

Tabelle 1. (Fortsetzung)

9c: IR (CDCl₃): $\bar{\nu}$ = 2110 cm⁻¹ (N₃), 1738 (C=N), 1255 (N₃); ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 6.88–7.63 (m, 20H); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 44.78 (s; C-2), 123.50 (s), 126.11 (d), 126.37 (d), 127.24 (d), 127.68 (d) 127.75 (d), 128.25 (d), 128.40 (d), 128.53 (d), 128.95 (d), 129.09 (d), 129.75 (d), 131.86 (d), 133.26 (s), 137.63 (s), 139.04 (s), 142.19 (s), 165.51 (s; C-3), ein Signal (s) verdeckt

(E)-9d: ¹H-NMR (−80 °C, CD₂Cl₂): δ = 2.33 (dd, ³J = 8.9 Hz, ³J = 2.0 Hz, 1H; 2-H), 4.77 (ddd, ³J_{trans} = 13.5 Hz, ³J = 8.9 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 1H; 1'-H), 6.38 (d, ³J_{trans} = 13.5 Hz, 1H; 2'-H), 10.06 (dd, ³J = 2.0 Hz, ⁴J = 0.6 Hz, 1H; 3-H); ¹³C-NMR (−80 °C, CD₂Cl₂): δ = 26.16 (d; C-2), 119.54 (d), 127.89 (d), 164.80 (d; C-3)

(E)-9e: ¹H-NMR (−85 °C, CD₂Cl₂): δ = 1.14 (d, ⁴J = 1.3 Hz, 3H; 1'-Me), 1.31 (d, ⁴J = 1.5 Hz, 3H; 2-Me), 6.20 (qd, ⁴J = 1.3 Hz, ⁵J = 0.8 Hz, 1H; 2'-H), 10.26 (qd, ⁴J = 1.5 Hz, ⁵J = 0.8 Hz, 1H; 3-H); ¹³C-NMR (−85 °C, CD₂Cl₂): δ = 13.65 (q; Me), 20.73 (q; Me), 33.65 (s; C-2), 122.48 (d; C-2'), 128.31 (s; C-1'), 172.53 (d; C-3)

(E)-9f: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.28 (s, 3H; 2-Me), 1.63 (q, ⁵J = 1.5 Hz, 3H; 1'-Me), 2.12 (q, ⁵J = 1.5 Hz, 3H; 3'-H), 2.44 (s, 3H; 3-Me); ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.58 (q), 13.40 (q), 14.39 (q), 22.39 (q), 36.13 (s; C-2), 124.75 (s), 127.61 (s), 174.49 (s; C-3)

[a] ¹H-NMR: 300 MHz; ¹³C-NMR: 75 MHz, Signalzuordnungen aus DEPT-Experimenten.

