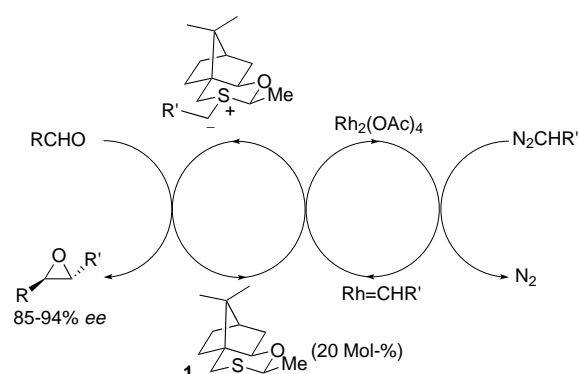


Katalytische asymmetrische Epoxidierung von Aldehyden mit Schwefel-Yliden und in situ hergestellten Diazoverbindungen**

Varinder K. Aggarwal,* Emma Alonso, George Hynd, Kevin M. Lydon, Matthew J. Palmer, Marina Porcelloni und John R. Studley

Die Entwicklung neuer Methoden zur katalytischen Epoxidierung zieht nach wie vor beträchtliche Aufmerksamkeit auf sich. Während sich die meisten Methoden auf die Oxidation von Alkenen^[1] konzentrieren, haben wir unsere Bemühungen auf die Epoxidierung von Carbonylverbindungen^[2] gerichtet. Vor kurzem berichteten wir über ein katalytisches asymmetrisches Verfahren zur direkten Umsetzung von Carbonylverbindungen zu Epoxiden unter neutralen Bedingungen und unter Verwendung substöchiometrischer Mengen an Sulfid **1** und Metallkatalysator (Schema 1).^[3]

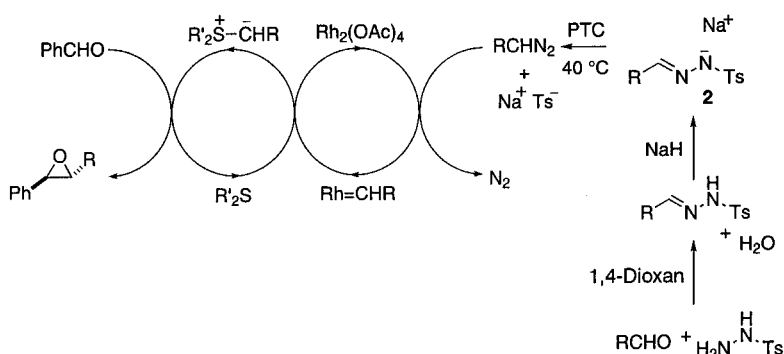


Schema 1. Katalysezyklus der Epoxidierung.

Eine Einschränkung der Durchführbarkeit der ursprünglichen Vorschrift liegt jedoch in der Notwendigkeit der Synthese und Handhabung von potentiell explosiven Diazoverbindungen.^[4] Im Mittelpunkt unserer Bemühungen stand daher die Entwicklung eines Verfahrens zur In-situ-Bildung der Diazoverbindung, das sich mit unserer bereits

etablierten Methode zur Epoxidierung verbinden lässt. Wir berichten nun über die erfolgreiche Umsetzung unseres Vorhabens und darüber hinaus über die Entwicklung eines neuartigen Verfahrens zur direkten Kupplung von zwei verschiedenen Aldehyden unter Bildung von Epoxiden unter Kontrolle der relativen und absoluten Konfiguration.

