

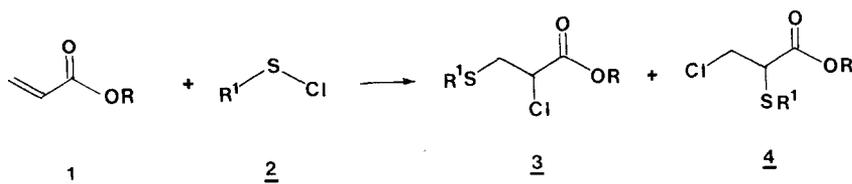
DIASTEREOSELEKTIVE ADDITION VON BENZOLSULFENYLCHLORID
 AN OPTISCH AKTIVE PROPENSAUREESTER †

Franz Effenberger*, Thomas Beisswenger und Heinz Isak

Institut für Organische Chemie der Universität Stuttgart
 Pfaffenwaldring 55, D - 7000 Stuttgart 80

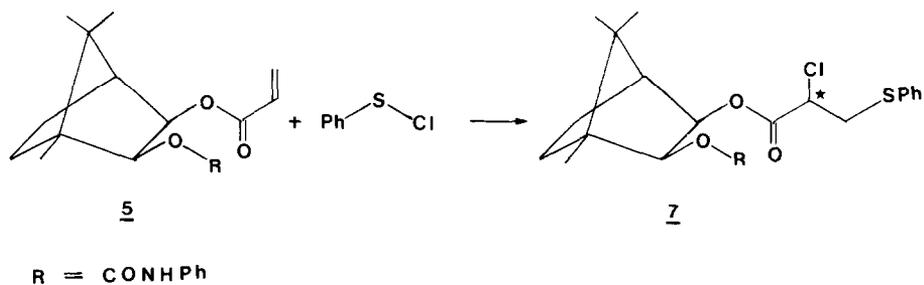
Abstract: The addition of benzene sulfenylchloride to optical active bornyl propenoates 5 and 6, resp. leads with high diastereoselectivity mainly to 2-chloro-3-phenylthio-propionates 7 and 8 resp.

Bei der Addition von Sulfenylchloriden 2 an α, β -ungesättigte Carbonsäureester 1 entstehen die stellungsisomeren Additionsprodukte 3 und 4, deren Bildung über Thiiranium-Zwischenstufen und sich anschließende nucleophile Ringöffnung postuliert wird¹.



Im Rahmen von Untersuchungen über die Synthese substituierter Cysteine konnten Bedingungen für die fast ausschließliche Bildung der Isomeren 3 entwickelt werden², die sich mit hohen Ausbeuten über die Azide und deren Hydrierung in die entsprechenden racemischen Cysteinderivate überführen lassen².

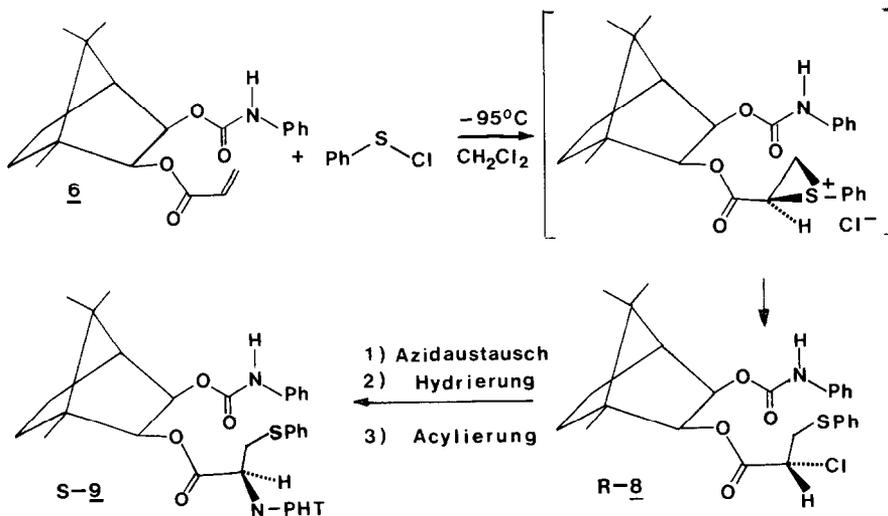
Ausgehend von den von G. Helmchen et al.³ für optische Induktionen erfolgreich eingesetzten enantiomerenreinen 2(3)-Hydroxy-3(2)-N-phenylcarbamoyloxy-bornanen konnten wir mit Acrylsäurechlorid die Bornylester 5 bzw. 6 in guten Ausbeuten herstellen. Die Addition von Benzolsulfenylchlorid an diese Ester zu den Addukten 7 bzw. 8⁴ erfolgt mit z.T. sehr hoher Diastereoselektivität (Tabelle). Neben 7 bzw. 8 werden erwartungsgemäß auch die mit 4 vergleichbaren Stellungsisomeren gebildet (25-40%), die aus dem Reaktionsgemisch durch Behandlung mit Triethylamin entfernt wurden.



