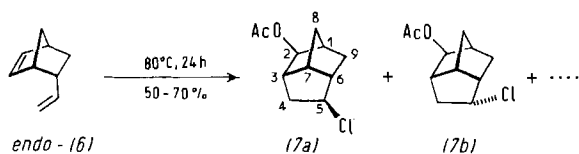
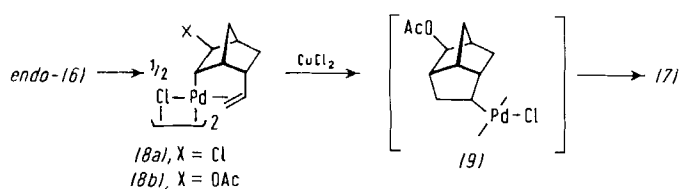


Die Umsetzung des strukturell verwandten 5-Vinylnorbornens (6) (*exo/endo*=24/76) mit $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2/\text{HOAc}/\text{NaOAc}$ führt zu den isomeren Brendan-Derivaten (7a) und (7b) im Verhältnis 7:3; daneben entstehen nicht cyclisierte Chloride.

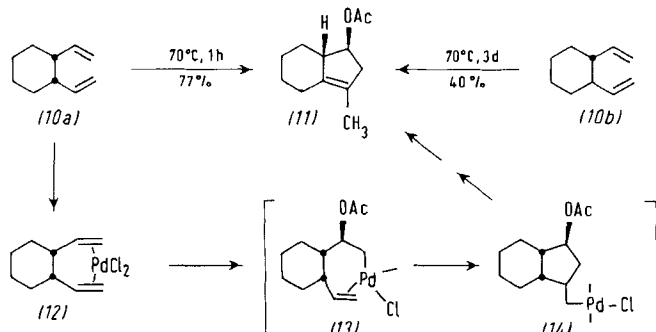


Die Strukturen der Verbindungen (7)^[7] wurden durch Abbau zum bekannten 2-Brendanon^[8] gesichert, die Position des Chlors läßt sich durch mechanistische Überlegungen zuordnen.



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 × $\text{NaHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$, 1 × $\text{NaCl}/\text{H}_2\text{O}$) und über MgSO_4 getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels im Rotationsverdampfer wird das

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

Eingegangen am 16. Juli 1979 [Z 316a]

- [1] Übersicht: J. Smidt, 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. Lasne, A. Thuillier, C. R. Acad. Sci. C 273, 1258 (1971).
- [7] (7a): IR (CHCl_3): 1735 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ =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): δ =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. Digorgio, 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): δ =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): δ =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-Methylen-cycloocten^[**]

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-Methylen-cyclooctens (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.

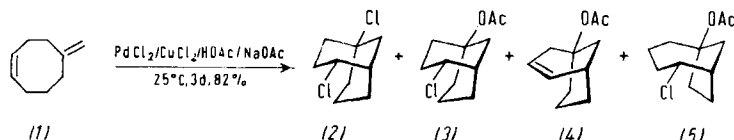


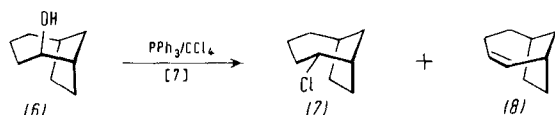
Tabelle 1. Charakteristische Spektraldaten der Verbindungen (1) bis (5) und (7). $^1\text{H-NMR}$ in CDCl_3 , IR in CHCl_3 .

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

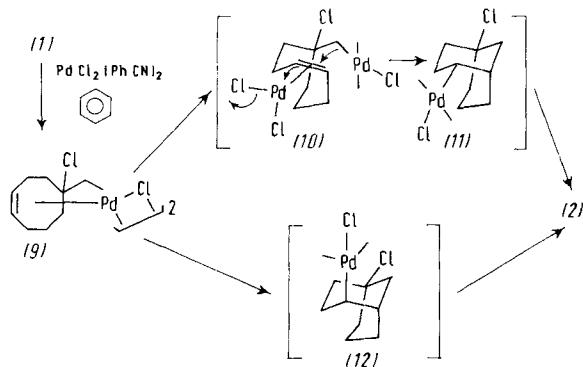
[**] Diese Arbeit wurde von der Délégation Générale à la Recherche Scientifique et Technique (DGRST: décision d'aide n° 77.7.0755) unterstützt. Der Firma Hüls, Marl, danken wir für 1,5-Cyclooctadien.