Wir konzentrierten uns bei unseren Bemühungen zur Bildung der Diazoverbindungen auf die Bamford-Stevens-Reaktion.^[5] Im Verlauf der Untersuchungen zeigte sich, dass Erwärmen einer Suspension des Tosylhydrazon-Salzes **2** (Tosyl(Ts) = Toluol-4-sulfonyl) in Gegenwart eines Phasentransferkatalysators^[6] (PTC; zur Erleichterung des Übergangs von der festen in die flüssige Phase) die Bildung der Diazoverbindung bei moderaten Temperaturen erlaubt.^[7] Diese modifizierte Vorschrift ist mit unserem etablierten Epoxidierungsverfahren vereinbar, es erwies sich als außergewöhnlich effizient (Schema 2, Tabelle 1, Nr. 1) und ist allgemein anwendbar (Tabelle 1). Alle aromatischen, heteroaromatischen und ungesättigten Aldehyde lieferten die entsprechenden Epoxide in hohen Ausbeuten und hoher *trans*-Selektivität (Nr. 1–7). Auch aliphatische Aldehyde konnten erfolgreich umgesetzt werden, wenn auch in etwas geringeren Ausbeuten und mit niedrigeren Selektivitäten (Nr. 8 und 9).



Schema 2. Eintropfkupplung einer Carbonylverbindung mit einem Tosylhydrazon-Salz oder einer zweiten Carbonylverbindung.

Tabelle 1. Ausbeuten und Isomenverhältnisse der aus Aldehyden und dem Tosylhydrazon-Salz **2** unter Verwendung von 0.2 Äquiv. Tetrahydrothiophen hergestellten Epoxide.

Nr.	Aldehyd	Ausb. [%] ^[a]	<i>trans</i> : <i>cis</i> ^[b]
1	Benzaldehyd	95	> 98:2
2	<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd	94	> 98:2
3	<i>p</i> -Chlorobenzaldehyd	86	> 98:2
4	<i>p</i> -Methoxybenzaldehyd	98	> 98:2
5	Pyridin-3-carbaldehyd	71	> 98:2
6	<i>trans</i> -Zimtaldehyd	97 ^[c]	> 98:2
7	<i>trans</i> -Crotonaldehyd	78 ^[c]	91:9
8	Cyclohexancarbaldehyd	69	65:35
9	Valeraldehyd	59	70:30

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt. [b] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. [c] ¹H-NMR-spektroskopisch am Rohprodukt bestimmt (die Epoxide sind an Kieselgel nicht stabil).

[*] Prof. V. K. Aggarwal,^[+] Dr. E. Alonso, Dr. G. Hynd, Dr. K. M. Lydon, Dr. M. J. Palmer, M. Porcelloni, Dr. J. R. Studley
Department of Chemistry
University of Sheffield
Brook Hill, Sheffield, S3 7HF (Großbritannien)

[+] Derzeitige Adresse:
School of Chemistry
Bristol University
Cantock's Close, Bristol BS8 1TS (Großbritannien)
Fax: (+44) 117-9298611
E-mail: V.Aggarwal@bristol.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde vom EPSRC (K.M.L., M.J.P., J.R.S.), von der Avecia (Stipendium an M.P.), von der Europäischen Union (Marie-Curie-Stipendium an E.A., HPMF-CT-1999-00076) und von der Universität Sheffield unterstützt. Wir danken Dr. J. Blacker (Avecia), Dr. R. V. H. Jones (Zeneca Agrochemicals) und Dr. R. Fieldhouse (Zeneca Agrochemicals) für ihr Interesse an dieser Arbeit.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Angesichts dieser Ergebnisse erschien es interessant, auch andere Tosylhydrazon-Salze in der Reaktion zu untersuchen. Zunächst wurden die arylsubstituierten Tosylhydrazon-Salze **2a–g** (Tabelle 2) eingesetzt. Die Ausbeuten der erhaltenen

Tabelle 2. Ausbeuten und Isomenverhältnisse der aus Benzaldehyd und den Tosylhydrazon-Salzen **2a–g** unter Verwendung von 0.2 Äquiv. Tetrahydrothiophen hergestellten Epoxide.

