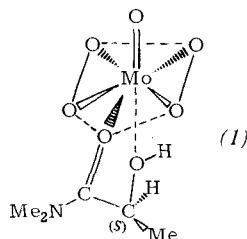


neue Methode zur asymmetrischen Epoxidierung einfacher *nicht funktionalisierter* Olefine durch einen optisch aktiven Metallperoxokomplex.

Molybdän(vi)-oxodiperoxokomplexe  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2\text{L}$  [ $\text{L}$  = Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA), Pyridin] epoxidieren Olefine stöchiometrisch und diastereospezifisch<sup>[2]</sup>. Wir haben einen stabilen optisch aktiven Komplex (1) dargestellt<sup>[3]</sup>, der den zweizähligen chiralen Liganden (*S*)-*N,N*-Dimethylmilchsäureamid (= *L*) enthält. Nach der Röntgen-Strukturanalyse<sup>[4]</sup> kommt der Verbindung mit siebenfach koordiniertem Molybdän die pentagonal-bipyramidale 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<sup>[5]</sup> bestimmt. Diese Methodik ermöglicht auch die kontinuierliche kinetische Verfolgung der asymmetrischen Synthese.

Während bei Herabsetzung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Temperaturniedrigung 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-buten (15 min) zu. In der gleichen Reihenfolge steigt die  $\pi$ -Komplexierungsstärke dieser Olefine mit  $\text{MoO}(\text{O}_2)_2(\text{HMPA})$ <sup>[6]</sup>. 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. Palermo, 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].  $\text{Fp} = 149^\circ\text{C}$  (Zers.): IR:  $\nu(\text{O}-\text{O}) = 865, \nu \left( \text{Mo} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix} \right) \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \diagup \diagdown \end{smallmatrix}$  sym = 540, asym = 585  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta(\text{CH}_3) = 1.25, 1.32; 2.96, 3.08$ .  
[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<sup>[\*\*]</sup>

Von Waldemar Adam, Ottorino De Lucchi und Ihsan Erden<sup>[\*]</sup>

Wir beschreiben eine bequeme Synthese des tricyclischen Azoalkans (4), das als Vorläufer des entsprechenden Diradikals – einer potentiellen Zwischenstufe der Di- $\pi$ -methan-Umlagerung<sup>[1]</sup> von Benzonorbornadien (2) – interessiert.

Tabelle 1. Asymmetrische Epoxidierung prochiraler Olefine (2)–(6) durch Molybdän(vi)-oxodiperoxo-(*S*)-*N,N*-dimethylmilchsäureamid (1) zu den Oxiranen (7)–(11). 30 mg ( $\approx 0.1$  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 [%] ( $\pm 1\%$ )	Konfi- guration [a]
Propen	(2)	Methyloxiran	(7)	28,8	<i>R</i>
1-Buten	(3)	Ethyloxiran	(8)	31,1	<i>R</i>
3-Methyl-1-buten	(4)	Isopropyloxiran	(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-buten	(6)	Trimethyloxiran	(11)	5,1	<i>R</i>
				30,2 ( $-5^\circ\text{C}$ )	

[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].

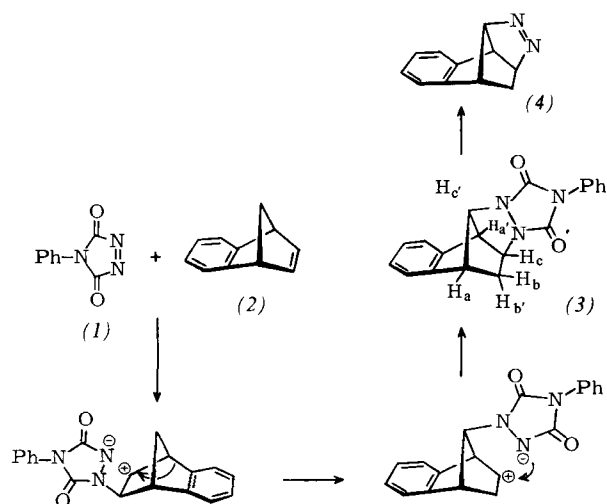
die zunehmende sterische Hinderung der Alkylgruppe [Olefin (4)] überraschenderweise zu einer Abnahme der asymmetrischen Induktion. Die während der Reaktion kontinuierlich kontrollierte Enantiomerenzusammensetzung der Oxirane (2)–(5) blieb innerhalb der Meßgenauigkeit (1%) konstant. Dies zeigt, daß die 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 konsequente Oxidation der gebildeten Epoxide durch (1) wird durch einen Überschuß an Olefin<sup>[2]</sup> unterdrückt.

