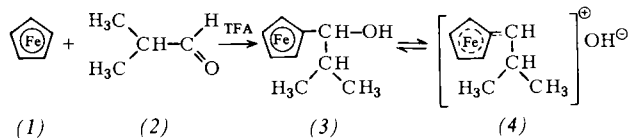
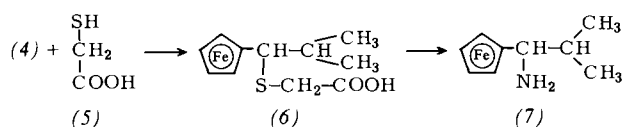


TFA^[1], der Erhöhung der elektrophilen Reaktivität von Carbonylverbindungen durch *O*-Protonierung^[2] und der Rolle, die das α -Ferrocenylisobutyl-Kation (4)^[4] in der Chemie des α -Ferrocenylisobutylamins (7) spielt^[3], (7) ist das asymmetrisch induzierende chirale Bezugssystem der Peptidsynthese durch stereoselektive Vierkomponenten-Kondensation^[4].



Löst man (1) und (2) in TFA (Konzentrationen je 1 mol/l), so entstehen laut ¹H-NMR-Spektrum^[5] innerhalb weniger Minuten erhebliche Mengen an (4).

Versetzt man das Reaktionsgemisch nach 30 min bei 20°C mit überschüssiger Thioglykolsäure (5)^[6,7], so erhält man bis zu 60% *S*-(α -Ferrocenylisobutyl)-thioglykolsäure (6), während 35% Ferrocen (1) zurückgewonnen werden können. Nach 3 h beträgt die Ausbeute an (6) 80%, und es kann kein Ferrocen mehr isoliert werden.



Diese Reaktion ist präparativ wichtig, weil (6) sich leicht in (7) überführen läßt, dessen bisherige Synthesen^[3] erheblich aufwendiger sind.

Arbeitsvorschrift

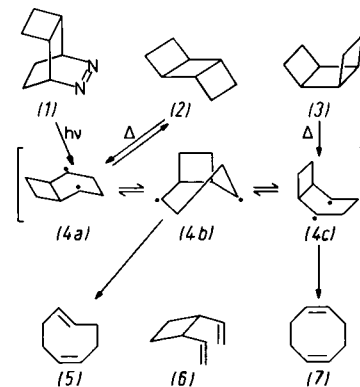
Synthese von (6): 1.86 g (10 mmol) (1) und 1.8 ml (20 mmol) (2) werden in 10 ml TFA gelöst und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Man gibt 5 ml (70 mmol) (5) zu, rührt 15 min und neutralisiert langsam mit gesättigter NaHCO₃-Lösung, bis die grünbraune Farbe in orange übergeht. Das Gemisch wird mit 100 ml 10proz. Natronlauge und 100 ml CH₂Cl₂ versetzt. Man trennt die Phasen, extrahiert die organische Phase noch einmal mit 100 ml 10proz. Natronlauge und zweimal mit je 100 ml Wasser und extrahiert schließlich die vereinigten wäßrigen Lösungen zweimal mit CH₂Cl₂. Die wäßrige Phase wird mit Schwefelsäure angesäuert, bis sich (6) in Form einer gelbweißen Trübung abzuschcheiden beginnt. Man extrahiert dreimal mit CH₂Cl₂, trocknet die vereinigten Extrakte mit Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel ab. (6) hinterbleibt als rotes Öl, das langsam kristallisiert. Es wird aus Ether und Cyclohexan umkristallisiert; Ausbeute 2.65 g (80%), Fp = 82°C.

Eingegangen am 30. Juni 1978 [Z 38]

Neuartige Bildungsweise von *cis,trans*-1,5-Cyclooctadien^[**]

Von Hans-Dieter Martin, Bernd Heiser und Michael Kunze^[*]

Hochgespannte, *trans*-konfigurierte Doppelbindungen in achthgliedrigen Ringen werden durch Eliminierung^[1a], Olefin-Inversion^[1b], elektrocyclische Ringöffnung^[1c], Cycloreversion^[1d] oder Thermolyse^[1e] erzeugt. Als photochemische Methode wird bisher die *cis,trans*-Isomerisierung *cis*-konfigurierter Doppelbindungen angewendet^[2]. Wir berichten hier über photochemische und thermische Fragmentierungen der cyclischen Azoverbindung (1)^[3], die in teilweise brauchbaren Ausbeuten zu *cis,trans*-1,5-Cyclooctadien (5) führen.



