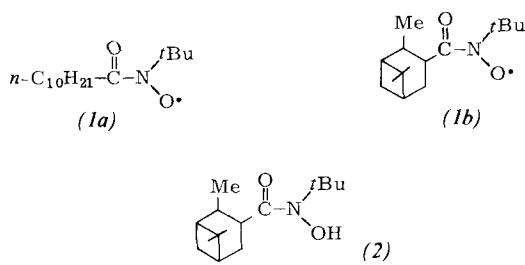
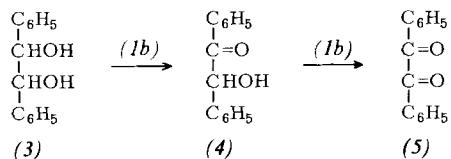


Die isolierbaren Acyl(*tert*-butyl)aminyloxide (*1*) sind reaktiv genug, um als milde selektive homolytische Oxidationsmittel zu wirken, z. B. gegenüber Phenolen und Allylalkoholen^[2]. Anders als *Fremys* Radikal ($K^+ - O_3S)_2NO\cdot$ ^[3]



können sie in unpolaren Solventien verwendet werden. Wie wir kürzlich fanden, läßt sich eine so empfindliche Verbindung wie Vitamin-A-alkohol durch das Radikal (*1a*) in ca. 90% Ausbeute zu Retinal oxidieren; der konkurrierende Angriff von (*1a*) am konjugierten Pentaensystem oder am Produkt ist zu vernachlässigen^[4].



Wir haben jetzt das chirale Acylaminoxyd (*1b*) isoliert und gefunden, daß es die enantioselektive Oxidation von Benzoin (*4*) bewirkt. Die Umsetzung von (*4*) mit ca. 1.5 Äquivalenten (*1b*) in Benzol bei 80 °C ergab ca. 0.6 Äquivalente Benzil (*5*) zusammen mit nicht umgesetztem Benzoin (ca. 0.4 Äquivalente), dessen Drehwert $[\alpha]_D^{25}$ ($CHCl_3$) = 14° betrug. Dies entspricht einer Enantiomerenreinheit (e.e.) von ca. 7%^[5]. Im Hinblick auf die Trennung von Radikalzentrum und chiralem Substituenten in (*1b*) scheint der Effekt ermutigend hoch zu sein. Ursprünglich wurde *meso*-Dihydrobenzoin (*3*) als Substrat gewählt, da eine erhöhte Selektivität aufgrund von Wasserstoffbrücken zur Carbonylgruppe des Aminyloxids erwartet wurde. In diesem Fall ließ sich zwar Benzoin isolieren, das an einem Isomer angereichert war, (e.e. ca. 15%), doch war die Ausbeute sehr gering (<10%), denn das erhaltene Benzoin (*4*) wurde schneller zu Benzil (*5*) oxidiert als Dihydrobenzoin (*3*) zu Benzoin (*4*).

Das Aminyloxid (*1b*), ein blaues Öl, das aus (–)-3-Pinacarbonsäure über die Hydroxamsäure (*2*) ($[\alpha]_D^{25}$ (1 g/100 ml $CHCl_3$) = –49°; F_p = 157–158 °C) auf bekanntem Weg^[6] leicht herzustellen ist, wird als Prototyp einer Reihe chiraler Aminyloxid-Oxidationsmittel angesehen. Sowohl Reaktivität als auch Enantioselektivität sollten sich durch Variation der Acylgruppe und Austausch der *tert*-Butylgruppe gegen chirale Alkylgruppen steuern lassen.

Eingegangen am 20. August 1979 [Z 315]

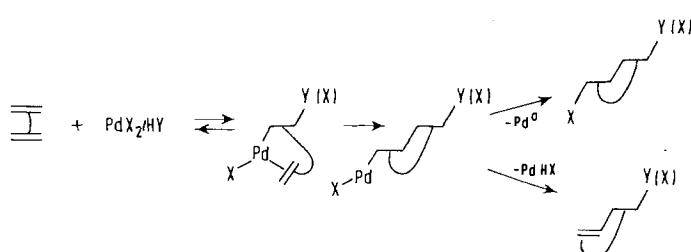
- [1] J. H. Hargis, Huang-Hong Hsu, J. Am. Chem. Soc. 99, 8114 (1977).
- [2] T. C. Jenkins, M. J. Perkins, S. A. Hussain, Tetrahedron Lett. 1977, 3199; J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1979, im Druck.
- [3] H. Zimmer, D. C. Larkin, S. W. Horgan, Chem. Rev. 71, 229 (1971).
- [4] A. H. Sharma, unveröffentlicht.
- [5] J. Kenyon, R. L. Patel, J. Chem. Soc. 1965, 435.
- [6] P. F. Alewood, S. A. Hussain, T. C. Jenkins, M. J. Perkins, A. H. Sharma, N. P. Y. Siew, P. Ward, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1 1978, 1066.

