

- [4] Die verwandte Verbindung Bis(dichlormethylsilyl- η^6 -benzol)chrom(0) wurde auf diesem Weg von P. Timms hergestellt: C. G. Francis, P. L. Timms, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1980, 1401.
- [5] C. Elschenbroich, J. Koch, *J. Organomet. Chem.* 229 (1982) 139.
- [6] Raumgruppe $P2_1/n$, $Z=2$, $a=664.9(6)$, $b=1327.2(4)$, $c=1270.2(2)$ pm, $\beta=98.49(4)^\circ$; $\rho_{\text{ber}}=1.309$ g cm $^{-3}$; 1648 unabhängige Reflexe, davon 1251 mit $F_0 > 5\sigma(F_0)$, wurden auf einem Vierkreis-Diffraktometer (CAD4, Enraf-Nonius) mit $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung bei 183 K vermessen; keine Absorptionskorrektur ($\mu=61.8$ cm $^{-1}$), H-Atome mit isotropen Temperaturfaktoren frei verfeinert, 180 Parameter, $R=R_w=0.042$ (Gewichte $w=1/\sigma^2(F_0)$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52923, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] In [2] ist b offensichtlich fälschlicherweise identisch mit c angegeben; aus der Dichte berechnen wir $b \approx 1330$ pm.

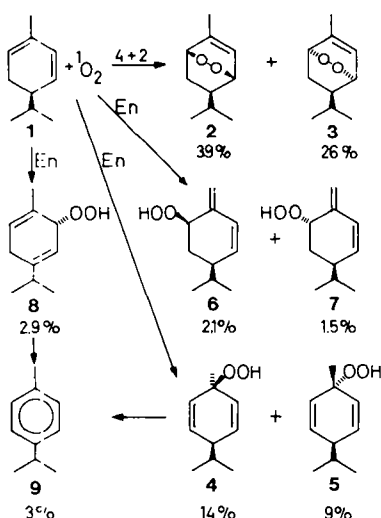
Konkurrenz von Endoperoxid- und Hydroperoxidbildung bei der Reaktion von Singulett-Sauerstoff mit cyclischen, konjugierten Dienen**

Von Rudolf Matusch* und Gerhard Schmidt

Singulett-Sauerstoff ($^1\text{O}_2$) reagiert mit cyclischen, konjugierten Dienen üblicherweise im Sinne einer [4+2]-Cycloaddition zu Endoperoxiden, während nichtkonjugierte Olefine mit allylständigen Wasserstoffatomen unter Doppelbindungsverschiebung Hydroperoxide bilden. Im Folgenden zeigen wir, daß bei cyclischen, konjugierten Dienen beide Reaktionen auftreten und sich eine gemeinsame Zwischenstufe formulieren läßt.

Bei der Suche nach biologisch aktiven Pflanzeninhaltsstoffen isolierten wir als wirksame Komponenten die beiden Endoperoxide **2** und **3**, die synthetisch durch die Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit (R)-(-)- α -Phellandren **1** zugänglich sind^[1] und für die einzigen Produkte dieser Umsetzung gehalten wurden.

Zu unserer Überraschung bildeten sich aber nicht nur die Endoperoxide **2** und **3**, sondern auch alle theoretisch möglichen Hydroperoxide **4**, **5**, **6**, **7** und **8** nebst dem Aromatisierungsprodukt *p*-Cymol **9**^[2]. Schema 1 zeigt die Verteilung aller Produkte nach der präparativen HPLC-Trennung (Angaben in Gew.-%).



Schema 1.

[*] Prof. Dr. R. Matusch, Dr. G. Schmidt
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität
Marbacher Weg 6, D-3550 Marburg

[**] Vortrag bei der Jahrestagung der Deutschen Pharmazeutischen Gesellschaft am 10. September 1987 in Münster.