Die Strukturen wurden folgendermaßen zugeordnet: Durch basekatalysierte HCl-Eliminierung, Hydrolyse und nachfolgende Hydrierung wurde die Reaktionsmischung zu Bicyclo[3.3.1]nonan-1-ol^[3] und Bicyclo[4.2.1]nonan-1-ol^[4] abgebaut. Die *endo*-Konfiguration der 4-Chlorsubstituenten in (2) und (3) läßt sich eindeutig durch die chemische Verschiebung und die Kopplungskonstanten des CHX-Protons zuordnen^[5]. Im Gegensatz dazu führt die Mobilität der C₄-Brücke im Bicyclo[4.2.1]nonan-System zu praktisch gleichen Multiplizitäten der CHX-Protonen im NMR-Spektrum der 5-*endo*- und 5-*exo*-Verbindungen^[6]. Der Vergleich der CHX-Signale von (5) und dem aus (6)^[6] erhaltenen *endo*-2-Chlorbicyclo[4.2.1]nonan (7) (Tabelle 1) ergab, daß (5) mit großer Wahrscheinlichkeit das *endo*-Isomer ist.



Die Umsetzung von (1) zeigt die zentrale Bedeutung der Reaktivität der C—Pd-Bindung. Bei der Reaktion von (1) mit PdCl₂(PhCN)₂ in Benzol konnten wir den σ-π-Komplex (9) durch Filtration isolieren und oxidativ zu den Produkten (2) bis (5) cyclisieren.

Die Struktur von (9) läßt Reaktionen wie entsprechende 1-Methyl-4-cyclooctenyl-Derivate erwarten^[8], jedoch sind die ausschließliche Isolierung von *endo*-Derivaten und die Abwesenheit von Diacetaten nur schwer mit einem ionischen



Mechanismus vereinbar. Möglich erscheint uns eine intermolekulare katalysierte Cyclisierung über (10) und (11); diese Reaktion ist mit der transanularen Aminierung von *N*-Ethoxycarbonyl-8-azabicyclo[5.1.0]oct-3-en zu *N*-Ethoxycarbonylnortropidin^[9] formal vergleichbar. Jedoch ist wenig wahrscheinlich, daß der am Palladium gebundene Kohlenstoff in (10), der weit weniger nucleophil ist als das N-Atom in der Vergleichsverbindung^[9], die Bildung des intermediären Komplexes (11) zu bewirken vermag. Eher sollte sich (2) über eine (*cis*)-Insertion zu (12) und oxidative Spaltung mit CuCl₂ unter Konfigurationsumkehr bilden. Daß die CuCl₂-katalysierte Oxidation der C—Pd-Bindung ein S_N2-ähnlicher Prozeß sein könnte, wurde erst kürzlich an einfachen deuterierten Olefinen gezeigt^[10]. Die Brückenkopffacetate (3) bis (5) entstehen analog [(4) bildet sich durch β-Eliminierung], wobei noch unklar ist, in welchem Stadium Cl gegen OAc ausgetauscht wird.

Eingegangen am 16. Juli 1979 [Z 316b]

[1] A. Heumann, M. Reglier, B. Waegell, Angew. Chem. 91, 924 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 11 (1979).

[2] GC-Analyse: Kapillarsäule PEG 20M, 56m. Die Mischung enthält zusätzlich 15–20 nicht identifizierte Produkte, Gesamtanteil 10–15%.

[3] W. G. Dauben, C. D. Poulter, J. Org. Chem. 33, 1237 (1968).