Cyclische Systeme durch Palladium-katalysierte Oxidation von Diolefinen^[**]

Von Andreas Heumann, Marius Reglier und Bernard Waegell^[*]

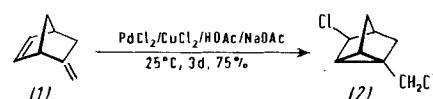
Die direkte katalytische Oxidation von Olefinen (außer Ethylen^[1]) in Gegenwart von Palladiumsalzen hat erst in jüngerer Zeit Bedeutung für die synthetische organische Chemie erlangt^[2]. Mit dem System $PdCl_2/CuCl_2$ /gepufferte Essigsäure ist es möglich, an gespannte Olefine wie Norbornen^[3a] oder Apopinen^[3b] Chlor und die Acetoxygruppe anzulagern^[4].

Wir haben gefunden, daß sowohl Verbindungen aus der Norbornenreihe als auch monocyclische und acyclische Kohlenwasserstoffe, sofern sie zwei Doppelbindungen enthalten, mit Palladium(II)-Salzen selektiv und in guten Ausbeuten oxidiert werden können. Die Reaktion ist allgemein anwendbar [Beispiele: (*1*), *endo*-(*6*), (*10*), 5-Methylencycloocten^[5]] und verläuft nach folgendem Schema:

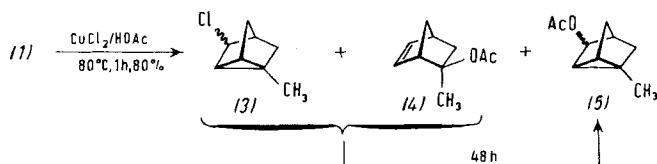


Durch Zugabe von $CuCl_2$ (2 mol pro mol Diolefin) wird die Umsetzung katalytisch bezüglich des Palladiumsalzes ($PdCl_2$ 0.03 Mol-%); die Verwendung von gepufferter (Na-OAc) Essigsäure als Lösungsmittel ermöglicht die Isolierung von verschiedenartig disubstituierten Endprodukten.

Die zweite Doppelbindung im Edukt stabilisiert den intermediär entstehenden (und häufig isolierbaren) $Pd-\sigma$ -Komplex und schiebt sich darüber hinaus in die C—Pd-Bindung ein. Dadurch entsteht aus dem $\sigma-\pi$ -Komplex unter C—C-Verknüpfung, d. h. Cyclisierung, ein neuer σ -Komplex, der durch β -Eliminierung oder reduktive Eliminierung leicht zu den metallfreien Endprodukten reagieren kann.



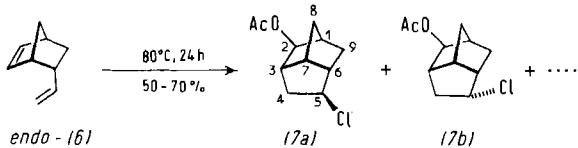
5-Methylennorbornen (*1*) ergibt unter diesen Bedingungen nur das dichlorierte Nortricyclen-Derivat (*2*)^[6]. Diese selektive Dichlorierung ist das Ergebnis der $PdCl_2/CuCl_2$ -Katalyse; $CuCl_2$ allein katalysiert nur die Addition von HCl oder $HOAc$ zu (*3*), (*4*) und (*5*).



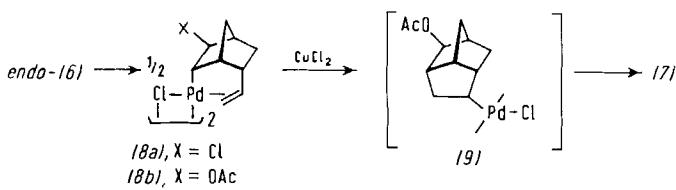
[*] Prof. Dr. B. Waegell, Dr. A. Heumann, Dipl.-Chem. M. Reglier
Laboratoire de Stéréochimie, associé au CNRS
Université d'Aix-Marseille
Centre de St-Jérôme, F-13013 Marseille (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (DGRST: décision d'aide n° 77.7.0755) unterstützt.

Die Umsetzung des strukturell verwandten 5-Vinylnorbornens (*6*) (*exo/endo*=24/76) mit $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{HOAc}/\text{NaOAc}$ führt zu den isomeren Brendan-Derivaten (*7a*) und (*7b*) im Verhältnis 7:3; daneben entstehen nicht cyclisierte Chloride.