$\text{PhCHO} + \text{Ar}-\text{C}(\text{R}')=\text{N}-\text{N}^+\text{Ts} \xrightarrow[\text{20 Mol-\% BnEt}_3\text{N}^+\text{Cl}^-]{\text{1 Mol-\% Rh}_2(\text{OAc})_4, \text{20 Mol-\% Tetrahydrothiophen}, \text{MeCN}, 40^\circ\text{C}, 3\text{ h}} \text{Ar}-\text{C}(\text{R}')\text{O}-\text{Ph}$					
Nr.	Ar	R'	Salz	Ausb. ^[a] [%]	trans:cis ^[b]
1	<i>p</i> -ClC ₆ H ₄	H	2a	95	> 98:2
2	<i>p</i> -MeOC ₆ H ₄	H	2b	96	67:33
3	<i>p</i> -MeC ₆ H ₄	H	2c	73	80:20
4	<i>o</i> -MeC ₆ H ₄	H	2d	86	> 98:2
5	<i>p</i> -CNC ₆ H ₄	H	2e	89	> 98:2
6	2,4,6-Me ₃ C ₆ H ₂	H	2f	17	> 98:2
7	C ₆ H ₅	Me	2g ^[c]	86	> 98:2

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt. [b] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. [c] In situ aus 2,4,6-Triisopropylbenzolsulfonylhydrazon und Na HMDS (HMDS = 1,1,1,3,3,3-Hexamethyldisilazanid) als Base hergestellt.

Epoxide waren mit Ausnahme des sterisch anspruchsvollen Mesityl-Derivates (Nr. 6) durchweg hervorragend. Im Allgemeinen entstand ausschließlich das *trans*-Epoxid. Nur bei der Verwendung von Tosylhydrazon-Salzen mit einem elektronenliefernden Substituenten am Arylring war die Diastereoselektivität niedriger (Nr. 2 und 3). Aus Arylketonen hergestellte Tosylhydrazon-Salze wurden ebenfalls erfolgreich eingesetzt (Nr. 7). Darüber hinaus konnten wir aus den Alkenylhydrazonen **3–5** und Benzaldehyd Vinylepoxide in sehr guten Ausbeuten erhalten (Tabelle 3). Die erzielten

Tabelle 3. Ausbeuten und Isomenverhältnisse der aus Benzaldehyd und den alkenylsubstituierten Sulfonylhydrazonen **3–5** unter Verwendung von 1.0 Äquiv. Tetrahydrothiophen hergestellten Epoxide.

$\text{R}'-\text{C}(\text{R})=\text{CH}-\text{N}(\text{H})-\text{N}^+\text{Ts} \xrightarrow[\text{1 Äquiv. PhCHO}, 40^\circ\text{C}, 16\text{ h}]{\text{a) NaHMDS, THF, -78}^\circ\text{C}, 10-60\text{ min}; \text{b) 1 Mol-\% Rh}_2(\text{OAc})_4, \text{20-100 Mol-\% Tetrahydrothiophen}, \text{20 Mol-\% BnEt}_3\text{N}^+\text{Cl}^-} \text{R}'-\text{C}(\text{R})\text{O}-\text{CH}=\text{CH}-\text{Ph}$					
Nr.	R	R'	Hydrazon	Ausb. ^[a] [%]	trans:cis ^[b]
1	CH ₃	CH ₃	3	> 90	50:50
2 ^[c]	Ph	Ph	4	> 90	67:33
3	H	SiMe ₃	5	76 ^[d]	50:50

[a] ¹H-NMR-spektroskopisch am Rohprodukt bestimmt (die Epoxide sind an Kieselgel nicht stabil). [b] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. [c] Unter Verwendung von 0.2 Äquiv. Tetrahydrothiophen. [d] Ausbeute des reinen, an Kieselgel stabilen Epoxids.

Diastereoselektivitäten waren allerdings nicht zufrieden stellend und stehen im Mittelpunkt unserer gegenwärtigen Bemühungen.