Das hochreaktive 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion (1) geht Cycloadditionen mit gespannten polycyclischen Olefinen ein<sup>[2]</sup>. 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)

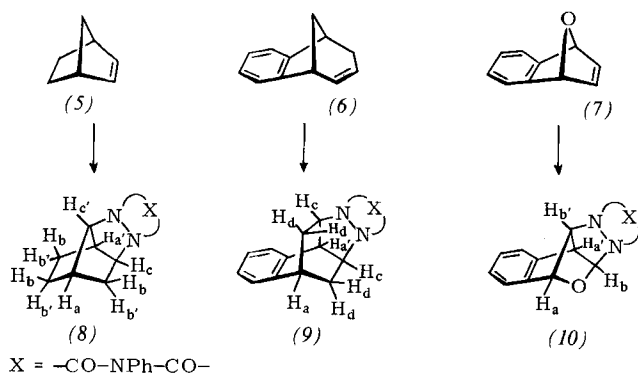
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund der American Chemical Society (11022-AC-1), der National Science Foundation (CHE-78-12621) und den National Institutes of Health (GM 21119-03, GM 00141-04, RR-8102-06) unterstützt. Wir danken Herrn P. Hernández, Mitarbeiter beim NIH-geförderten SUBE-Programm,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

(Schema 1). Diese Cycloaddition konnte auf die Verbindungen (5)–(7) übertragen werden.



Schema 1

Beim Rückflußkochen stöchiometrischer Mengen (1) und (2) (30 min in  $\text{CHCl}_3$ ) wurde das rote (1) vollständig entfärbt. Nach Abziehen von  $\text{CHCl}_3$ , Säulenchromatographie an Florisil, Elution mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Umkristallisieren aus Ethanol wurde das reine Addukt (3) erhalten. Durch Rückflußkochen mit KOH/Isopropylalkohol (90 min unter  $\text{N}_2$ ), Neutralisieren mit 3 N HCl, Zusatz von 1.  $\text{CuCl}_2$  in Methanol und 2. 3 N NaOH ließ sich (3) in (4) umwandeln. (4) wurde durch Sublimation ( $60^\circ\text{C}/0.2$  Torr) und Umkristallisieren aus Hexan gereinigt.



Ähnlich entstand beim Rückflußkochen stöchiometrischer Mengen Norbornen (5) und (1) (3 h in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) das rohe Cycloaddukt (8), das durch Säulenchromatographie an Florisil (Eluens:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) und Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt wurde. Dieses Beispiel zeigt, daß für die Reaktion keine Benzoanellierung erforderlich ist.

(6) reagiert mit (1) beim Rückflußkochen (in  $\text{CHCl}_3$ ) zum Addukt (9), das nach Säulenchromatographie an Florisil aus Ethanol umkristallisiert wurde. Die Cycloaddition muß über dipolare Spezies verlaufen (vgl. Schema 1); bei der Addition von Brom an (6) wird eine ähnliche kationische Umlagerung beobachtet<sup>[3]</sup>.

Verbindung (7), das Oxa-Analogon von (2), bildet bereits beim Rühren mit stöchiometrischen Mengen (1) (ca. 12 h in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) das Cycloaddukt (10). Es wird durch Chromatographie an Florisil, Elution mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  und Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt. – Physikalische Daten der neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Physikalische Daten der neuen Verbindungen (3), (4), (8)–(10). Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