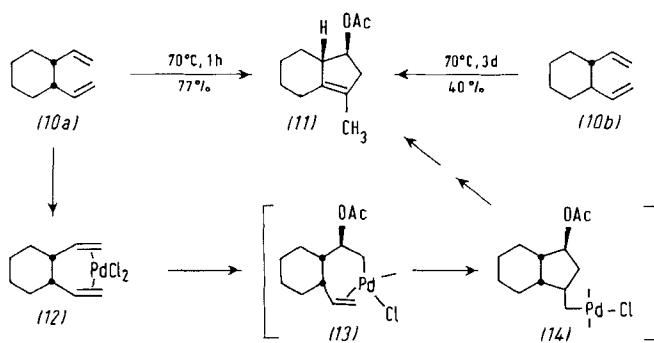


Die Strukturen der Verbindungen (*7*)^[7] wurden durch Abbau zum bekannten 2-Brendanon^[8] gesichert, die Position des Chlors lässt sich durch mechanistische Überlegungen zuordnen.



Die basekatalysierte HCl-Abspaltung aus (*7*) führt zu 4-Brenden-2-ol^[9]. Die Komplexe (*8a*) und (*8b*) können isoliert werden^[10] und bilden bei 80 °C die gleichen Produkte (*7*).

Eine formale α,ω' -Cyclisierung beobachtet man bei der Oxidation von *cis*- und *trans*-1,2-Divinylcyclohexan (*10a*) und (*10b*) zum Bicyclo[4.3.0]non-6-en-Derivat (*11*).



Die Bildung des Isomers (*11*) ist als Folge mehrerer stereoselektiver Schritte über die hypothetischen Zwischenstufen (*13*) und (*14*) zu verstehen^[2]. Offensichtlich besitzt das *cis*-Isomer (*10a*) die „richtige“ Stereochemie; das *trans*-Isomer (*10b*) sollte nach Modellbetrachtungen aber auch ohne großen Energieaufwand Palladiumkomplexe ergeben. Hier wird sichtbar, daß die gewählten Modelle nicht nur zu synthetisch interessanten Reaktionen führen, sondern auch die Möglichkeit bieten, Einblick in den Reaktionsmechanismus zu gewinnen^[5].

Arbeitsvorschrift

Synthese von (*11*): Eine Aufschwemmung von 50 mg (0.28 mmol) PdCl_2 , 2.7 g (20 mmol) wasserfreiem CuCl_2 und 800 mg (10 mmol) Natriumacetat in 25 ml Eisessig wird mit 1.36 g (10 mmol) (*10a*) versetzt und unter Rühren 1 h auf 70 °C erwärmt. Nach Zugabe von 25 ml Wasser und nach Abkühlen wird mit Pentan (4×15 ml) extrahiert. Die vereinigten Pentanauszüge werden neutralgewaschen ($1 \times \text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$, $1 \times \text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$) und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird das

Rohprodukt im Vakuum destilliert (Kugelrohr, 80 °C/10 Torr), Ausbeute 1.5 g (77%) (*11*)^[11].

Eingegangen am 16. Juli 1979 [Z 316a]

