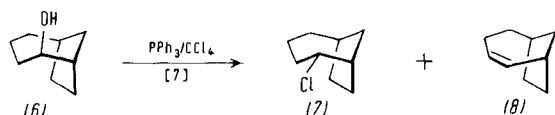
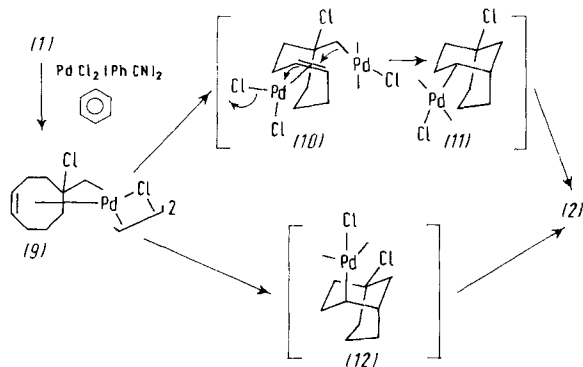


Die Strukturen wurden folgendermaßen zugeordnet: Durch basekatalysierte HCl-Eliminierung, Hydrolyse und nachfolgende Hydrierung wurde die Reaktionsmischung zu Bicyclo[3.3.1]nonan-1-ol^[3] und Bicyclo[4.2.1]nonan-1-ol^[4] abgebaut. Die *endo*-Konfiguration der 4-Chlorsubstituenten in (2) und (3) läßt 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 Brückenkopfacetate (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).

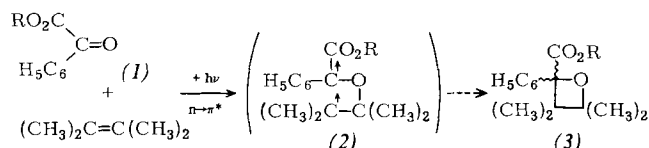
- [4] K. B. Becker, Helv. Chim. Acta 60, 94 (1977). Wir danken Dr. Becker, Universität Basel, für die Spektren und eine Probe von Bicyclo[4.2.1]nonan-1-ol.
 [5] Vgl. W. F. Erman, H. C. Kretschmar, J. Org. Chem. 33, 1545 (1968); A. Heumann, W. Kraus, Tetrahedron 34, 405 (1978); C. F. Garbers, H. S. C. 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^[*]

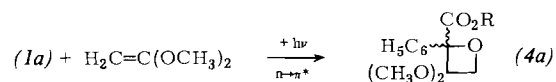
Asymmetrische Reaktionen, die Produkte mit hoher Enantiomerenreinheit ergeben, sind für die synthetische Chemie von großem Interesse. Wir berichten hier über die asymmetrische Induktion bei der photochemischen Oxetan-Bildung nach Paterno-Büchi^[1].

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.

beispielsweise werden in der Thietan-Reihe nur Enantiomerenreinheiten bis zu 17% erzielt^[7].

Eingegangen am 13. Juli 1979 [Z 317]

- [1] Paterno-Büchi-Reaktion: H. Meier in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. IV/5b, S. 838, Thieme, Stuttgart 1975.
 [2] (1a): $[\alpha]_D^{25} = -50.2^\circ$ (Aceton).
 [3] Hanau TQ 150 Quecksilber-Mitteldruckbrenner hinter Pyrex.
 [4] Diastereomerenmisch (3a): $K_p = 140-145^\circ\text{C}$ (Bad)/0.005 mbar; IR (CCl_4): 1722 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$).
 [5] (3a), Hauptkomponente: $F_p = 79-80^\circ\text{C}$ (aus 80proz. Ethanol); $[\alpha]_D^{25} = -70.9^\circ$ (Aceton); $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CCl_4 , TMS): $\delta = 0.30-2.07$ (m, 18H), 0.83, 1.21, 1.28, 1.37 (4 s, 4 CH_3), 4.39-4.67 (m, 1H), 7.12-7.32 (m, 3 arom. H), 7.43-7.55 (m, 2 arom. H).
 [6] (4a): $K_p = 140-150^\circ\text{C}$ (Bad)/0.005 mbar; IR (CCl_4): 1729 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$); $^1\text{H-NMR}$ (C_6H_6): $\delta = 2.84, 3.20$ (2 s, 2 OCH_3 von Hauptprodukt), 2.82, 3.23 (2 s, 2 OCH_3), 4.38, 4.55 (AB, $J = 6.7\text{ Hz}$, CH_2 von Hauptprodukt), 4.38, 4.58 (AB, $J = 6.7\text{ Hz}$, CH_2).
 [7] H. Gotthardt, W. Lenz, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2879.

