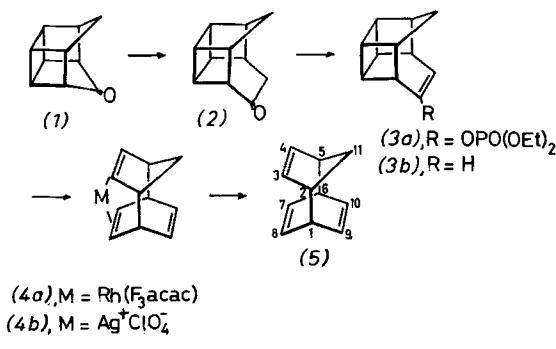


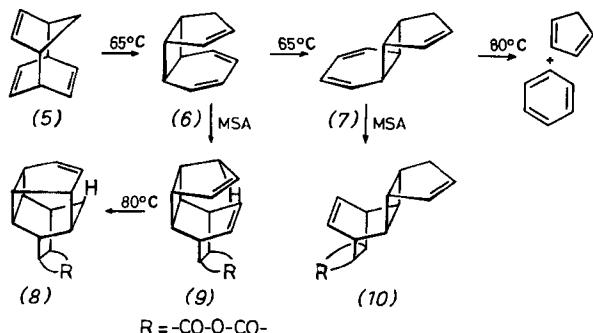
Tricyclo[4.2.2.1^{2,5}]undeca-3,7,9-trien, das [4+4]-Cycloaddukt aus Benzol und Cyclopentadien, und die Reaktionsfolge seiner Rückspaltung^[**]

Von Wolfram Grimme, Wolfgang Mauer und Gerd Reinhardt^[*]

Cycloreversionen unter Bildung von Benzol laufen als symmetrieerlaubte [4+2]^[1] wie auch als verbotene [2+2]-Prozesse^[2] leicht ab; ihre kinetischen und thermodynamischen Daten lassen sich gut bestimmen. Da über die ebenfalls „verbotene“ [4+4]-Cycloreversion^[3] noch wenig bekannt ist, synthetisierten wir die Titelverbindung (5) und untersuchten ihren Zerfall zu Benzol und Cyclopentadien. [2+2]^[2a] und [4+2]-Cycloreversionen^[1a] zu den gleichen Produkten sind bereits bekannt.



Das Keton (1)^[4] wird mit Diazomethan in Methanol/Ether in Gegenwart von Lithiumbromid in das Homologe (2) umgewandelt (85 % Ausbeute, physikalische Daten siehe Tabelle 1) und dessen mit Lithiumdiisopropylamid in Hexan/Tetrahydrofuran erzeugtes Enolat mit Chlorophosphorsäure-diethylster und Tetramethylethyldiamin umgesetzt. Die Reduktion des Esters (3a) mit Lithium in flüssigem Ammoniak/Tetrahydrofuran/tert-Butanol nach Ireland^[5] ergibt nach gaschromatographischer Abtrennung das C₅-Homobasketen (3b) als leichtflüchtige Kristalle (50 %).



Die Tricyclo[4.2.0.0^{2,5}]octan-Einheit in (3b) lässt sich erwartungsgemäß^[6] mit Norbornadien(trifluor-2,4-pentandionato)rhodium in Chloroform bei 60°C öffnen; die Isomerisierung erfordert ein Äquivalent des Reagens und ergibt den Rhodiumkomplex (4a), der durch Sublimation (100°C/10⁻² Torr) gereinigt wird (87 %). (4a) ist in Benzol gegenüber CO (5 atm) stabil und wird erst bei Zugabe von Silberperchlorat in den Silberkomplex (4b) und Dicarbonyl(trifluor-2,4-pentandionato)rhodium gespalten. Behandlung von (4b) mit Ammoniumnitrat in konz. wäßrigem Ammoniak setzt die Titelverbindung (5) frei, die nach gaschromatographischer Rei-

[*] Dr. W. Grimme, Dr. W. Mauer, Dipl.-Chem. G. Reinhardt
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstrasse 4, D-5000 Köln 41

[**] Diese Arbeit wurde vom Verein der Freunde und Förderer der Universität Köln und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

nigung (Diethylenglykolsuccinat, 0,5 m, 65°C) als flüchtige farblose Kristalle von intensivem Geruch erhalten wird (26 %).