Dabei ist zweierlei festzustellen: Erstens ist der Anteil der gebildeten Hydroperoxide nicht unerheblich; es konkurrieren also [4+2]-Cycloaddition und En-Reaktion. Zweitens ist das *cis-trans*-Verhältnis (bezogen auf die Stellung der Peroxidfunktion zur Isopropylgruppe) sowohl bei den Endoperoxiden als auch bei den diastereomeren Hydroperoxiden konstant; es beträgt 3:2.

Der letztgenannte Befund legt die Existenz einer gemeinsamen Zwischenstufe für Endo- und Hydroperoxide nahe. Monroe^[3] hat dies für die Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit acyclischen Dienem postuliert; für cyclische Diene schloß er allerdings ausschließlich auf eine konzertierte [4+2]-Cycloaddition, da er nur Endoperoxidbildung beobachtete.

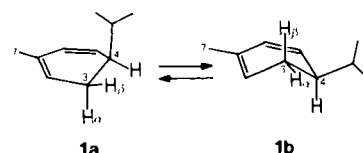


Abb. 1. Konformationen **1a** und **1b** von (R)-(-)- α -Phellandren **1**.

Dreiding-Modelle zeigen, daß α -Phellandren **1** zwei Konformationen einnehmen kann (Abb. 1). Bei Raumtemperatur liegt ein nicht unbeträchtlicher Anteil in der Konformation **1a** vor^[4]. Bei einer konzertierte [4+2]-Cycloaddition mit $^1\text{O}_2$ -Angriff von oben bildet die Isopropylgruppe in **1a** ein erhebliches räumliches Hindernis; in **1b** dürfte sie keinen großen Einfluß haben. Hingegen sind bei $^1\text{O}_2$ -Angriff von unten beide Konformere etwa gleichberechtigt. Deshalb sollte summarisch mehr *trans*-Endoperoxid **3** resultieren. Der höhere Anteil des *cis*-Endoperoxids **2** widerspricht somit einer Endoperoxidbildung durch konzertierte [4+2]-Cycloaddition.

Bei den Hydroperoxiden ist besonders die *cis*-Bevorzugung von **6** gegenüber **7** interessant. Da hier das abstrahierte H-Atom von einer Methylgruppe stammt, wäre unabhängig von der Konformation ein *cis-trans*-Verhältnis von 1:1 zu erwarten^[5], wenn sich nicht – und das ist zu fordern – $^1\text{O}_2$ vorzugsweise von oben nähert.

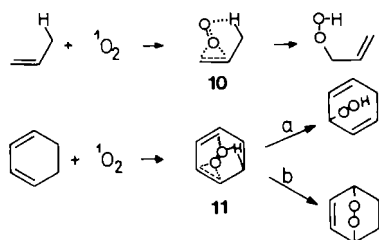
Wie kommt nun dieser *cis*-dirigierende Effekt zustande? Entscheidend ist, daß $^1\text{O}_2$ bei einer En-Reaktion bevorzugt axiale allylische H-Atome abstrahiert, während äquatoriale weitgehend unbehelligt bleiben^[6].

Betrachtet man die *cis*-Seite von **1a** und **1b** im Hinblick auf die Bildung von **4** und **5**, so findet man in **1a** neben der sterisch hindernden Isopropylgruppe das prinzipiell für eine En-Reaktion geeignete H- β in äquatorialer Position vor. Hingegen steht dieses H- β im Konformer **1b** axial. Genau das Umgekehrte gilt auf der *trans*-Seite für H- 3α : Es ist in **1a** axial und in **1b** äquatorial.

Wir vermuteten daher, daß die *cis*-Produkte hauptsächlich aus dem Konformer **1b** und die *trans*-Produkte hauptsächlich aus dem Konformer **1a** entstehen. Um unsere Annahme zu stützen, führten wir die Reaktion bei -50°C durch. Da das Konformer **1a** das energetisch ungünstigere ist^[4c], sollte der Anteil an *trans*-Produkten weiter abnehmen. Wie erwartet erhöht sich das *cis-trans*-Verhältnis sowohl bei den Endo- als auch bei den Hydroperoxiden von 3:2 auf 4:2.