- [4] Übersichten: a) A. Padwa, S. I. Goldstein, R. J. Rosenthal, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 3278–3285; b) J. H. Davis, K. J. Shea, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 1499–1507.
- [5] a) A. Padwa, T. J. Blacklock, P. H. J. Carlsen, M. Pulwer, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 3281–3287; b) A. Padwa, J. Smolanoff, A. Tremper, *J. Org. Chem.* **1976**, 41, 543–549.
- [6] T. C. Gallagher, R. C. Storr, *Tetrahedron Lett.* **1981**, 22, 2905–2908.
- [7] A. Hassner, J. Keogh, *Tetrahedron Lett.* **1975**, 1575–1578.
- [8] a) G. L'abbé, A. Hassner, *Angew. Chem.* **1971**, 83, 103–109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, 10, 98–104; b) G. Smolinsky, C. A. Pryde in *The Chemistry of the Azido Group* (Hrsg.: S. Patai), Wiley, London, **1971**, S. 555–585; c) A. Hassner in *Azides and Nitrenes: Reactivity and Utility* (Hrsg.: E. F. V. Scriven), Academic Press, Orlando, **1984**, S. 35–94; d) K. Banert, *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* 1952-, Vol. E15, **1993**, S. 818–875, 1344–1347, 2348–2349, 3105–3107.
- [9] H. Hoberg, C. Fröhlich, *Synthesis* **1981**, 830–831.
- [10] D. Landini, A. Maia, F. Montanari, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, 100, 2796–2801; D. Landini, A. Maia, F. Montanari, *Nouv. J. Chim.* **1979**, 3, 575–577; D. Landini, A. Maia, F. Montanari, F. Rolla, *J. Org. Chem.* **1983**, 48, 3774–3777; K. Banert, W. Kirmse, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 3766–3767; K. Banert, *Chem. Ber.* **1985**, 118, 1564–1574.
- [11] Bei der Isolierung von Aziden ist Vorsicht geboten; insbesondere (E,E)-3d ist explosiv.
- [12] Die Ausbeute an isoliertem Produkt, die Ausbeuten sehr unbeständiger, nicht isolierbarer Produkte, z.B. 4 und 9, wurden durch ¹H-NMR-Spektroskopie mit einem internen Standard bestimmt.
- [13] W. Kirmse, N. G. Rondan, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 7989–7991.
- [14] H. A. Brune, W. Schwab, *Tetrahedron* **1969**, 25, 4375–4378.
- [15] R. Criegee, A. Moschel, *Chem. Ber.* **1959**, 92, 2181–2184.
- [16] G. Maier, M. Schneider, G. Kreiling, W. Mayer, *Chem. Ber.* **1981**, 114, 3922–3934.
- [17] R. S. Hansen, W. S. Trahanovsky, *J. Org. Chem.* **1974**, 39, 570–571.
- [18] W. Zieliński, *Heterocycles* **1985**, 23, 1639–1644.
- [19] Kontrollversuche zeigten, dass 7f und 10f auch unter diesen Bedingungen photostabil waren.
- [20] H. Hoberg, C. Fröhlich, *J. Organomet. Chem.* **1980**, 197, 105–109.
- [21] Über die rein thermische, bereits bei niedrigen Temperaturen ablaufende Umwandlung von anderen 1-Azido-1,2-diphenylethenen in Azirine wurde bereits mehrfach berichtet: a) F. W. Fowler, A. Hassner, L. A. Levy, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, 89, 2077–2082; b) K. Banert, M. Hagedorn, C. Liedtke, A. Melzer, C. Schöffler, *Eur. J. Org. Chem.* **2000**, 257–267.
- [22] R. A. Carboni, R. V. Lindsey, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, 81, 4342–4346.

Die hohenantioselektive katalytische Doppelbindungsomerisierung von 4,7-Dihydro-1,3-dioxepinen mit Me-DuPHOS-modifizierten Dihalogennickel-Komplexen und Bestimmung der Absolutkonfiguration der Isomerisierungsprodukte**

Herbert Frauenrath,* Dirk Brethauer, Stefan Reim, Martin Maurer und Gerhard Raabe

Chiral modifizierte Dihalogennickel-Komplexe, aktiviert mit Lithiumtriethylborhydrid, haben sich als effiziente Katalysatorsysteme für die asymmetrische Isomerisierung von prochiralen cyclischen Allylacetalen erwiesen. Mit DIOP-modifizierten Nickel-Komplexen konnten bei der Isomerisierung von 2-monosubstituierten 5-Methylen-1,3-dioxanen zu 5-Methyl-4H-1,3-dioxinen Selektivitäten bis zu 92% ee erzielt werden (DIOP = 2,3-O-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphanyl)butan).^[1] Im Falle der 4,7-Dihydro-1,3-dioxepine **1** lagen die erzielbaren Selektivitäten deutlich niedriger, jedoch ließen unsere bisherigen Arbeiten hinsichtlich der Selektivität eine Beziehung zwischen der Chelatringgröße des Katalysatorkomplexes und der Ringgröße des Substrates erkennen.^[1, 2] Beispielsweise wird 2-*tert*-Butyl-4,5-dihydro-1,3-dioxepin **3a** durch Isomerisierung von **1a** mit dem CHIRAPHOS-modifizierten Dichloronickel-Komplex **2a** bei Raumtemperatur in THF mit 67% ee erhalten, während die Isomerisierung von **1a** mit dem DIOP-modifizierten Dichloronickel-Komplex nur 38% ee liefert (CHIRAPHOS = 2,3-Bis(diphenylphosphanyl)butan).^[3]