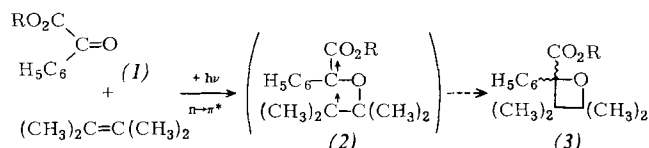
- [4] K. B. Becker, Helv. Chim. Acta 60, 94 (1977). Wir danken Dr. Becker, Universität Basel, für die Spektren und eine Probe von Bicyclo[4.2.1]nonan-1-ol.
[5] Vgl. W. F. Erman, H. C. Kretschmar, J. Org. Chem. 33, 1545 (1968); A. Heumann, W. Kraus, Tetrahedron 34, 405 (1978); C. F. Garbers, H. S. C. Spies, H. E. Visagie, J. C. A. Boeyens, A. A. Chalmers, Tetrahedron Lett. 1978, 81.
[6] Vgl. H. Sadlo, W. Kraus, Tetrahedron 34, 1965 (1978). Wir danken Dr. H. Sadlo, Universität Hohenheim, für eine Probe von (6).
[7] R. G. Weiss, E. J. Snyder, Chem. Commun. 1968, 1358.
[8] M. Hanack, W. Kraus, W. Rothenwöhler, W. Kaiser, G. Wentrup, Justus Liebigs Ann. Chem. 703, 44 (1967).
[9] G. R. Wiger, M. F. Rettig, J. Am. Chem. Soc. 98, 4168 (1976).
[10] J. E. Backvall, B. Åkermark, S. O. Ljunggren, J. Am. Chem. Soc. 101, 2411 (1979).

Ungewöhnlich hohe asymmetrische Induktion bei der photochemischen Oxetan-Bildung^[**]

Von Hans Gotthardt und Wolfgang Lenz^[*]

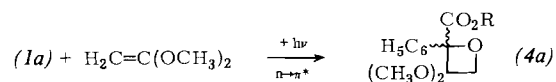
Asymmetrische Reaktionen, die Produkte mit hoher Enantiomerenreinheit ergeben, sind für die synthetische Chemie von großem Interesse. Wir berichten hier über die asymmetrische Induktion bei der photochemischen Oxetan-Bildung nach Paterno-Büchi^[1].

Der optisch aktive Phenylglyoxylsäure-(–)-mentylester (1a)^[2] (0.025 M in Benzol) vereinigt sich bei Belichtung^[3] mit 2,3-Dimethyl-2-buten (0.060 M) vermutlich über die Zwischenstufe (2a) in 90proz. chemischer Ausbeute zu einem öligen (23.7:76.3)-Gemisch der diastereomeren Oxetancarbonsäureester (3a)^[4] als Ergebnis einer formalen [2+2]-Photocycloaddition.



(a), R = (–)-C₁₀H₁₉; (b), R = CH₃

Durch gaschromatographische Trennung gelingt es, die Hauptkomponente in reiner Form kristallin zu erhalten^[5]. Anschließende Hydrolyse mit dem Kaliumhydroxid/Dicyclohexano-[18]krone-6-Komplex in Toluol und Veresterung der Oxetancarbonsäure mit Diazomethan ergibt das reine Enantiomer (3b) mit [α]₅₄₆²⁰ = –15.13°. Aus dem durch Belichtung erhaltenen Diastereomergemisch (3a) läßt sich auf gleichem Weg ein Enantiomergemisch (3b) erhalten, das eine spezifische optische Drehung von [α]₅₄₆²⁰ = –8.05° zeigt; dies entspricht in Übereinstimmung mit dem gaschromatographisch ermittelten Wert einer Enantiomerenreinheit von 53%.



Analog liefert die Bestrahlung von (1a) in Gegenwart von 1,1-Dimethoxyethen in 60proz. chemischer Ausbeute die diastereomeren Oxetancarbonsäureester (4a)^[6] in 37% Enantiomerenreinheit (GC- und ¹H-NMR-analytisch).

Diese überraschend hohe asymmetrische Induktion bei einer intermolekularen Photocycloaddition ist ungewöhnlich;

[*] Prof. Dr. H. Gotthardt, Dipl.-Chem. W. Lenz
Lehrstuhl für Organische Chemie der Gesamthochschule
Gaußstraße 20, D-5600 Wuppertal 1

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.