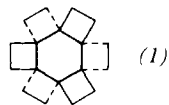
Multiple Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Umlagerungen an einem Pentaspirohexadecanol^[**]

Von Lutz Fitjer und Detlef Wehle^[*]

Professor Wolfgang Lüttke zum 60. Geburtstag gewidmet

Polycyclische Kohlenwasserstoffe, bei denen ein Zentralring der Kantenzahl m ($m = 4, 6, 8, \dots$) mit m peripheren Ringen der Kantenzahl n ($n = 3, 4, 5, \dots$) so verknüpft ist, daß jede Kante des Zentralringes zugleich Kante eines peripheren Ringes ist ([$m.n$]Coronane^[1]), sind bisher nicht bekannt. Diese Verbindungen besitzen eine ungewöhnliche Topologie und lassen interessante chemische und physikalisch-chemische Eigenschaften erwarten. Zu ihrer Synthese bieten sich Umlagerungskaskaden^[2] als bisher nicht genutzte Möglichkeiten zum Aufbau sich wiederholender Teilstrukturen an.

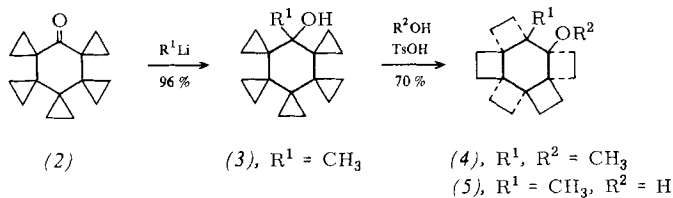
Wir berichten hier über die Auslösung einer Kaskade von Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Umlagerungen an 16-Methyl-pentasp[2.0.2.0.2.0.2.0.2.1]hexadecan-16-ol (3) als einer möglichen Schlüsselsequenz zur Synthese des [6.4]Coronans (1).



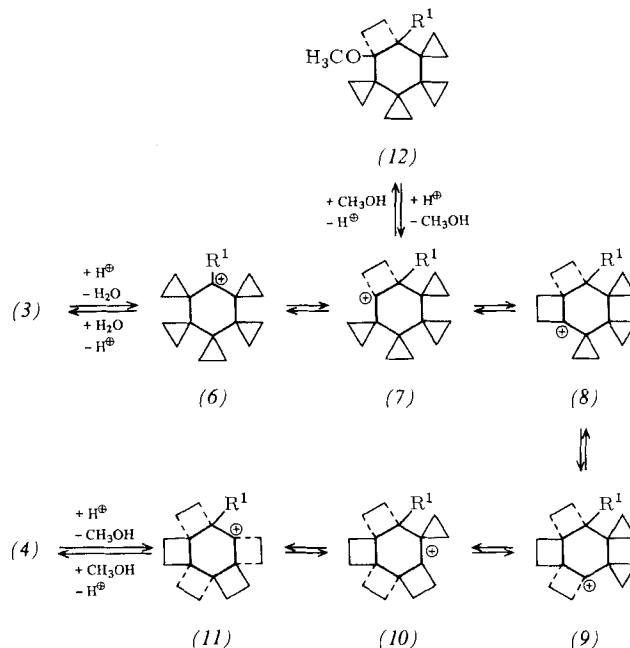
Wir erhielten (3)^[3] in 96% Ausbeute durch Umsetzung von Pentasp[2.0.2.0.2.0.2.0.2.1]hexadecan-16-on (2)^[4] mit Methyllithium in Ether. Beim Erhitzen auf 60°C in methanolischer Lösung mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfonsäure lagert sich (3) in 24-48 h über vier gaschromatographisch nachweisbare Zwischenstufen^[5] in einen durch präparative Gaschromatographie^[5] isolierbaren Feststoff um, dem wir aufgrund seiner Bildungsweise^[6] sowie seiner physikalischen Daten^[7] die Struktur eines 1-Methoxy-2-methyl-hexacyclo[12.2.0.0^{2,5}.0^{5,8}.0^{8,11}.0^{11,14}]hexadecans (4) zuordnen. Bei der Umlagerung unter sonst gleichen Bedingungen in Aceton/Wasser (8:2) entstand der Alkohol (5)^[8].