Auf der Suche nach anderen Liganden, die mit Nickel als Zentralmetall Fünfring-Chelatkomplexe liefern, stießen wir auf Liganden der DuPHOS-Reihe,^[4, 5] mit denen nunmehr auch der Durchbruch bei der asymmetrischen Isomerisierung von **1** gelang (Tabelle 1). Bereits bei Raumtemperatur ergibt die Isomerisierung von **1a** mit [NiCl₂((−)-Me-DuPHOS)] **2c** als Katalysatorvorstufe nach Aktivierung mit LiBH₃ in Toluol (−)-**3a** mit 85% ee (Tabelle 1, Nr. 5). Allerdings wird unter diesen Bedingungen kein vollständiger Umsatz mehr erzielt, was auf eine verminderte Isomerisierungsaktivität des Dichloronickel-Komplexes **2c** hinweist. Es zeigte sich jedoch, dass durch Variation der Halogen-Liganden der Nickel-Phosphan-Komplexe eine deutliche Steigerung der Aktivität möglich ist. So können sowohl mit CHIRAPHOS- als auch mit Me-DuPHOS-modifizierten

[*] Prof. Dr. H. Frauenrath, D. Brethauer, Dr. S. Reim, Dr. M. Maurer Universität Göttingen, Fachbereich 19 - Biologie/Chemie Heinrich-Plett-Straße 40, 34109 Göttingen (Deutschland)

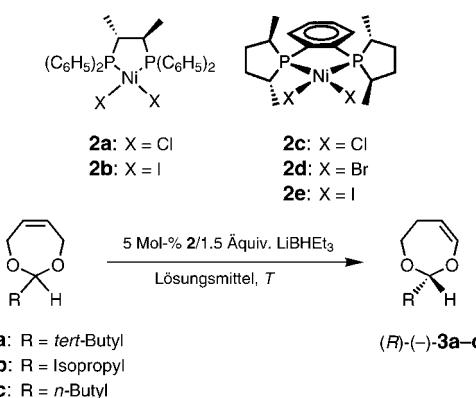
Fax: (+49) 561-804-4649
E-mail: frauenra@hrz.uni-göttingen.de

Priv.-Doz. Dr. G. Raabe^[+]
Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
Institut für Organische Chemie
Prof.-Pirlet-Straße 1, 52074 Aachen (Deutschland)

[+] Röntgenstrukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Herrn Prof. Dr. H. Brunner, Universität Regensburg, für wertvolle Hinweise und Unterstützung bei analytischen Fragestellungen. Me-DuPHOS = 1,2-Bis(2,5-dimethylphospholanyl)benzol.

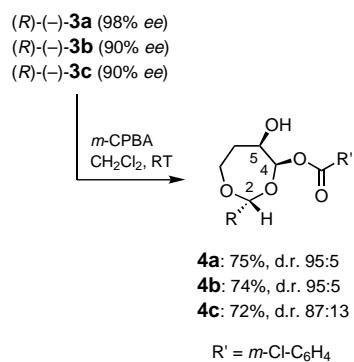
Tabelle 1. Asymmetrische Isomerisierung von 4,7-Dihydro-1,3-dioxepinen (**1a–c**) mit (*R,R*)-(+)-CHIRAPHOS- und (*R,R*)-(-)-Me-DuPHOS-modifizierten Nickelkomplexen.



Nr.	3	2	Lösungsmittel	T [°C]	Umsatz [%] ^[a] / Zeit[h] ^[b]	ee [%] ^[c]	[α] _D ²⁰ (rein)
1	3a	2a	THF	20	100(71)/48	67	-23.6
2	3a	2a	THF	-40	0/48		
3	3a	2b	THF	20	100/48	73	
4	3a	2b	THF	-40	100(83)/72	82	-28.4
5	3a	2c	Toluol	20	80/96	85	
6	3a	2c	Toluol	-55	0/48		
7	3a	2d	Toluol	20	100/18	80	
8	3a	2d	Toluol	-55	16/72	92	
9	3a	2e	Toluol	20	100/2.5	80	
10	3a	2e	Toluol	-20	100/48	92	
11	3a	2e	Toluol	-55	100(74)/72	98	-34.9
12	3b	2e	Toluol	20	100/2.5	70	
13	3b	2e	Toluol	-55	100(75)/72	90	-27.2
14	3c	2e	Toluol	20	100/2.5	78	
15	3c	2e	Toluol	-55	100(75)/72	90	-22.1