Ausgangspunkt der Studien an (1) war der frühere Befund, daß (5) ein Hauptprodukt der thermisch induzierten Valenzisomerisierung der Tricyclooctane (2) und (3) ist^[1e]; als produktbestimmende Zwischenstufe wurde ein Diradikaloid (4) mit drei ausgezeichneten Konformationen (4a)–(4c) postuliert, die die für eine stereoelektronisch günstige Spaltung erforderlichen geometrischen Voraussetzungen besitzen. Eine Konsequenz dieser Hypothese war die Suche nach weiteren Vorstufen für (4) und damit für (5). Vom präparativen Standpunkt aus schien die Fragmentierung von 7,8-Diazatricyclo[4.2.2.0^{2,5}]dec-7-en (1)^[3] am geeignetsten.

Bestrahlung von (1) ($\lambda_{\max} = 384 \text{ nm}$, $\epsilon = 164$) in Pentan ergibt erwartungsgemäß als Hauptprodukt (5). In Ether^[3] ist die Ausbeute an (5) wesentlich geringer (Tabelle 1). Die präparative Trennung der Produkte ist aufgrund der hohen Empfind-

Tabelle 1. Photolyse und Gasphasenthermolyse (Strömungssystem) von (1), (2) und (5). Bedingungen (A): Thermolyse bei 300°C/14 Torr; Bedingungen (B): Thermolyse bei 290°C/34 Torr.

Edukt	Bedingungen	Produktgemisch [%] [a]			
		(2)	(5)	(6)	(7)
(1)	h ν , Pentan	22	53	12	13
(1)	h ν , Acetonitril	19	59	11	11
(1)	h ν , Ether	45	18	19	18
(1)	h ν , Aceton	17	56	14	11
(2)	(A), 37% Umsatz	63	17	4	15
(2)	(B), 91% Umsatz	9	20	4	63
(5)	(B), 58% Umsatz		42	5	50
(1)	(B), 40% Umsatz	3	5	2	88

[a] In einigen Fällen enthält das Produktgemisch geringe Mengen an *trans*-1,2-Divinylnorbornen und 4-Vinylcyclohexen. Die Zusammensetzung des Produktgemisches wurde gaschromatographisch direkt nach der Photolyse oder Thermolyse bestimmt.

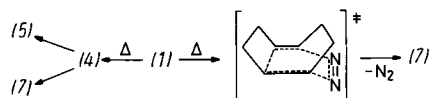
[*] Prof. Dr. H.-D. Martin, cand. chem. B. Heiser, Dipl.-Chem. M. Kunze Institut für Organische Chemie der Universität Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] 28. Mitteilung der Reihe „Kleine Ringe“. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt. – 27. Mitteilung: H.-D. Martin, R. Iden, H. J. Schiwiek, Tetrahedron Lett., im Druck.

- [1] T. D. Turbitt, W. E. Watts, J. Chem. Soc. Perkin II 1974, 177, 185.
- [2] V. A. Palm, Ü. L. Haldna, A. J. Talvik in S. Patai: The Chemistry of the Carbonyl Group. Interscience, New York 1966, S. 421 ff.
- [3] G. Eberle, I. Lagerlund, I. Ugi, R. Urban, Tetrahedron 34, 977 (1978), zit. Lit.
- [4] R. Urban, I. Ugi, Angew. Chem. 87, 67 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 61 (1975); R. Urban, G. Eberle, D. Marquarding, D. Rehn, H. Rehn, I. Ugi, ibid. 88, 644 (1976) bzw. 15, 627 (1976); R. Urban, D. Marquarding, I. Ugi, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem., im Druck.
- [5] V. I. Sokolov, P. V. Petrovski, A. A. Kaidze, O. A. Reutlov, J. Organomet. Chem. 76, C 15 (1974).
- [6] G. Eberle, I. Ugi, Angew. Chem. 88, 509 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 492 (1976).
- [7] A. Ratajczak, B. Misterkiewicz, J. Organomet. Chem. 91, 73 (1975).

lichkeit von (5) mit geringen Verlusten verbunden. (5) wurde direkt im Photolysat mit Hexachlorcyclopentadien umgesetzt.

