntersuchungen zeigten außerdem, daß der langsame Abbau der racemischen Epoxide (2)–(5) durch den Komplex (1) ohne Enantiomerenanreicherung abläuft. Die konsekutive Oxidation der gebildeten Epoxide durch (1) wird durch einen Überschuß an Olefin^[2] unterdrückt.

Das hochreaktive 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (1) geht Cycloadditionen mit gespannten polycyclischen Olefinen ein^[22]. Wir setzten (1) mit dem bicyclischen Benzonorbornadien (2) um; das Cycloaddukt (3) ließ sich zu (4) reduzieren

[*] Prof. Dr. W. Adam (NIH Career Awardee 1975–1980), Dr. O. De Lucchi, Dr. I. Erden
Department of Chemistry, University of Puerto Rico
Río Piedras, Puerto Rico 00931 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society (11022-AC-1), der National Science Foundation (CHE-78-12621) und den National Institutes of Health (GM 21119-03, GM 00141-04, RR-8102-06) unterstützt. Wir danken Herrn P. Hernández, Mitarbeiter beim NIH geförderten SUBE-Programm, für technische Hilfe.