[a] Gaschromatographisch bestimmt. Werte in Klammern: Ausbeuten an isoliertem Produkt. [b] Auch nach längeren Reaktionszeiten findet kein weiterer Umsatz statt. [c] Gaschromatographisch bestimmt. Kapillarsäule: Rt- β DEXest (30 m, Innendurchmesser 0.32 mm).^[6] Trägergas H₂.

NiBr₂- und NiI₂-Phosphan-Komplexen Tieftemperaturisomerisierungen durchgeführt werden, wobei man die Vinylacetale **3a–c** in guten bis sehr guten Enantiomerenüberschüssen erhält. Das optimale System zur Isomerisierung der Allylacetale vom Typ **1** liefert dabei [NiI₂((–)-Me-DuPHOS)] **2e** als Katalysatorvorstufe in Verbindung mit LiBHEt₃-Aktivierung in Toluol bei –55 °C. Unter diesen Bedingungen werden die (–)-Enantiomere der Vinylacetale **3b** und **3c** bei akzeptablen Reaktionszeiten mit einem Enantiomerenüberschuss von jeweils 90% erhalten, das (–)-Enantiomer von **3a** mit einer hervorragenden Selektivität von 98% ee (Tabelle 1, Nr. 11, 13, 15).

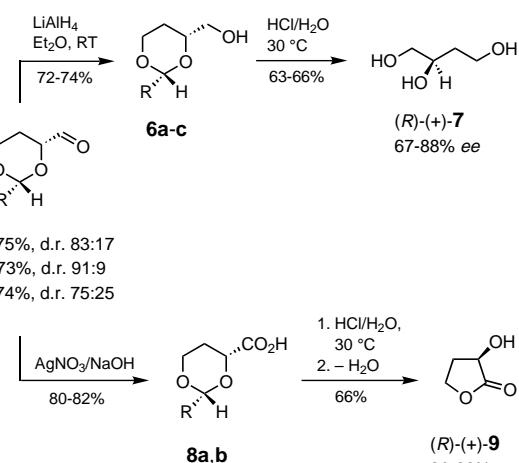


Schema 1. Oxidative Ringverengung von *R*-(–)-3 und Transformation der Carbaldehyde 5 zu (R)-(+)-1,2,4-Butantriol 7 oder (R)-(+)-2-Hydroxy- γ -butyrolacton 9.

Die Bestimmung der Absolutkonfiguration der Isomerisierungsprodukte **3** gelingt über eine neuartige Ringverengung zu den 1,3-Dioxan-4-carbaldehyden **5** und weitere Transformation zu 1,2,4-Butantriol **7** oder 2-Hydroxy- γ -butyrolacton **9** (Schema 1). Schlüsselschritt der Reaktionssequenz ist die Umsetzung von (–)-**3a–c** mit *m*-Chlorperbenzoësäure,^[7] wobei die diastereomeren Carbaldehyde **5a–c** beim Erhitzen der Rohprodukte im Vakuum in Gegenwart von Säure direkt abdestillieren. Nachfolgende Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid und Acetalspaltung oder aber Oxidation, Acetalspaltung und Lactonisierung durch azeotrope Entwässerung führen zu (R)-(+)-**7** bzw. (R)-(+)-**9**, woraus sich für die Überschussdiastereomere von **5a–c** die 2*R*,4*R*- und für die Unterschussdiastereomere die 2*S*,4*R*-Konfiguration ableiten lässt. Die Absolutkonfiguration von (–)-**3a–c** ergibt sich aus der relativen Konfiguration der bei der *m*-Chlorperbenzoësäure-Oxidation primär gebildeten Acylale **4a–c**, die nach sorgfältiger Neutralisation der Rohprodukte isoliert werden können. Hierbei werden jeweils nur zwei Diastereomere im Verhältnis 95:5 bzw. 87:13 erhalten, die sich in der Konfiguration an C4 unterscheiden. Durch Umkristallisieren aus Pentan konnte jedoch das Hauptdiastereomer von *rac*-**4b** diastereomerenrein in kristalliner Form erhalten werden.