Welcher Art könnte nun das gemeinsame Zwischenprodukt sein? Nach den obigen Ausführungen muß zunächst der Mechanismus der En-Reaktion betrachtet werden. Hier wird in der neueren Literatur^[7] ein lockerer Komplex **10** vorgeschlagen, in welchem $^1\text{O}_2$ mit den olefinischen C-Atomen und mit dem allylischen, zu abstrahierenden H-Atom wechselwirkt. Wenn, wie im vorliegenden Fall,

aus einem Dien sowohl Endo- als auch Hydroperoxide entstehen, dann müssen die Wechselwirkungen des zweiten O-Atoms zum allylischen H-Atom und zur zweiten Doppelbindung miteinander konkurrieren, wie **11** andeutet.



Schema 2.

Die relative Stärke dieser Wechselwirkungen und damit die elektronischen und sterischen Gegebenheiten entscheiden nun, ob Weg a (En-Reaktion) oder Weg b ([4+2]-Cycloaddition) beschritten wird (Schema 2). Wendet man das Modell **11** auf die beiden Konformere **1a** und **1b** an, so sind neben den Wechselwirkungen des zweiten O-Atoms mit dem jeweils axialen H-3 und mit der zweiten Doppelbindung auch solche mit einem H-Atom der Methylgruppe möglich (Abb. 2, **1c** bzw. **1d**).

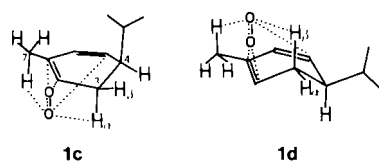


Abb. 2. Postulierte Zwischenstufen **1c** und **1d** für die Wechselwirkungen von **1a** bzw. **1b** mit Singulett-Sauerstoff.

Damit aber hat man eine Erklärung für das *cis-trans*-Verhältnis der Hydroperoxide **6** und **7**. Ein Komplex, bei dem das zweite Sauerstoffatom drei Wechselwirkungen eingehen kann, ist offensichtlich günstiger als ein Komplex mit einer geringeren Zahl von Wechselwirkungen. Somit dirigiert das jeweils axiale H-3 und damit das Konformergleichgewicht **1a** \rightleftharpoons **1b** auch die Bildung von **6** und **7**. Schließlich entsteht **8** enantiomerenrein durch $^1\text{O}_2$ -Angriff an der anderen Doppelbindung und Abstraktion von H-4.

Die Konkurrenz zwischen Cycloaddition und En-Reaktion bei cyclischen, konjugierten Dienen läßt sich auch bei

der Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit α -Terpinen **12** beobachten. Hier galt bisher ebenfalls das Endoperoxid Ascaridol **13** als einziges Produkt^[8]. Bei genauerer Untersuchung fanden wir auch hier racemische Hydroperoxide (**8**, **14**, **15**), die in Schema 3 quantitativ aufgeführt sind.

Eingegangen am 28. Januar,
veränderte Fassung am 29. Februar 1988 [Z 2593]

