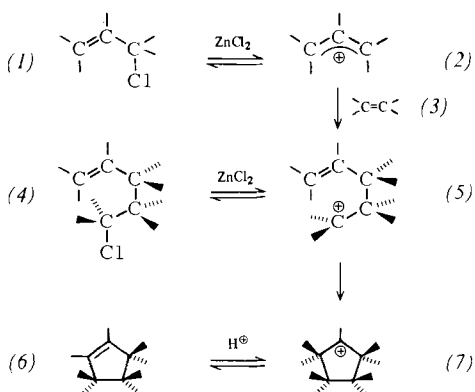


Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einreichung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine vorzügliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

[3 + 2]-Cycloadditionen von Allylkationen – Synthese von Permethylcyclopenten und anderen hochsubstituierten Cyclopenten^[**]

Von Herbert Klein und Herbert Mayr^[*]

Während [3 + 4]-Cycloadditionen von Allylkationen an 1,3-Diene eines der wichtigsten Syntheseprinzipien für siebengliedrige Carbocyclen sind^[1a], wurde den [3 + 2]-Cycloadditionen von Allylkationen (2) bisher wenig Beachtung zuteil. Als konzertierte Reaktion sind [3 + 2]-Cycloadditionen Orbital-symmetrie-verboten^[1b]; ein stufenweiser Mechanismus erfordert einen Cyclisierungsschritt (5) → (7) (Schema 1), der nach den Baldwin-Regeln ungünstig sein sollte^[1c].



Schema 1.

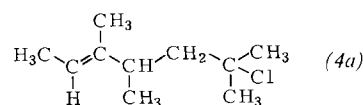
Sieht man von den Cyclopentanon-Synthesen über Carbonylisen-stabilisierte 2-Oxyallylkationen ab^[2a], wurden

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Mayr, Dipl.-Chem. H. Klein
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und durch Chemikalienspenden der Hoechst AG und BASF AG unterstützt. Wir danken Dr. E. Wilhelm für die NMR-Spektren.

[3 + 2]-Cycloadditionen von Allylkationen an CC-Doppelbindungen bisher nur bei Gasphasenexperimenten^[2b] sowie als Nebenreaktion bei der Umsetzung von 2-Oxyallylkationen mit 1,3-Dienen^[2c] beobachtet^[2d]. Miller und Moore erhielten bei der ZnCl₂-katalysierten Umsetzung von Prenylchlorid (1-Chlor-3-methyl-2-buten) mit Alkinen lineare und cyclische Produkte^[3a], während die entsprechende Reaktion mit Alkenen ausschließlich acyclische Produkte ergibt^[3b].

Wir fanden nun, daß die Umsetzung 2-Methyl-substituierter Allylkationen vom Typ (2) mit Alkenen (3) einen einfachen Zugang zu hochsubstituierten Cyclopenten eröffnet. Läßt man Isobuten (3a) und das Allylchlorid (1a) bei –78 °C unter ZnCl₂-Et₂O-Katalyse^[4a] in Dichlormethan miteinander reagieren, erhält man das lineare Additionsprodukt (E)-6-Chlor-3,4,6-trimethyl-2-hepten (4a)^[5] in 81% Ausbeute.



Trotz des Olefinüberschusses ist die selektive Bildung des 1:1-Additionsprodukts (4a) möglich, weil (1a) rascher dissoziiert als (4a)^[3b,4b]. Bei Raumtemperatur cyclisiert (4a) in Gegenwart von Lewis-Säure zu den Pentamethylcyclopenten (6a) und (6b) (Schema 1, Tabelle 1). Zusätzliche Methylsubstituenten in (4) beschleunigen den Ringschluß (gem-Dialkyl-Effekt^[6]), so daß (1a) mit Dimethyl-2-buten (3c) bereits bei –78 °C das Cyclopenten (6d) ergibt. Häufig erhält man bei –78 °C Gemische aus Cyclopenten und Chlorcyclopentanen oder acyclischen Produkten, die erst beim Erwärmen auf 0–25 °C die in Tabelle 1 angeführten einheitlichen Produkte bilden. Die Ausbeuten an Cyclopenten lassen sich häufig dadurch steigern, daß während der Cyclisierung kurzzeitig Chlorwasserstoff eingeleitet wird; vermutlich können dadurch Chlorwasserstoff-Eliminierungen aus (4) verhindert werden.

Ethylvinylether polymerisiert beim Versuch der ZnCl₂-katalysierten Umsetzung mit dem Allylchlorid (1a), weil das primär entstehende lineare Additionsprodukt (4), ein α-Chlorether, rascher mit Vinylether reagiert als (1a)^[3b,4b]. Dagegen bildet 1-Ethoxy-2-methyl-1-propen (3d) mit Allylchloriden in hohen Ausbeuten 1:1-Produkte^[7]; durch den gem-Dialkyl-Effekt wird die intramolekulare Cyclisierung (5) → (7) so stark beschleunigt, daß die Polymerisation nicht mehr zum Zuge kommt.

Alle Befunde sind mit dem in Schema 1 gezeigten stufenweisen Reaktionsablauf in Einklang. Das Substituentenmuster in den Cyclopenten zeigt, daß unsymmetrische Allylkationen zunächst am weniger substituierten Ende angegriffen werden^[8]. Die Orientierung unsymmetrischer Olefine wird durch die Stabilität der Carbeniumionen (5) determiniert. Trotz gegenteiliger Voraussagen^[1c] läuft die Cyclisierung (5) → (7) glatt ab, wenn dabei ein tertiäres Carbeniumion entsteht^[9]. Die Deprotonierung der Cyclopentylkationen (7) ist schließlich ein reversibler Prozeß, so daß gezielt die thermodynamisch stabilsten Cyclopentene (6) erhalten werden.