Die Kristallstrukturanalyse ergibt für die beiden Konformere der asymmetrischen Einheit die 2*RS*,4*RS*,5*RS*-Konfiguration (Abbildung 1), was auf einen bevorzugten *trans*-Angriff der *m*-Chlorperbenzoësäure bei der Reaktion mit **3** hindeutet.^[8] Somit lässt sich für (–)-**3b** und aufgrund der vergleichbaren Kopplungskonstanten im ¹H-NMR-Spektrum und vergleichbarer NOE-Effekte mit großer Wahrscheinlichkeit auch für (–)-**3a,c** die *R*-Konfiguration festlegen.

Die Reaktionsfolgen zu 2-Hydroxy- γ -butyrolacton **9** und 1,2,4-Butantriol **7** zeigen neue Verwendungsmöglichkeiten der Dihydrodioxepine **3** als chirale Synthesebausteine, die jetzt durch asymmetrisch katalysierte Isomerisierung in wenigen Reaktionsschritten mit hohem Enantiomerenüberschuss zur Verfügung stehen. Auf anderem Wege hergestellte Derivate der Carbaldehyde **5** und der Alkohole **6** sind bereits zur Synthese von optisch aktiven α -Aminoacetalen, α -Aminosäuren und 1,2- oder 1,3-Diolen eingesetzt worden.^[9]



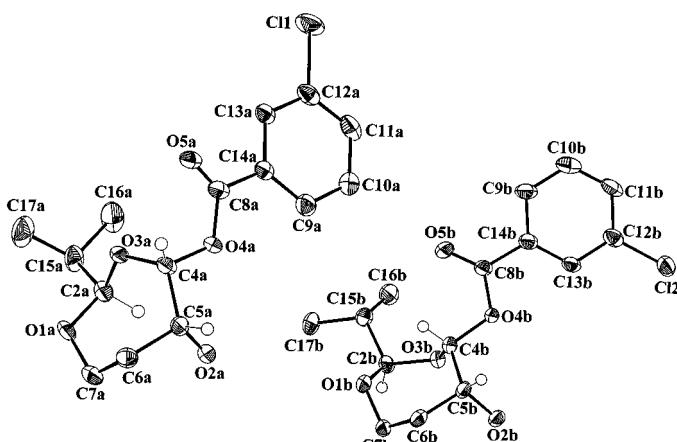


Abbildung 1. Die beiden symmetrisch unabhängigen Moleküle der asymmetrischen Einheit von **rac-4b**.

Experimentelles

(R)-(-)-3a: Die Katalysatorvorstufe **2e** (0.20 g, 0.32 mmol) wird in Toluol bei Raumtemperatur gelöst und mit LiBHET_3 (0.5 mL, 0.5 mmol, 1 m Lösung in THF) versetzt. Danach wird die Lösung auf -55°C gekühlt, mit einer Lösung von **1a** (1.0 g, 6.40 mmol) in Toluol (5 mL) versetzt und 48 h bei dieser Temperatur belassen. Nach vollständigem Umsatz (GC-Kontrolle) erwärmt man die Lösung auf Raumtemperatur und fügt 10 mL einer gesättigten NH_4Cl -Lösung hinzu. Nach Abtrennung der organischen Phase und Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand im Wasserstrahlvakuum destilliert. Sdp. $55-60^\circ\text{C}/18$ Torr; Ausbeute: 0.74 g (4.7 mmol, 74%).