Erhitzen des [4+4]-Cycloadduktes (5) aus Benzol und Cyclopentadien auf 140°C führt zu seiner vollständigen Rückspaltung, doch lässt die NMR-spektroskopische Verfolgung der Reaktion bei schrittweiser Temperaturerhöhung erkennen, daß dem Zerfall zwei getrennte Umlagerungen vorausgehen: Bereits bei 65°C führt eine schnelle Cope-Umlagerung ($t_{1/2} = 2$ h) zum *syn-cis*-[2+2]-Addukt (6), das sich gaschromatographisch (Diethylenglykolsuccinat, 0,5 m, 70°C) ab trennen lässt. Bei längerem Erwärmen auf 65°C wandelt sich (6) infolge reversibler Öffnung der Bicyclo[4.2.0]octa-2,4-dien-Einheit zum achtgliedrigen Ring^[7] in das *anti-cis*-Isomer (7) um (98 %, $t_{1/2} = \text{ca. } 24$ h). Erst dieses zerfällt schließlich^[2a] bei erhöhter Temperatur in Benzol und Cyclopentadien ($t_{1/2} = 35$ h bei 80°C). Die Reaktionsfolge für die Rückspaltung des [4+4]-Cycloadduktes (5) verdeutlicht den Energievorteil synchroner Übergangszustände gegenüber einem Diradikal. Letzteres wird erst bei erhöhter Temperatur von (7) erreicht und führt zum Zerfall, während es bei den beiden vorausgehenden einheitlich ablaufenden Prozessen nicht im Spiel ist, wie aus dem Ausbleiben der direkten Umwandlung (5) → (7) und dem Fehlen der Zerfallsprodukte hervorgeht.

Tabelle 1. Physikalische Daten der Verbindungen (2), (3b), (4a), (5), (6), (8), (9) und (10). Die ¹H-NMR-Spektren wurden bei 90 MHz in CDCl₃ [(4) und (6) in C₆D₆, (5) in CCl₄] aufgenommen.