Die Thermolyse des Tricyclus (2) führt unter Bedingungen (A) ebenfalls zu (5) als einem Hauptprodukt. Unter Bedingungen B machen sich die Thermolabilität von (5) und die Isomerisierung zu (7) bemerkbar. Auch die Thermolyse von (5) selbst (Bedingungen B) ergibt überwiegend (7). Bemerkenswert ist die Thermolyse von (1). Die a priori zu erwartende erhebliche Bildung von (5) wird nicht beobachtet; Hauptprodukt ist das *cis,cis*-Dien (7). Dies weist darauf hin, daß die thermische Fragmentierung von (1) über das Diradikaloid



(4) zum *cis,trans*-Dien (5) – im Gegensatz zum photochemischen Zerfall – nur in untergeordnetem Maß stattfindet, und daß als dominierende Reaktion die konzertierte $[\sigma_s + \sigma_s + \sigma_s]$ -Fragmentierung zu (7) abläuft, in Einklang mit Experimenten^[5], die die Fähigkeit des Cyclobutanrings zur Partizipierung belegen. Auch die positive Aktivierungsentropie dieses Prozesses^[3] ist damit vereinbar^[6]. Die Vermutung, daß (1) an der Grenze vom konzertierten zum diradikalischen Zerfall einzuordnen ist^[5], wird somit bestätigt.

Arbeitsvorschrift

1.00 g (7.35 mmol) (1) wird in wasser- und olefinfreiem Pentan (40 ml) 6 h bei -10°C bestrahlt (150 W-Hg-Hochdruckbrenner, Duran). Der Umsatz an (1) beträgt 50 % (Abnahme der Extinktion des $n \rightarrow \pi^*$ -Übergangs bei 384 nm). Nach Zugabe von 500 mg (1.85 mmol) Hexachlorcyclopentadien entfernt man die flüchtigeren Bestandteile im Wasserstrahlvakuum und destilliert den Rückstand bei $135\text{--}145^\circ\text{C}/0.001$ Torr in einer Kugelrohr-Apparatur; Ausbeute an Addukt $\text{C}_{13}\text{H}_{12}\text{Cl}_6$ ^[4] 360 mg (52 %); $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4): $\delta = 1.80\text{--}2.45$ (m, 8H, CH_2), $2.50\text{--}2.75$ (m, 1H, CH), $2.75\text{--}2.90$ (m, 1H, CH), 5.65 (m, 2H, olefinisch).

Eingegangen am 26. Juni 1978 [Z 40]

- [1] a) Siehe z. B. J. L. Coke, M. C. Mourning, J. Am. Chem. Soc. 90, 5561 (1968); b) siehe z. B. A. J. Bridges, G. H. Whitham, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 142; c) C. B. Reese, A. Shaw, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1975, 2422; d) M. Jones, P. Temple, E. J. Thomas, G. H. Whitham, ibid. 1 1974, 433; e) H.-D. Martin, E. Eisenmann, Tetrahedron Lett. 1975, 661; H.-D. Martin, M. Hekman, G. Rist, H. Sauter, D. Bellu, Angew. Chem. 89, 420 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 406 (1977).
[2] Siehe z. B. J. A. Deyrup, M. Betkouski, J. Org. Chem. 37, 3561 (1972).
[3] H. Tanida, S. Teratake, Y. Hata, M. Watanabe, Tetrahedron Lett. 1969, 5341; E. L. Allred, J. C. Hinshaw, ibid. 1972, 387.
[4] K. Ziegler, H. Sauer, L. Bruns, H. Froitzheim-Kühlhorn, J. Schneider, Justus Liebig's Ann. Chem. 589, 122 (1954).
[5] J. A. Berson, S. S. Olin, E. W. Petrillo, P. Bickart, Tetrahedron 30, 1639 (1974).
[6] J. P. Synder, D. N. Harpp, J. Am. Chem. Soc. 98, 7821 (1976).