5a: Zu einer Lösung von **3a** (2.34 g, 15 mmol) in Dichlormethan (10 mL) tropft man unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von gereinigter *m*-Chlorperbenzoësäure (3.40 g, 20 mmol) in Dichlormethan (50 mL).^[10] Danach röhrt man weitere 30 min bei dieser Temperatur und trennt anschließend das Lösungsmittel im Vakuum ab. Der verbleibende farblose Rückstand wird im Vakuum auf 130°C erwärmt, wobei die entstehenden diastereomeren Aldehyde **5a** im Wasserstrahlvakuum abdestillieren. Sdp. $75-80^\circ\text{C}/18$ Torr; Ausbeute: 1.50 g (8.70 mmol, 58%). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): Überschuss-Diastereomer: $\delta = 0.95$ (s, 9 H, *tBu*), 1.65 (ddddd, 1 H (eq), $J = 13.3, 3.0, 2.7, 1.5, 0.8$ Hz, OCH_2CH_2), 1.77 (dddd, 1 H (ax), $J = 13.3, 12.2, 11.8, 5.1$ Hz, OCH_2CH_2), 3.75 (ddd, 1 H (ax), $J = 12.2, 11.4, 2.7$ Hz, OCH_2CH_2), 4.08 (ddd, 1 H (ax), $J = 11.6, 3.0, 0.8$ Hz, OCH_2CH_2), 4.19 (ddd, 1 H (eq), $J = 11.5, 4.9, 1.5$ Hz, OCH_2CH_2), 4.20 (s, 1 H, $\text{O}-\text{CH}-\text{O}$), 9.66 (dd, 1 H, $J = 0.8, 0.8$ Hz, CHO); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): Überschuss-Diastereomer: $\delta = 24.6$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 26.0 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.0 (OCH_2CH_2), 66.0 (OCH_2CH_2), 80.0 (OCHCH_2), 107.2 (OCHO), 201.5 (CHO). MS (PCI): m/z (%) = 173 (100), 157 (13), 127 (20).

8a: Zu einer Lösung von NaOH (1.20 g, 30 mmol) in Wasser (70 mL) gibt man unter Rühren eine Lösung von AgNO_3 (2.55 g, 15 mmol) in 70 mL Wasser. In die entstandene Suspension tropft man eine Lösung des Aldehyds **5a** (0.86 g, 5 mmol) in Diethylether (15 mL). Das Reaktionsgemisch wird 12 h bei Raumtemperatur gerührt. Danach wird filtriert und mit heißem Wasser nachgewaschen. Das alkalische Filtrat wird mit 2 M HCl angesäuert und die ausgefallene Säure mit Diethylether extrahiert. Die organischen Phasen werden über MgSO_4 getrocknet und der Rückstand nach Abtrennen des Lösungsmittels aus Petrolether umkristallisiert. Ausbeute: 0.80 g (4.30 mmol, 85%). Schmp. 95°C . $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3): Überschuss-Diastereomer: $\delta = 0.95$ (s, 9 H, *tBu*), 1.91 (m, 2 H, OCH_2CH_2), 3.77 (ddd, 1 H (ax), $J = 11.6, 11.5, 3.6$ Hz, OCH_2CH_2), 4.21 (ddd, 1 H (eq), $J = 11.5, 4.5, 1.7$ Hz, OCH_2CH_2), 4.22 (s, 1 H, OCHO), 4.30 (dd, 1 H (ax), $J = 10.6, 4.3$ Hz, OCHCH_2), 8.21 (s, 1 H, COOH); $^{13}\text{C-NMR}$ (125 MHz, CDCl_3): Überschuss-Diastereomer: $\delta = 25.3$ ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 28.7 ($\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 35.7 (OCH_2CH_2), 67.1 (OCH_2CH_2), 85.0 (OCHCH_2), 108.0 (OCHO), 173.4 (COOH).

(R)-(+)-9: Das Diastereomerengemisch von **8a** (1.88 g, 10 mmol) wird 12 h mit 18-proz. HCl (30 mL) bei 30°C gerührt. Nach Zugabe von Chloroform (100 mL) wird am Wasserabscheider solange azeotrop destilliert, bis kein

Wasser mehr abgeschieden wird. Die organische Phase wird getrocknet (MgSO_4), und nach Entfernen des Lösungsmittels wird der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Sdp. $103-105^\circ\text{C}/0.1$ Torr; Ausbeute: 0.67 g (6.60 mmol, 66%); $[\alpha]_D^{20} = +17.8$ ($c = 1$ in H_2O); Lit. [11]: $[\alpha]_D^{20} = +20.29$ ($c = 4$ in H_2O).