Nach der erfolgreichen In-situ-Bildung der Diazokomponente versuchten wir, auch das Hydrazon in situ zu erzeugen. Bemerkenswerterweise gelang auch dies (Tabelle 4) und ermöglicht so eine atomökonomische Eintopfreaktion zur

Tabelle 4. Ausbeuten und Isomenverhältnisse der aus Aldehyden und in situ gebildetem Tosylhydrazon-Salz **2** unter Verwendung von 0.2 Äquiv. Tetrahydrothiophen hergestellten Epoxide.

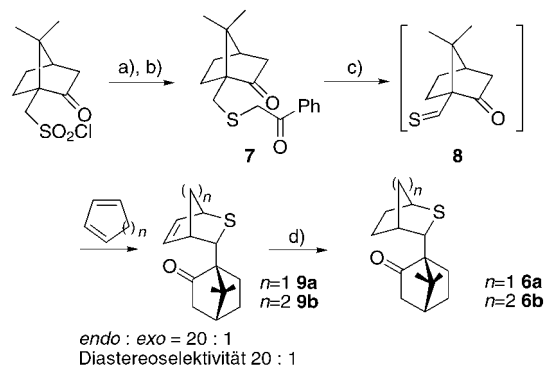
$\text{TsNHNH}_2 \xrightarrow[\text{1.1 Äquiv.}]{\text{a) 1.05 Äquiv. PhCHO, 1,4-Dioxan, RT, 0.5 h; b) 1.1 Äquiv. NaH, RT, 1 h; c) 1 Mol-\% Rh}_2(\text{OAc})_4, \text{20 Mol-\% Tetrahydrothiophen}, \text{20 Mol-\% BnEt}_3\text{N}^+\text{Cl}^-, \text{1 Äquiv. RCHO}, 40^\circ\text{C}, 6\text{ h}}$			
Nr.	Aldehyd RCHO	Ausb. ^[a] [%]	trans:cis ^[b]
1	Benzaldehyd	70	> 98:2
2	<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd	81	> 98:2
3	<i>p</i> -Methoxybenzaldehyd	70	> 98:2
4	Pyridin-3-carbaldehyd	40	> 98:2
5	Cyclohexancarbaldehyd	30	70:30
6	Valeraldehyd	43	80:20

[a] Ausbeute an isoliertem Produkt. [b] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt.

Verknüpfung zweier verschiedener Aldehyde zu Epoxiden. Damit haben wir ein allgemeines, anwenderfreundliches katalytisches Verfahren zur Herstellung von Epoxiden durch Verknüpfung einer Carbonylkomponente mit einem Tosylhydrazon-Salz oder einer zweiten Carbonylkomponente beschrieben (Schema 2).

Unsere Bemühungen, dieses Verfahren unter Verwendung des Thioacetals **1**, das zur Epoxidierung mit zuvor hergestelltem Phenylhydrazonmethan^[3] mit Erfolg eingesetzt wird, asymmetrisch durchzuführen, lieferten die entsprechenden Epoxide nur in geringen Ausbeuten. Daher begannen wir, eine Reihe stabiler mono- und bicyclischer chiraler Sulfide auf der Basis von Thiolanen, Thianen und 1,4-Oxathianen zu synthetisieren. In diesen umfangreichen Untersuchungen erwiesen sich die verbrückten bicyclischen Sulfide **6a, b** als außergewöhnlich gut geeignet.