(2), Fp = 157°C; ¹ H-NMR: $\delta = 6.5\text{--}7.3$ (m, 8 H), 2.17 (dublettiertes AB, $\Delta_v = 24.7$ Hz, $J = 19.5$ Hz, 2H, COCH ₂), 1.80 (AB, $\Delta_v = 16$ Hz, $J = 13.5$ Hz, B-Teil aufgespalten, 2H, CH ₂); IR (KBr): $\nu_{\text{CO}} = 1700$ cm ⁻¹
(3b), Fp = 108°C; ¹ H-NMR: $\delta = 6.12$ (AA'XX'-Halbspektrum, $J + J' = 5.4$ Hz, $J_A = 9.3$ Hz, $J_X = 0$ Hz, 2 Olefin-H), 3.1 (m, 4 H), 3.0 (m, 2 H), 2.6 (m, 2 H), 1.48 (AB, $\Delta_v = 21.5$ Hz, $J = 13.2$ Hz, B-Teil tripliert mit $J' = 5.4$ Hz, 2H, CH ₂); ¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 20 MHz): $\delta = 129.75$ (2 Olefin-C), 44.83 (2 C), 43.80 (2 C), 34.70 (2 C), 32.75 (1 C, CH ₂), 32.38 (2 C)
(4a), Fp = 142°C; ¹ H-NMR: $\delta = 5.97$ (AA'XX'-Halbspektrum, $J + J' = 8.1$ Hz, $J_A = 7.8$ Hz, $J_X = 0$ Hz, H-9, 10), 5.57 (s, 1 H, F ₃ acac), 5.17 (AA'XX'-Halbspektrum, $J + J' = 8.4$ Hz, $J_A = 2.4$ Hz, $J_X = 0$, H-7, 8), 4.65 (m, H-3, 4), 3.17 (m, H-1, 6), 2.07 (m, H-2, 5), 1.63 (s, 3 H, F ₃ acac), 1.12 (AB, $\Delta_v = 28.5$ Hz, $J = 11$ Hz, A-Teil tripliert mit $J' = 4.5$ Hz, H-11 _{anti} , H-11 _{syn}); MS: $m/e = 400$ (M ⁺), 334 (M ⁺ - C ₅ H ₆), 181 (-F ₃ acac), 168 (100 %, RhC ₅ H ₅ ⁺), 103 (Rh ⁺), 91 (C ₇ H ₇ ⁺)
(5), Fp = 90°C; ¹ H-NMR: $\delta = 6.33$ (A ₂ X ₂ -Halbspektrum, $J = 6$ Hz, H-9, 10), 6.20 (A ₂ X ₂ -Halbspektrum, $J = 5$ Hz, H-7, 8), 5.93 (s, H-3, 4), 2.97 (septett, $J = 5$ Hz, H-1, 6), 2.4 (m, H-2, 5), 2.09 (AB, $\Delta_v = 37.6$ Hz, $J = 10.5$ Hz, B-Teil tripliert mit $J = 4.5$ Hz, H-11 _{syn} , H-11 _{anti}); ¹³ C-NMR (CCl ₄ , CDCl ₃ ext., 20 MHz): $\delta = 139.51$ (2 Olefin-C), 137.98 (2 Olefin-C), 134.47 (2 Olefin-C), 47.90 (C-11), 42.24 (2 C), 39.44 (2 C)
(6), ¹ H-NMR: $\delta = 6.1\text{--}5.0$ (m, 6 Olefin-H), 3.3 (m, 4 H), 2.48 (AB, $\Delta_v = 47.4$ Hz, $J = 17.5$ Hz, 2H, CH ₂)
(8), Fp = 201°C; ¹ H-NMR: $\delta = 6.02$ (enges m, 2 Olefin-H), 3.5–3.0 (m, 4 H), 2.9–2.0 (m, 6 H), 1.68 (AB, $\Delta_v = 123$ Hz, $J = 13.5$ Hz, B-Teil dublettiert mit $J' = 8$ Hz, 2H, CH ₂)
(9), Fp = 213°C; ¹ H-NMR: $\delta = 6.07$ (AA'XX'-Halbspektrum, 2 H), 5.55 (enges m, 2 H), 3.3 (m, 3 H), 3.0 (d, $J = 1.5$ Hz, 2 H), 3.1–2.0 (m, 5 H)
(10), Fp = 207.5°C; ¹ H-NMR: $\delta = 6.42$ (AA'XX'-Halbspektrum, 2 H), 5.72 (enges m, 2 H), 3.3 (m, 3 H), 2.90 (d, $J = 1.5$ Hz, 2 H), 3.0–1.9 (m, 5 H)

Das *syn-cis*-[2+2]-Addukt (6) war von uns als Zwischenstufe der Fragmentierung des *as*-Homobasketens bei ca. 180°C postuliert worden^[8], da hierbei mit überschüssigem Maleinsäureanhydrid (MSA) die Additionsverbindung (8) entstand. Die Reaktion des nunmehr faßbaren (6) mit MSA bestätigt unsere Annahme: Bei Raumtemperatur bildet sich das Diels-Alder-Produkt (9) (98 %), das bereits bei 80°C durch En-Reaktion in (8) übergeht ($t_{1/2} = 15$ h). Die ungewöhnlich niedrige Aktivierungsschwelle für die Folgereaktion (9) → (8) erklärt sich aus der günstigen Fixierung der Reaktionszentren in (9). (7) bildet mit MSA das Addukt (10).

Eingegangen am 27. Dezember 1978 [Z 156]

- [1] a) A. R. Rye, D. Wege, Aust. J. Chem. 27, 1943 (1974); b) W. G. Dauben, G. T. Rivers, R. T. Twieg, W. T. Zimmerman, J. Org. Chem. 41, 887 (1976); c) W. Grimme, E. Schneider, Angew. Chem. 89, 754 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 717 (1977).
- [2] a) J. F. Monthony, W. H. Okamura, Tetrahedron 28, 4273 (1972); b) J. C. Berridge, D. Bryce-Smith, A. Gilbert, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 611; c) H. Röttele, W. Martin, J. F. M. Oth, G. Schröder, Chem. Ber. 102, 3985 (1965).
- [3] G. Kaupp, R. Dylllick-Brenzinger, Angew. Chem. 86, 523 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 478 (1974).
- [4] W. G. Dauben, D. L. Whalen, J. Am. Chem. Soc. 93, 7244 (1971).
- [5] R. E. Ireland, D. C. Muchmore, U. Hengartner, J. Am. Chem. Soc. 94, 5098 (1972).
- [6] P. E. Eaton, D. R. Patterson, J. Am. Chem. Soc. 100, 2573 (1978), zit. Lit.
- [7] F. A. Cotton, G. Deganello, J. Am. Chem. Soc. 95, 396 (1973), zit. Lit.
- [8] W. Mauer, W. Grimme, Tetrahedron Lett. 1976, 1835.