Regioselektive Hydrierung und Carbonylierung funktionalisierter Diene bei der Photoabspaltung aus ihren Tricarbonylisen-Komplexen^[**]

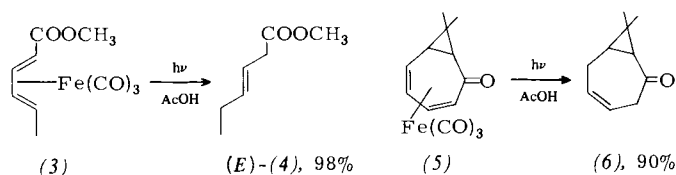
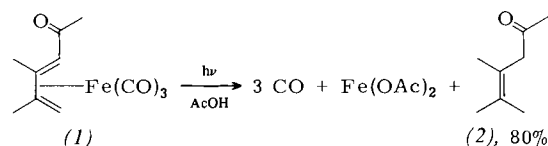
Von Michel Franck-Neumann, Daniel Martina und Francis Brion^[*]

Diene lassen sich aus ihren Tricarbonylisen-Komplexen oxidativ meist ohne Strukturänderung abspalten, doch müssen

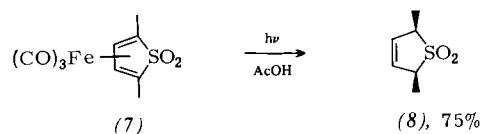
[*] Prof. Dr. M. Franck-Neumann, Dr. D. Martina, F. Brion
Equipe de Recherche Associé au CNRS n° 687
Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur
1, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde vom Centre National de la Recherche Scientifique unterstützt (ATP n° 2238).

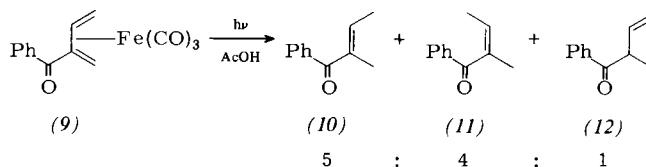
dabei gegebenenfalls unerwünschte Nebenprodukte in Kauf genommen werden^[1]. Eine Strukturänderung kann aber präparativ vorteilhaft sein, wenn sie eindeutig verläuft. Wir fanden jetzt, daß Tricarbonylisen-Komplexe von 1,3-Dienen, die in 1-Stellung durch elektronenanziehende Gruppen substituiert sind, bei der Photolyse in Essigsäure regiospezifisch in β,γ -ungesättigte Verbindungen übergehen. So lassen sich beispielsweise die Komplexe aliphatischer Dienone (1), Dienester (3) oder cyclischer Dienone (5) glatt in die β,γ -ungesättigten Carbonylverbindungen (2), (4) bzw. (6) umwandeln, die in guten Ausbeuten leicht isoliert werden können.



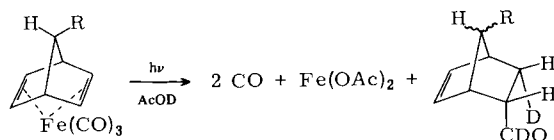
Auch das komplexierte Dien (7) mit einer Sulfonylgruppe wird spezifisch in ein Dihydrothiophen überführt. Dabei bildet sich hier allein das *cis*-Dimethylisomer (8)^[2]. Beide Wasserstoffatome werden folglich von der gleichen Seite addiert.



Weniger spezifisch reagieren Dienkomplexe, die in 2-Stellung substituiert sind oder die keine elektronenanziehenden Substituenten tragen^[3]. Zum Beispiel ergibt der Komplex (9) ein Gemisch der isomeren Enone (10), (11) und (12), wobei die 1,4-Wasserstoffaddition stark überwiegt.



Diese reduzierend verlaufenden Photoabspaltungen^[4] können bei Norbornadien-Komplexen von einer Carbonylierung begleitet werden. So gehen die Komplexe (13), die am ungesättigten System keine elektronenanziehenden Gruppen enthalten^[5], stereospezifisch in *endo*-Norbornencarbaldehyde (14) über^[6], was einer Hydroformylierung entspricht. Beide Additionsprozesse laufen also stereospezifisch auf der Metallseite ab.



(13a), R = H

(13b), R = *tert*Bu

(14a), R = H, 80%

(14b), R = *tert*Bu, 80%
(2 Isomere)

Der präparative Nutzen dieser Photoabspaltungsmethode scheint uns hauptsächlich in der Synthese von β,γ -ungesättig-