Das [2.2.1]Bicyclosulfid **6a** wurde in vier Stufen ausgehend von Camphersulfonylchlorid in einer Gesamtausbeute von 48 % hergestellt (Schema 3). Der Schlüsselschritt dieser Synthese war die Cycloaddition des Thioaldehyds **8** (der photochemisch aus Phenacylsulfid **7** erhalten wurde) mit Cyclopentadien.^[8] Diese Reaktion war nicht nur hochgradig *endo*-selektiv, sondern außerdem ausgesprochen diastereoselektiv: Als einziges diastereomeres Cycloaddukt wurde **9a** in 76 % Ausbeute erhalten. Dessen Hydrierung lieferte das Sulfid **6a**,



Schema 3. a) PPh₃, 1,4-Dioxan/H₂O (4/1), 1 h, Rückfluss, 92 %; b) PhCOCH₂Cl, K₂CO₃, THF, RT, 20 h, 82 %; c) UV (*hν*), CH₂Cl₂, 20 °C, 6 h, Cyclopentadien → **9a** (76 %) oder Cyclohexadien → **9b** (40 %); d) H₂, Pd-S/C, EtOH, RT, 3 h, **6a** (84 %), **6b** (82 %).

das nach Umkristallisation analysenrein anfiel und dessen Struktur durch Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde. Das [2.2.2]Bicyclosulfid **6b** war analog zugänglich (Schema 3).

Mit dem Sulfid **6a** wurden die Bedingungen für die Epoxidierung optimiert. Die Menge an Sulfid konnte ohne einen signifikanten Einfluss auf Ausbeute oder Enantioselectivität von 20 auf 5 Mol-% verringert werden (Tabelle 5, Nr. 1). Außerdem ließ sich das Sulfid ohne Verlust der asymmetrischen Induktion reisolieren und wiedereinsetzen. Mit dem Sulfid **6b** wurden ähnlich hohe Ausbeuten und Enantioselectivitäten erzielt (Tabelle 5, Nr. 2), die weiteren Untersuchungen wurden allerdings mit dem in höheren Ausbeuten zugänglichen **6a** durchgeführt.

Tabelle 5. Ausbeuten, Enantioselectivitäten und Diastereoselectivitäten der aus Aldehyden und dem Tosylhydrazon-Salz **2** unter Verwendung von 0.05 Äquiv. **6a** hergestellten Epoxide.^[a]

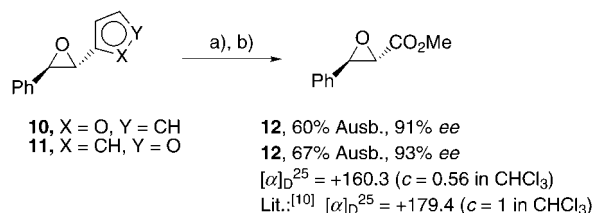
Nr.	Aldehyd	Ausb. ^[b] [%]	d.r. ^[c]	ee [%]
1	Benzaldehyd	82	> 98:2	94
2	Benzaldehyd ^[d]	82	> 98:2	92
3	<i>p</i> -Nitrobenzaldehyd	75	> 98:2	92
4	<i>p</i> -Chlorobenzaldehyd	80	> 98:2	91
5	<i>p</i> -Methoxybenzaldehyd	68	> 98:2	92
6	<i>p</i> -Tolualdehyd	84	> 98:2	90
7	<i>o</i> -Tolualdehyd	68	> 98:2	90
8	<i>trans</i> -Zimtaldehyd	70 ^[e]	98:2	87
9	Cyclohexancarbaldehyd	58	88:12	90
10	2-Furfural	60 ^[e]	98:2	91
11	3-Furfural	77	98:2	92

[a] Aldehyd (1.0 mmol), Tosylhydrazon-Natriumsalz **2** (2.0 mmol), Sulfid **6a** (0.05 mmol), Phasentransferkatalysator (0.05 mmol), Rh₂(OAc)₄ (0.01 mmol), CH₃CN (0.8 mL). [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt (die Epoxide sind an Kieselgel nicht stabil). [d] Mit **6b** statt **6a**.

Das neue Verfahren konnte erfolgreich auf eine Reihe von aromatischen, heteroaromatischen, ungesättigten und aliphatischen Aldehyden angewendet werden. In allen Fällen erzielte man hohe Ausbeuten, hohe Diastereoselectivitäten und hohe Enantioselectivitäten (Tabelle 5), was die generelle Anwendbarkeit dieser Methode untermauert.