Asymmetrische Synthese von 2-Alkylcyclohexanonen an festen Trägern^[**]

Von Paul M. Worster, Colin R. McArthur und Clifford C. Leznoff^[*]

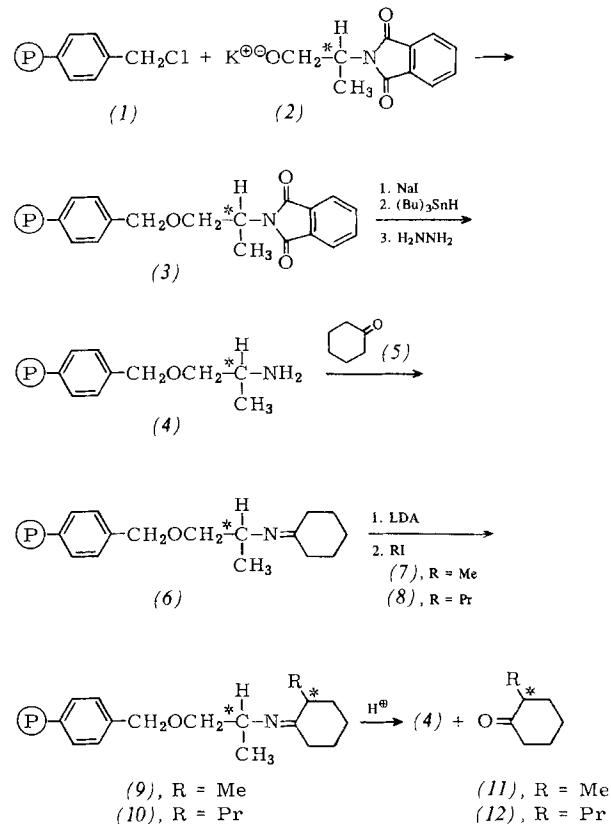
Vor kurzem sind asymmetrische Synthesen von 2-Alkylcyclohexanonen^[1a] beschrieben worden, die bemerkenswert hohe optische Ausbeuten ergaben^[1b]. Schlüsselschritt ist die Alkylierung eines optisch aktiven Alkoxyalkyliminocyclohexans.

Unlösliche polymere Träger sind in mehrfacher Hinsicht für die Synthese organischer Verbindungen mit hoher Enantiomerenreinheit genutzt worden: Vernetzte Polymere mit optisch aktiven Phosphanliganden wurden bei asymmetrischen Synthesen als Katalysatoren verwendet^[2]. Vernetzte Polymere mit chiralen Hohlräumen dienten zur Enantiomerentrennung^[3]. In beiden Fällen ist das Polymer das Reagens; das Produkt bleibt in Lösung. Bei der Merrifield-Synthese ist dagegen das Produkt chemisch an das Polymer gebunden; überschüssige Reagenzien und Katalysatoren lassen sich durch Filtration entfernen. So gelang die asymmetrische Synthese von Atrolactinsäure an vernetztem Polystyrol, das einen chiralen Zucker enthielt^[4]. Die chemischen und optischen Ausbeuten waren dabei etwas höher als bei der Reaktion in Lösung.

Nach unserer Ansicht^[5] bietet die Durchführung asymmetrischer Synthesen an polymeren Trägern Vorteile: Das teure chirale Reagens kann nach der Synthese leicht wiedergewonnen werden, und überdies können durch das Polymergerüst und die herabgesetzte Beweglichkeit des daran gebundenen Substrats enzymatische Reaktionen nachgeahmt werden, so daß man hohe optische Ausbeuten erhält.