- [1] Übersicht: J. Smid, W. Hafner, R. Jira, R. Sieber, J. Sedlmeier, A. Sabel, Angew. Chem. 74, 93 (1962); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 1, 80 (1962).
- [2] Übersichten: P. M. Henry, Adv. Organomet. Chem. 13, 363 (1975); B. M. Trost, Tetrahedron 33, 2615 (1977).
- [3] a) W. C. Baird, Jr., J. Org. Chem. 31, 2411 (1966); R. Baker, D. E. Halliday, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1974, 208; b) R. M. Giddings, D. Whittaker, Tetrahedron Lett. 1978, 4077.
- [4] A. Heumann, B. Waegell, Nouv. J. Chim. 1, 277 (1977).
- [5] A. Heumann, M. Reglier, B. Waegell, Angew. Chem. 91, 925 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 11 (1979).
- [6] C. Lasen, A. Thullier, C. R. Acad. Sci. C 273, 1258 (1971).
- [7] (*7a*): IR (CHCl_3): 1735 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.17$ (s, 2-H), 4.26 (m, 5-H), 2.04 (s, CH_3), 0.75 (2 t, 9-H, „endo“, $J_1 = 14$ Hz); (*7b*): IR (CHCl_3): 1725 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.37$ (s, 2-H), 4.40 (m, 5-H), 2.04 (s, CH_3).
- [8] A. Nickon, H. R. Kwasnik, C. T. Mathew, T. D. Swartz, R. O. Williams, J. B. Digiorgio, J. Org. Chem. 43, 3904 (1978). Wir danken Professor A. Nickon, The Johns Hopkins University of Baltimore, für das IR- und NMR-Spektrum von 2-Brendanon.
- [9] Das entsprechende Acetat ist bekannt: R. S. Bly, R. K. Bly, G. B. Konizer, S. P. Jindal, J. Am. Chem. Soc. 98, 2953 (1976).
- [10] W. T. Wipke, G. L. Goeke, J. Am. Chem. Soc. 96, 4244 (1974).
- [11] (*11*): IR (Film): 3020, 3000, 1440 ($\text{C}=\text{C}$), 1720 ($\text{C}=\text{O}$), 1250 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 4.86$ ($J_1 = 8$, $J_2 = 4$, $J_3 = 4$ Hz, 1H), 2.04 (s, 3H), 1.6 (s, 3H), 0.8–2.9 (m, 11H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 171.2$ (C), 135.3 (C), 125.0 (C), 79.3 (CH), 53.1 (CH), 43.7 (CH_2), 32.8 (CH_2), 26.6 (CH_2), 26.0 (CH_2), 25.8 (CH_2), 21.3 (CH_3), 13.1 (CH_3); MS: $m/e = 134$ ($M - 60$, 100%).

Mechanistische Aspekte der Palladium-katalysierten Cyclisierung von 5-Methylenycloocten^[**]

Von Andreas Heumann, Marius Reglier und Bernard Waegell^[*]

Die Palladium-katalysierte Cyclisierung von Diolefinen ist eine einfache Methode zur Darstellung substituierter bi- und polycyclischer Systeme^[1]. Wir berichten über eine weitere Reaktion dieser Art, die Cyclisierung des aus 1,5-Cyclooctadien über vier Stufen leicht zugänglichen 5-Methylenyclooctens (*1*). Aus (*1*) entstehen in Gegenwart von PdCl_2 (3 Mol-%), CuCl_2 [2 mol pro mol (*1*)] und HOAc/NaOAc die Produkte (*2*) bis (*5*) im Verhältnis 8:35:20:22 (Tabelle 1)^[2]. Diese Reaktion ermöglicht außer der Darstellung von relativ komplexen Systemen aus einfach zugänglichen Olefinen auch einen Einblick in den Ablauf dieser metallkatalysierten oxidativen Cyclisierung.

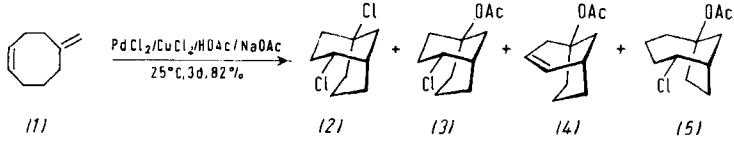


Tabelle 1. Charakteristische Spektraldaten der Verbindungen (*1*) bis (*5*) und (*7*). $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , IR in CHCl_3 .

(<i>1</i>), $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.79$ (s, 2H, $\text{C}=\text{CH}_2$), 5.56–5.72 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$)
(<i>2</i>), $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.24$ (m, $J_1 = 4$, $J_2 = 8$, $J_3 = 14$ Hz, 1H, CHCl)
(<i>3</i>), IR: 1720 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.24$ (m, $J_1 = 4.5$, $J_2 = 9$, $J_3 = 13$ Hz, 1H, CHCl), 1.96 (s, 3H, OAc)
(<i>4</i>), IR: 1720 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 5.48$ –5.82 (m, 2H, $\text{CH}=\text{CH}$), 1.98 (s, 3H, OAc)
(<i>5</i>), IR: 1730 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.04$ (d, t, $J_1 = J_2 = 4.5$, $J_3 = 9$ Hz, 1H, CHCl), 1.98 (s, 3H, OAc)
(<i>7</i>), $^1\text{H-NMR}$: $\delta = 4.05$ (d, t, $J_1 = J_2 = 4.5$, $J_3 = 9$ Hz, 1H, CHCl)

[*] Prof. Dr. B. Waegell, Dr. A. Heumann, Dipl.-Chem. M. Reglier
Laboratoire de Stéréochimie associé au CNRS
Université d'Aix-Marseille
Centre de St-Jérôme, F-13013 Marseille (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (DGRST; décision d'aide n° 77.7.0755) unterstützt. Der Firma Hüls, Marl, danken wir für 1,5-Cyclooctadien.