Eingegangen am 11. Juli 2000 [Z 15436]

- [1] H. Frauenrath, S. Reim, A. Wiesner, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 1103–1106.
- [2] A. Wille, S. Tomm, H. Frauenrath, *Synthesis* **1998**, 305–308.
- [3] Zur Isomerisierung von **1** mit neuartigen Ru-Komplexen siehe: H. Brunner, M. Prommesberger, *Tetrahedron: Asymmetry* **1998**, *9*, 3231–3239.
- [4] (–)-Me-DuPHOS = (–)-1,2-Bis[(2R,5R)-2,5-dimethylphospholanyl]-benzol (M. J. Burk, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8518–8519).
- [5] J. Albrecht, U. Nagel, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 444–446; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 407–409, zit. Lit.
- [6] Bezugsquelle: RESTEK GmbH, Sulzbacherstr. 15, 65812 Bad Soden, Deutschland.
- [7] C. Wattenbach, M. Maurer, H. Frauenrath, *Synlett* **1999**, 303–306.
- [8] Kristallstrukturanalyse von **rac-4b** ($\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{O}_5\text{Cl}$): Kristalle wurden bei 293 K aus Pentan gewonnen. Die Verbindung kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $\bar{P}1$ (Nr. 2), $a = 11.716(3)$, $b = 11.721(4)$, $c = 12.388(3)$ Å, $\alpha = 73.21(2)$, $\beta = 73.90(3)$, $\gamma = 85.15(3)$ °, $V = 1564.7$ Å³. Mit $Z = 2 \times 2$ und einem Molekulargewicht von $M_t = 314.77$ ergibt sich eine berechnete Dichte von $\rho_{\text{ber.}} = 1.336$ g cm⁻³. 8974 Reflexe wurden bei 150 K auf einem CAD4-Vierkreisdiffraktometer der Firma Enraf-Nonius gesammelt: $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 1.54179$ Å), Graphit-Monochromator, $\mu = 11.7$ cm⁻¹, keine Absorptionskorrektur. Die Lösung der Struktur erfolgte mit Direkten Methoden (GENSIN^[12], GENTAN^[13] aus XTAL3.4^[14]). Die Wasserstoffatome wurden in idealisierten Positionen berechnet und nicht verfeinert. Die abschließende Verfeinerung von 379 Parametern unter Verwendung von 4855 beobachteten Reflexen ($I > 4\sigma(I)$) nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Verwendung der vollständigen Matrix konvergierte bei $R(R_w) = 0.091(0.094)$, $w = (\sigma^2(F) + 0.0004F^2)^{-1}$ und einer min./max. Restelektronendichte von $-0.90/+0.86$ e Å⁻³. Die Verbindung kristallisiert mit zwei symmetrisch unabhängigen Molekülen in der asymmetrischen Einheit. Diese unterscheiden sich signifikant in ihrer Konformation (Abbildung 1). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-134153“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [9] a) M. Thiam, F. Chastrette, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1429–1432; b) M. Thiam, A. Slassi, F. Chastrette, R. Amouroux, *Synth. Commun.* **1992**, *22*, 83–95.
- [10] Zur Reinigung von technischer *m*-Chlorperbenzoësäure siehe: a) N. N. Schwartz, J. H. Blumbergs, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1976–1979; L. F. Fieser, M. Fieser, *Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 1, Wiley, New York, **1967**, S. 135–136.
- [11] J. W. E. Glattfeld, F. V. Sanders, *J. Am. Chem. Soc.* **1921**, *43*, 2675–2682.
- [12] V. Subramanian, S. Hall, GENSIN, *Xtal3.4 User's Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, G. S. D. King, J. M. Stewart), Lamb, Perth, **1995**, S. 141–148.
- [13] S. Hall, GENTAN, *Xtal3.4 User's Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, G. S. D. King, J. M. Stewart), Lamb, Perth, **1995**, S. 148–159.
- [14] *Xtal3.4 User's Manual* (Hrsg.: S. R. Hall, G. S. D. King, J. M. Stewart), Lamb, Perth, **1995**.