Wir prüften, ob die sehr hohen chemischen und optischen Ausbeuten bei der asymmetrischen Synthese von 2-Alkylcyclohexanonen^[1b] auch an festen Phasen erzielt werden können. Dazu setzten wir Merrifield's Copolymer [(1), mit 1 % Divinylbenzol vernetztes Polystyrol mit 1.1 mmol Benzylchloridgruppen/g Polymer, im Handel erhältlich] mit Kalium-(S)-2-phthalimidoo-1-propanolat (2) in Benzol in Gegenwart katalytischer Mengen [18]Krone-6 um. Das entstandene polymergebundene, geschützte chirale Amin (3) wurde mit NaI im Aceton und anschließend mit Tri-n-butylzinnhydrid behandelt, um überschüssige Benzylchloridgruppen^[6] in (3) zu entfernen. Die Hydrazinolyse ergab polymergebundenes chirales Amin (4), das mit Cyclohexanon (5) in Benzol in einem Soxhlet-Apparat, dessen Extraktionshülse mit einem Molekularsieb (3 Å) gefüllt war, zum polymergebundenen chiralen Alkoxyalkyl-

imin (6) umgesetzt wurde. Die saure Spaltung^[7] von (6) ergab 0.4 mmol (5)/g (6). Behandlung von (6) mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) bei 0°C und anschließende Addition



von Methyliodid (7) oder Propyliodid (8) bei 22°C führte zu den polymergebundenen alkylierten Cyclohexaniminen (9) bzw. (10). Durch Spaltung von (9) oder (10) mit schwacher Säure^[7] wurden (4) und (S)-2-Methylcyclohexanon (11) ($[\alpha]_D^{25} = +15.5^\circ$) in 80 % chemischer und 95 % optischer Ausbeute bzw. (4) und (S)-2-Propylcyclohexanon (12) ($[\alpha]_D^{25} = +15.5^\circ$) in 80 % chemischer und 60 % optischer Ausbeute erhalten. Optische und chemische Ausbeute an (11) waren mindestens so hoch wie bei den Synthesen in flüssiger Phase^[1b]. Das wiedergewonnene chirale Reagens (4) hat bei erneuter Verwendung eine etwas geringere Kapazität, doch bleibt die Enantiomerenreinheit der bei den folgenden Reaktionszyklen entstehenden Produkte gleich. – Wir haben damit gezeigt, daß die asymmetrische Synthese an festen Trägern Produkte mit vergleichbar hoher Enantiomerenreinheit wie die enzymatische Synthese verspricht.

Eingegangen am 27. Dezember 1978 [Z 155]

- [1] a) M. Kitamoto, K. Hiroi, S. Terashima, S. Yamada, Chem. Pharm. Bull. 22, 459 (1974); b) D. Enders, H. E. Eichenauer, Angew. Chem. 88, 579 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 549 (1976); A. I. Meyers, D. R. Williams, M. Druehling, J. Am. Chem. Soc. 98, 3032 (1976); J. K. Whitesell, M. A. Whitesell, J. Org. Chem. 42, 377 (1977).
- [2] W. Dumont, J. C. Poulin, T. P. Dang, H. B. Kagan, J. Am. Chem. Soc. 95, 8295 (1973); N. Takaishi, H. Imai, C. A. Bertolo, J. K. Stille, ibid. 100, 268 (1978).
- [3] G. Wulff, A. Sarhan, K. Zabrocki, Tetrahedron Lett. 1973, 4329; G. Wulff, W. Vesper, R. Grobe-Einsler, A. Sarhan, Makromol. Chem. 178, 2799 (1977); G. Wulff, R. Grobe-Einsler, W. Vesper, A. Sarhan, ibid. 178, 2817 (1977).
- [4] M. Kawana, S. Emoto, Tetrahedron Lett. 1972, 4855.
- [5] C. C. Leznoff, Acc. Chem. Res. 11, 327 (1978).
- [6] H. G. Kuivila, Acc. Chem. Res. 1, 299 (1968).
- [7] G. R. Kieczkowski, R. H. Schlessinger, R. B. Salsky, Tetrahedron Lett. 1976, 597.

[*] Dr. C. C. Leznoff, Dr. P. M. Worster, Dr. C. R. McArthur
York University, Department of Chemistry
Downsview, Ontario M3J 1P3 (Canada)

[**] Diese Arbeit wurde vom National Research Council of Canada und der York University unterstützt.