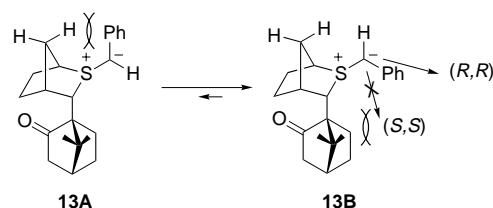
Die Reaktion beschrieben in Tabelle 5, Nr. 1 wurde auch im 50-mmol-Maßstab durchgeführt, wobei ähnliche Ausbeuten und Enantioselectivitäten erhalten wurden (78 bzw. 92 %). Durch eine Vergrößerung des Ansatzes konnte die eingesetzte Menge an Rh₂(OAc)₄ und Phasentransferkatalysator weiter verringert werden. Eine Durchführung der Reaktion in diesem Maßstab nach dem Ex-situ-Verfahren^[4] wäre nicht unbedenklich gewesen.

Schließlich wurde die präparative Anwendbarkeit dieses Verfahrens durch die Umwandlung von Epoxiden, die sich von Furanaldehyd ableiten, in Glycidester, die vielseitige und weit verbreitete Intermediate in der organischen Synthese sind, mit hohem Enantiomerenüberschuss demonstriert (Schema 4). Die Oxidation von **10/11** mit RuCl₃/NaIO₄ mit anschließender Veresterung^[9] lieferte die Glycidester in guten Ausbeuten. Die absolute Konfiguration der Glycidester wurde durch Vergleich der Drehwerte mit Literaturwerten^[10] bestimmt, was die stereochemische Zuordnung der eingesetzten Epoxide zusätzlich belegt.



Schema 4. a) RuCl₃ (2 Mol-%), NaIO₄ (4 Äquiv.), MeCN/CCl₄/H₂O, RT, 3 h; b) CH₂N₂, Et₂O, RT.

Die beobachtete hohe Enantioselectivität kann mit folgendem Modell erklärt werden.^[11] Von den beiden freien Elektronenpaaren des Sulfid-Schwefelatoms reagiert nur das *exo*-ständige, wobei das Sulfonium-Ylid **13** entsteht.^[12] Dieses Ylid kann die Konformationen **13A** oder **13B** einnehmen, wobei **13B** wegen der in **13A** auftretenden sterischen 1,4-Wechselwirkung stark begünstigt sein sollte (Schema 5). Die Seiten-



Schema 5. Modell zur Erklärung der Enantioselectivität.

selectivität des Ylids wird durch den sterisch anspruchsvollen Campherrest kontrolliert, der einen Angriff von der *Si*-Seite verhindert, sodass das *R,R*-Epoxid gebildet wird. Für eine hohe Enantioselectivität ist es daher wichtig, die Konformation und die Seitenselectivität des Ylids zu kontrollieren. Die Kontrolle der Ylid-Konformation resultiert aus der Starrheit des bicyclischen Systems. Die im Konformer **13A** auftretenden sterischen Wechselwirkungen können daher nicht durch kleine Änderungen der Bindungswinkel am S-Atom im starren Bicyclus verringert werden. Dies führt zu einem signifikanten Energieunterschied der beiden Ylid-Konformere **13A/B** und in Verbindung mit der durch die sperrige Camphereinheit hervorgerufene Seitenselectivität zur beobachteten hohen Enantioselectivität.

Wir haben hier erstmalig eine neue Klasse von Sulfiden vorgestellt, die in einer Menge von nur 5 Mol-% bei der Verknüpfung einer Reihe verschiedener Aldehyde mit Tosylhydrazon-Salzen die Produkte mit hohen Diastereoselectivitäten, Enantioselectivitäten und Ausbeuten geben. Dieses Verfahren konnte auch in größerem Maßstab durchgeführt werden und ist eine präparativ nützliche Methode für die direkte Umwandlung von Carbonylverbindungen in Epoxide unter Kontrolle der relativen und absoluten Konfiguration.