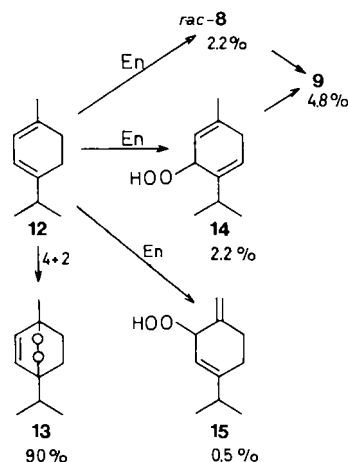
- [1] G. O. Schenck, K. Ziegler, *Naturwissenschaften* 32 (1944) 157.
- [2] Zur Erzeugung des Singulett-Sauerstoffs verwendeten wir eine Natriumdampflampe als Lichtquelle, Bengalrosa als Sensibilisator und Methanol als Lösungsmittel. Die Reaktionszeit betrug bei Raumtemperatur 40 min. Zum Ausschluß eines radikalischen Reaktionsweges wurde der Radikal-inhibitor 2,6-Di-*tert*-butyl-*p*-cresol zugesetzt. Dabei resultiert die gleiche Produktverteilung wie bei Verwendung anderer Sensibilisatoren (Tetra-phenylporphyrin, Methyleneblau) und anderer Lösungsmittel (Dichlormethan, Isopropylalkohol). Auch autoxidative Veränderungen finden nach 40 min $^1\text{O}_2$ -Einwirkung nicht statt. Die Trennung des Reaktionsgemisches gelang durch präparative HPLC (Säule 25 \times 250 mm; Li-Chrosorb Si 60, 5 μm , *n*-Pentan/Diethylether 9:1). Die Anteile der Produkte (Gew.-%) in Schema 1 und 3 beziehen sich auf die Gesamtmenge an eluierten Fraktionen; die restlichen 2.5% (Schema 1) und 0.3% (Schema 3) liegen in den Elutionszwischenräumen. Alle Produkte liefern korrekte analytische Daten.
- [3] B. M. Monroe, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7253.
- [4] a) W. Burgstahler, H. Ziffer, U. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 4660; b) A. Moscovitz, E. Charney, U. Weiss, H. Ziffer, *ibid.* 83 (1961) 4661; c) H. Ziffer, E. Charney, U. Weiss, *ibid.* 84 (1962) 2961.
- [5] K. Gollnick, H. J. Kuhn in H. H. Wassermann, R. W. Murray (Hrsg.): *Singlet Oxygen*, Academic Press, New York 1979, S. 326.
- [6] R. W. Denny, A. Nickon, *Org. React.* 20 (1973) 133.
- [7] a) I. R. Hurst, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6854; b) M. Hotokka, B. Roos, P. Siegbahn, *ibid.* 105 (1983) 5263; c) K. Yamaguchi, I. Saito, K. N. Houk, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 749; d) K. N. Houk, J. C. Williams, P. A. Mitchell, K. Yamaguchi, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 949.
- [8] a) G. O. Schenck, K. Ziegler, *DRP 752437* (22. Juli 1941); b) siehe [5], S. 307.

Synthese optisch aktiver Phosphane via Sharpless-Epoxidierung**

Von Henri Brunner* und Adolf Sicheneder

Optisch aktive Phosphane sind die besten Liganden in der enantioselektiven Katalyse mit Übergangsmetallkomplexen^[2,3b]. Methoden zur Synthese solcher Phosphane schließen entweder eine Racematspaltung ein oder sie verwenden chirale Vorläufer aus dem chiralen pool^[3b]. Wir berichten nun über eine neuartige Synthese optisch aktiver Phosphane unter Ausnutzung der hohen optischen Induktionen, die bei der Sharpless-Epoxidierung von Allylalkoholen erreicht werden^[4-6]. Mit dem in Schema 1 skizzierten Verfahren können achirale Allylalkohole in wenigen Schritten über Epoxyalkohole und deren Derivatisierung in optisch aktive Bisphosphane umgewandelt werden, die entweder fünf- oder sechsgliedrige Chelatringe bilden können.

Die Allylalkohole **1** werden, wie von Sharpless et al.^[7,8] beschrieben, zu den Epoxyalkoholen **2a** (Ausbeute 55%; 93% ee) bzw. **2b** (Ausbeute 75%; >95% ee) umgesetzt. Die primären Alkohole **2** können leicht ohne Angriff auf den Epoxidring in die Toluolsulfonate **3** umgewandelt werden. Durch anschließende Reaktion mit LiPPh_2 werden zwei PPh_2 -Substituenten eingeführt, einer durch Ersatz der Tos-Gruppe und der andere durch Öffnung des Epoxidrings.



Schema 3.

[*] Prof. Dr. H. Brunner, Dipl.-Chem. A. Sicheneder
Fakultät für Chemie und Pharmazie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[**] Enantioselektive Katalyse, 42. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert. - 41. Mitteilung: [1].