(3):	Fp = 179–180°C; Ausb. 95 %; $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , TMS): $\delta = 1.53$ (d, $\text{H}_b$ ; B-Teil eines AB-Systems), 2.28 (d, $\text{H}_b$ ; A-Teil eines AB-Systems), 3.75 (m, $\text{H}_a$ , $\text{H}_b$ ), 4.61 (m, $\text{H}_c$ , $\text{H}_d$ ), 7.15 (br. s, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.39 (br. s, $\text{C}_6\text{H}_5$ ); $^{13}\text{C-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta = 129.17, 128.36, 128.03, 127.11, 125.43, 124.08, 120.45, 76.84, 58.64, 53.43, 46.12, 34.53$ (CO-Resonanzen nicht aufgezeichnet); IR (KBr): 3020, 1785, 1715, 1500, 1412 $\text{cm}^{-1}$
(4):	Fp = 74–75°C; Ausb. 74 %; $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CCl}_4$ , TMS): $\delta = 1.20$ (m, $\text{H}_b$ , $\text{H}_b'$ ), 2.78 (m, $\text{H}_a$ ), 3.21 (m, $\text{H}_a'$ ), 4.63 (m, $\text{H}_c$ ), 5.26 (m, $\text{H}_c'$ ), 6.88 (m, $\text{C}_6\text{H}_4$ ); IR ( $\text{CCl}_4$ ): 3100, 3020, 2985, 2960, 1495, 1470, 1383, 1267, 1220 $\text{cm}^{-1}$
(8):	Fp = 133–134°C; Ausb. 17 %; $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , TMS): $\delta = 1.2$ –2.0 (m, $3\text{H}_b$ , $3\text{H}_b'$ ), 2.60 (m, $\text{H}_a$ , $\text{H}_a'$ ), 4.25 (m, $\text{H}_c$ , $\text{H}_c'$ ), 7.25 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ ); IR ( $\text{CCl}_4/\text{CDCl}_3$ ): 2960, 1775, 1725, 1505, 1410, 910 $\text{cm}^{-1}$
(9):	Fp = 202–203°C; Ausb. 31 %; $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , TMS): $\delta = 1.98$ (m, $4\text{H}_d$ ), 3.07 (m, $\text{H}_a$ ), 3.48 (t, $\text{H}_a'$ ); $J(\text{H}_a'-\text{H}_c) = 4.0$ Hz, 4.35 (m, $2\text{H}_b$ ), 7.0 (br. s, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.22 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ ); IR ( $\text{CDCl}_3$ ): 3080, 3060, 3040, 2960, 1770, 1705, 1600, 1500, 1400 $\text{cm}^{-1}$
(10):	Fp = 145–146°C; Ausb. 60 %; $^1\text{H-NMR}$ ( $\text{CDCl}_3$ , TMS): $\delta = 4.25$ (m, $\text{H}_b$ ), 4.35 (m, $\text{H}_a'$ ), 5.22 (br. s, $\text{H}_b$ ), 5.41 (br. s, $\text{H}_a$ ), 7.08 (m, $\text{C}_6\text{H}_4$ ), 7.20 (m, $\text{C}_6\text{H}_5$ ); IR (KBr): 3040, 1790, 1710, 1600, 1495, 1400, 1320, 1260, 1230, 1150, 1090 $\text{cm}^{-1}$

Die beschriebenen Reaktionen ermöglichen die Synthese von Azoalkanen, die mit klassischen Methoden schwer zugänglich sind und die als Vorläufer für die bei photochemischen Umlagerungen postulierten Diradikale dienen können.

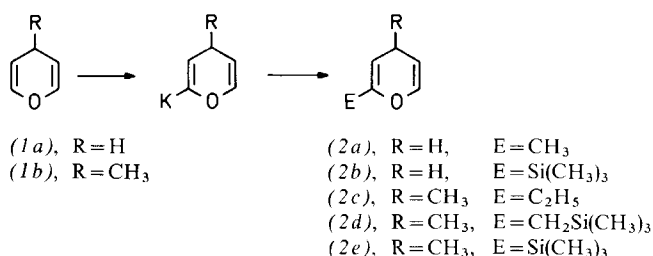
Eingegangen am 21. Februar 1979 [Z 223]

- [1] J. R. Edman, J. Am. Chem. Soc. 91, 7103 (1969).
- [2] T. J. Katz, N. Acton, J. Am. Chem. Soc. 95, 2738 (1973); A. R. Browne, L. A. Paquette, J. Org. Chem. 43, 4522 (1978); H. E. Zimmerman, R. J. Boettcher, N. E. Buehler, G. E. Keck, M. G. Steinmetz, J. Am. Chem. Soc. 98, 7680 (1976); R. C. Cookson, S. S. H. Gilani, I. D. R. Stevens, J. Chem. Soc. C 1967, 1905.
- [3] R. P. Johnson, A. Exarchon, C. W. Jefford, J. Org. Chem. 42, 3758 (1977).

## Metallierung von Pyranen und Dihydropyridinen: Wann ist ein $8\pi$ -System erschwinglich?[\*]

Von Manfred Schlosser und Philippe Schneider[\*\*]

Kräftige Metallierungsmittel<sup>[1]</sup> wie Butyllithium in Gegenwart von Kalium-*tert*-butoxid oder Trimethylsilylmethylkalium bewirken sowohl beim 4H-Pyran (1a)<sup>[2a]</sup> als auch beim 4-Methyl-4H-pyran (1b)<sup>[2b]</sup> langsamen Wasserstoff/Kalium-Austausch in Nachbarstellung zum Sauerstoff. In Petrolether ergibt anschließende Umsetzung mit Methyljodid, Ethylbromid, Brommethyl- oder Chlortrimethylsilan 4 % 2-Methyl-(2a) oder 22 % 2-Trimethylsilyl-4H-pyran (2b) bzw. 14 % 2-Ethyl- (2c), 23 % 2-Trimethylsilylmethyl- (2d) und 48 % 2-Trimethylsilyl-4-methyl-4H-pyran (2e)<sup>[3]</sup>.



[\*] Prof. Dr. M. Schlosser, Dipl.-Chem. P. Schneider  
Institut de Chimie Organique de l'Université  
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt 2.467.0.75 und 2.693.0.76).