Edukte	Lösungsmittel	R.T. (°C)	Produkte(Ausb.%)			
			R	S	DA ^{a)}	
<u>5</u>	CH ₂ Cl ₂	-95	<u>7</u>	5	67	87
	CH ₂ Cl ₂	20	<u>7</u>	6	66	80
	CH ₃ CN	20	<u>7</u>	20	51	44
<u>6</u>	CH ₂ Cl ₂	-95	<u>8</u>	65	0	97
	CH ₃ CN	20	<u>8</u>	34	20	25

a) ³⁰⁰ 1H-NMR- und HPLC-Bestimmung.

Die Absolute Konfiguration des Additionsproduktes 8 wurde chemisch ermittelt. Durch Azidaustausch und anschließende Hydrierung wird aus 8 das entsprechende Cysteinderivat mit inverser Konfiguration erhalten, das in das N-Phthaloyl-Derivat 9 überführt wurde. Die Vergleichsverbindungen wurden durch Umsetzung der optisch aktiven S-Phenyl-N-phthaloylcysteinchloride mit dem 2-Hydroxy-3-N-phenylcarbamoyloxy-bornan hergestellt. Aus den spektroskopischen Daten und Drehwerten⁵ der auf beiden Wegen hergestellten Verbindungen 9 ergibt sich für das dominierende Additionsprodukt 8 die R-Konfiguration.



Literatur und Anmerkungen

† Herrn Prof. Dr. Franz Lingens zum 60. Geburtstag gewidmet.

- 1) a) H. Brintzinger und M. Langheck, Chem. Ber. 87, 325 (1954). - b) W.A. Thaler, W.H. Mueller und P.E. Butler, J.Am.Chem.Soc. 90, 2069 (1968).
- 2) a) Th. Beisswenger, Dissert. Univ. Stuttgart 1981. - b) F. Effenberger und Th. Beisswenger, DE 32 00 994 (15.1.1982) [C.A. 100, 34 833 x (1984)].
- 3) a) G. Helmchen und R. Schmierer, Angew.Chem,Int.Ed.Engl. 20, 205 (1981). - b) T. Poll, G. Helmchen und B. Bauer, Tetrahedron Lett. 25, 2191 (1984).
- 4) (1R)-2-exo-[(2R)-2-Chlor-3-(phenylthio)propionyloxy]-3-exo-(N-phenylcarbamoyloxy)-bornan (R-8), ¹H-NMR (CDCl₃, 300 MHz), ABX-System des Propionyloxy-Restes: 3.27 (dd, J_{AX}=5.13, J_{AB}=-13.95, 1H, H^A), 3.47 (dd, J_{BX}= 9.93, J_{AB}= -13.95, 1H, H^B), 4.25 (dd, J_{BX}=9.93, J_{AX}=5.13, 1H, H^X). - MS (20 eV, 0.1 mA), C₂₆H₃₀ClNO₄ (488.046) m/e=489(3), 488(2), 487(M⁺, 8), 453(11), 452(40), 451(100), 315(22), 164(10), 163(95).
- 5) (1R)-2-exo-[(2S)-3-(Phenylthio)-2-phthalimidopropionyloxy]-3-exo-(N-phenylcarbamoyloxy)-bornan (S-9), [α]_D²⁰ = -19.1° (c=1.0, CHCl₃). Vergleichsverb.: [α]_D²⁰ = -19.7° (c=1.0, CHCl₃). (1R)-2-exo-[(2R)-3-(Phenylthio)-2-phthalimidopropionyloxy]-3-exo-(N-phenylcarbamoyloxy)-bornan (R-9), [α]_D²⁰ = 138° (c=1.0, CHCl₃). Vergleichsverb.: [α]_D²⁰ = 137° (c=1.0, CHCl₃).

(Received in Germany 3 April 1985)