Experimentelles

Epoxidierung von Benzaldehyd (50-mmol-Maßstab): In einen 100-mL-Zweihalskolben gab man nacheinander **6a** (62.5 mg, 2.5 mmol), wasserfreies Acetonitril (50 mL), Rhodium(II)-acetat-Dimer (110 mg, 0.25 mmol), Benzyltriethylammoniumchlorid (228 mg, 1.0 mmol), Benzaldehyd (5.1 mL, 50 mmol) und das Tosylhydrazon-Natriumsalz **2** (22.3 g, 75 mmol). Die Reaktionsmischung wurde unter Inertgas (N₂) bei 40 °C 2 d mit einem KPG-Rührer gerührt. Nach Zugabe von Wasser (25 mL) und

Ethylacetat (25 mL) wurden die Phasen getrennt, die wässrige Phase wurde zweimal mit jeweils 25 mL Ethylacetat extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über MgSO_4 getrocknet, filtriert und im Vakuum eingengt. Zur Bestimmung der Diastereoselektivität wurde das Rohprodukt $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch untersucht. Das Stilbenoxid (7.6 g, 78 %) wurde Flash-säulenchromatographisch gereinigt.

Eingegangen am 22. November 2000 [Z16153]

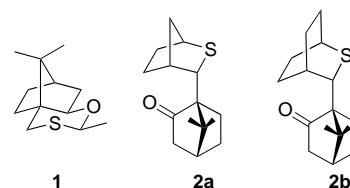
- [1] a) T. Katsuki in *Comprehensive Asymmetric Catalysis II* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**, S. 621–648; b) E. N. Jacobsen, M. H. Wu in *Comprehensive Asymmetric Catalysis II* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**, S. 649–677.
- [2] a) V. K. Aggarwal in *Comprehensive Asymmetric Catalysis II* (Hrsg.: E. N. Jacobsen, A. Pfaltz, H. Yamamoto), Springer, Berlin, **1999**, S. 679–693; b) A. H. Li, L. X. Dai, V. K. Aggarwal, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2341–2372.
- [3] a) V. K. Aggarwal, J. G. Ford, S. Fonquerna, H. Adams, R. V. H. Jones, R. Fieldhouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 8328–8339; b) V. K. Aggarwal, J. G. Ford, A. Thompson, R. V. H. Jones, M. Standen, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7004–7005; c) V. K. Aggarwal, *Synlett* **1998**, 329–336.
- [4] M. Regitz, G. Maas, *Diazo Compounds: Properties and Synthesis*, Academic Press, London, **1996**. Da wir innerhalb von fünf Jahren bei der Destillation von Phenylhydrazomethan dreimal eine Explosion erleben mussten, führten wir dieses Experiment nur in einer Ansatzgröße bis 1 mmol durch und beschäftigten uns mit der Suche nach einer alternativen Vorschrift.
- [5] Für vergleichbare Arbeiten siehe: W. R. Bamford, T. S. Stevens, *J. Chem. Soc.* **1952**, 4735–4740.
- [6] Für verwandte Arbeiten siehe: S. Wulfman, S. Yoosefian, J. M. White, *Synth. Commun.* **1978**, 8, 569–572.
- [7] Diese Vorschrift kann auch zur Homologisierung von Aldehyden verwendet werden: V. K. Aggarwal, J. De Vicente, B. Pelotier, I. P. Holmes, R. V. Bonnert, *Tetrahedron Lett.* **2000**, 41, 10327–10331; siehe auch: S. R. Angle, M. L. Neitzel, *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 6458–6461.
- [8] a) E. Vedejs, T. H. Eberlein, D. J. Mazur, C. K. McClure, D. A. Perry, R. Ruggeri, E. Schwartz, J. S. Stuls, D. L. Varie, R. G. Wilde, S. Wittemberger, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 1556–1562; b) E. Vedejs, J. S. Stuls, R. G. Wilde, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 5452–5460.
- [9] a) Y. Tokoro, Y. Kobayashi, *Chem. Commun.* **1999**, 807–808; b) J.-N. Denis, A. E. Greene, A. Aarãa Serra, M.-J. Luche, *J. Org. Chem.* **1986**, 51, 46–50.
- [10] L. He, H. S. Byun, R. Bittman, *Tetrahedron Lett.* **1998**, 39, 2071–2074.
- [11] Zur Diskussion der Diastereoselektivität siehe: V. K. Aggarwal, S. Calamai, J. G. Ford, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1997**, 593–599.
- [12] Die Alkylierung des Sulfids **6** mit Benzylbromid ergab als einziges Produkt ein Sulfoniumsalz, dessen Konfiguration durch Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde. Die vollständigen experimentellen Daten werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.