[*] Priv.-Doz. Dr. L. Fitjer, D. Wehle
Organisch-chemisches Institut der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Polyspirane, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – Als 1. und 2. Mitteilung sollen gelten: L. Fitjer, *Angew. Chem.* 88, 803, 804 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 762, 763 (1976).



Für die Bildung von (4) und von (5) ist eine fünffache Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Umlagerung über die ionischen Zwischenstufen (6)–(11) anzunehmen^[6,9]. Zur Absicherung des vorgeschlagenen Reaktionsverlaufes haben wir die Methanolysen von (3) unterbrochen, das unverbrauchte (3) auf begleitende Umlagerungsprodukte geprüft sowie das erste gaschromatographisch nachweisbare Zwischenprodukt^[5] isoliert und charakterisiert. Da sich das zurückgewonnene (3) als einheitlich erwies und dem ersten gaschromatographisch nachweisbaren Zwischenprodukt^[5] die Struktur (12)^[10] zukommt, kann als sicher gelten, daß die Umlagerung (3) → (4) ohne vorherige Addition von Methanol an (6) über die Zwischenstufe (7) verläuft. Bei den verbleibenden drei Zwischenprodukten^[5], die zeitlich später als (12) auftreten, dürfte es sich demnach um die Methylether von (8), (9) und (10) handeln.



Diese Ergebnisse lassen eine eingehendere Prüfung von Umlagerungskaskaden zur Darstellung von [$m.n$]Coronanen als durchaus lohnend erscheinen. So sollte durch Variation von R^1 die Anellierung eines weiteren Ringes an (11) und damit eine Synthese des [6.4]Coronans (1) möglich werden, während über eine an m und n orientierte Anpassung des zur Umlagerung verwendeten Polyspirans auch andere [$m.n$]Coronane zugänglich erscheinen.

Eingegangen am 7. August 1979 [Z 318]

- [1] Definitionsgemäß gilt der vorgeschlagene Trivialname [$m.n$]Coronane (lat. corona = Kranz, Krone) nur für solche Verbindungen, für die zentrosymmetrische Formen denkbar sind.
 [2] Unter einer Umlagerungskaskade verstehen wir eine im Sinne von Grund und Folge verknüpfte Kette von Umlagerungen.
 [3] (3), $F_p = 276-278^\circ\text{C}$ (Kapillare); IR (CCl_4): $\nu_{\text{C}=\text{O}} = 3634$, $\nu_{\text{C}-\text{H}} = 3076$, 3005 cm^{-1} ; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 , int.): $\delta = 1.53$ (s, 3H, CH_3), -0.60 bis 1.00 (m, 21H); $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.17, 1.35, 1.78$ (C_{ax}), 7.84, 10.97, 12.60 (C_{iso}), 25.12 (CH_3), 25.74, 26.91, 30.09 (C_{quart}), 71.81 (C-16); MS: 244 (M^+ , 2%), 216 ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 100%).
 [4] L. Fitjer, *Angew. Chem.* 88, 804 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 763 (1976).