Verwendung chiraler Sulfide zur katalytischen asymmetrischen Aziridinierung und Cyclopropanierung mit in situ gebildeter Diazokomponente**

Varinder K. Aggarwal,* Emma Alonso, Guangyu Fang, Marco Ferrara, George Hynd und Marina Porcelloni

In der voranstehenden Zuschrift^[5] haben wir einen hoch-effizienten katalytischen Prozess zur Herstellung von Epoxiden aus Carbonylverbindungen mit hoher Enantioselektivität beschrieben. Hier möchten wir die Erweiterung dieser Methoden in Hinblick auf die asymmetrische Aziridinierung von Iminen^[1] und die asymmetrische Cyclopropanierung elektronenarmer Alkene^[2] vorstellen.

Wie wir bereits berichteten, lassen sich 1,3-Oxathiane **1** in guten Ausbeuten und mit hohen Enantioselektivitäten in Aziridinierungen^[3] und Cyclopropanierungen^[4] umsetzen.



Jedoch sind derartige Prozesse mit Gefahren verbunden, können nicht einfach auf beliebig große Ansätze übertragen werden, und außerdem kann hierbei das Sulfid nicht vollständig zurückgewonnen werden. Diese Probleme bei der Epoxidierung konnten von uns durch die In-situ-Bildung der Diazokomponente und die Entwicklung einer neuen Klasse chiraler, unter den Reaktionsbedingungen stabiler Sulfide **2**^[5] erfolgreich gelöst werden. Daraufhin stellte sich uns die Frage, ob diese neuen Bedingungen und neuen Sulfide mit Aziridinierungs- und Cyclopropanierungsbedingungen kompatibel sind.

Für die Aziridinierung des von Benzaldehyd abgeleiteten *N*-2-(Trimethylsilyl)ethansulfonyl(SES)-Imins^[6] (dieses Imin

[*] Prof. V. K. Aggarwal,^[+] Dr. E. Alonso, G. Fang, M. Ferrara, Dr. G. Hynd, M. Porcelloni
Department of Chemistry
University of Sheffield
Brook Hill, Sheffield, S37HF (Großbritannien)

[+] Derzeitige Adresse:
School of Chemistry
Bristol University
Cantock's Close, Bristol, BS8 1TS (Großbritannien)
Fax: (+44) 117-9298611
E-mail: V.Aggarwal@bristol.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde von der AVECIA (M.P.), vom EPSRC (M.F.), von der EU (Marie-Curie-Stipendium an E.A.; HPMF-CT-1999-00076), vom Lu'an Teacher's College und vom Bildungsminister der Volksrepublik China (G.F.) sowie von der Universität Sheffield unterstützt. Wir danken Dr. J. Blacker (Avecia), Dr. R. V. H. Jones (Zeneca Agrochemicals) und Dr. R. Fieldhouse (Zeneca Agrochemicals) für ihr Interesse und ihre Unterstützung dieser Arbeit.



Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.