Arbeitsvorschrift

2.2 g ZnCl₂ wurden in 2.6 mL Diethylether gelöst, mit 45 mL CH₂Cl₂ verdünnt und auf –78 °C gekühlt. Dazu wur-

Tabelle 1. Zinkchlorid-katalysierte Umsetzungen von Allylchloriden (1) mit Olefinen (3).

(1)	Edukte (3)	(1):(3)	T [°C]/t [h]	Produkte (6)	Ausb. [%] [a]	Kp [°C/Torr] [b]	¹³ C-NMR (CDCl ₃), δ-Werte
		1:4	-78/8 20/0.5 [c]		61	48-54/20	(6a): 45.5, 133.3, 138.1 (s), 40.6 (d), 48.4 (t), 9.6, 12.1, 20.0, 26.3, 28.3 (q); (6b): 39.2, 128.5, 133.9 (s), 53.4 (d), 52.4 (t), 13.4, 14.0, 24.1, 29.7 (q), 2-CH ₃ verdeckt
		1:3	-78/15 25/2 [c]		70	55-60/12	47.0, 132.6, 138.6 (s), 47.5, 51.9 (d), 9.8, 11.9, 12.1, 17.3, 19.7, 26.3 (q)
		1:3	-78/15		86	49-50/2.5 [e]	44.7, 49.5, 131.1, 136.6 (s), 50.5 (d), 10.0, 12.1, 12.6, 19.5, 21.4, 21.9, 22.9 (q)
		1:5	-78/15 25/0.5 [c]		42	59-65/15	42.1, 49.8, 127.7, 137.2 (s), 51.2 (t), 9.9, 14.2, 21.3, 24.6 (q)
		1:3	-78/7.5 25/0.5 [c]		70	62-71/3	45.7, 49.8, 135.0 (s), 10.0, 21.7, 24.2 (q)
		1:1 [h]	-78/15		73	70-80/5	47.5, 134.7 (s), 95.8 (d), 67.6 (t), 9.7, 16.0, 21.3, 28.3 (q)
		1:1 [h]	-78/15 0/0.2		76	65-75/2	47.2, 47.9, 135.5, 140.8 (s), 95.8 (d), 18.2, 67.7 (t), 9.6, 14.8, 16.0, 21.3, 22.3, 28.3, 28.7 (q)
		1:1 [h]	-78/15 0/0.2		81	53-58/1	46.8, 137.6 (s), 96.3 (d), 21.1, 23.2, 67.6 (t), 16.0, 21.4, 28.0 (q)

[a] Bezogen auf (1). [b] Badtemperatur. [c] Cyclisierung nach Einleiten von HCl. [d] (6a) und (6b) im Verhältnis 3:1. [e] Tatsächlicher Kp. [f] Allylisomerengemisch. [g] Neben 15% 1,2,3,3,5,5-Hexamethylcyclopenten; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 44.7, 136.4 (s), 54.9 (t), 9.9, 28.8 (q). [h] (1) und (3) unter Kühlung gemeinsam zum Katalysator getropft.

den nacheinander Lösungen von 5.30 g (63.0 mmol) (3c) und 2.64 g (19.9 mmol) (1b) in je 10 mL CH₂Cl₂ getropft. Nach 7.5 h bei -78 °C wurde der Katalysator mit konz. wäßriger NH₃-Lösung ausgewaschen, die organische Phase abgetrennt, über CaCl₂ getrocknet und das Lösungsmittel sowie überschüssiges Olefin im Vakuum abgezogen. Dieses Rohprodukt wurde bei 25 °C in eine Lösung von 4.4 g ZnCl₂ in 5.2 mL Diethylether und 90 mL CH₂Cl₂ eingerührt. Es wurde ca. 1 min lang HCl-Gas durchgeleitet, 35 min bei Raumtemperatur belassen und nochmals wie oben mit wäßriger NH₃-Lösung aufgearbeitet. Destillation ergab 2.50 g (70%) reines Octamethylcyclopenten (6f).

Eingegangen am 22. Juli 1981 [Z 923]

[8] Das 1,1,2,3-Tetramethylallylkation wird jedoch von Isobuten zu 15% auch am höher substituierten Ende angegriffen (Tabelle 1, Fußnote [g]).
[9] Analoge Cyclisierungen der Prenylchlorid-Olefin-Additionsprodukte müßten über sekundäre Cyclopentylkationen verlaufen und wurden nicht beobachtet [3b].

Molekülstrukturen von Tri-O-acetyl-D-glucal und Ethyl-4,6-di-O-acetyl-2,3-didesoxy-α-D-erythro-2-hexenopyranosid

Von Wolfgang Voelter, Wolfram Fuchs,
John J. Stezowski und Petra Schott-Kollat^[*]

Professor Karl Folkers zum 75. Geburtstag gewidmet

2,3-ungesättigte Pyranosen sind häufig verwendete Zwischenstufen für Synthesen von Derivaten seltener natürlicher Kohlenhydrate, z. B. Amicetose (2,3,6-Tridesoxy-erythro-hexose)^[1]. Durch S_N-Reaktionen an C-4 lassen sich biologisch wichtige Aminozucker gewinnen, z. B. Ossamin (4-Dimethylamino-2,3,4,6-tetradesoxy-threo-hexose)^[2], dessen erythro-Isomer Forosamin^[3] sowie Tolyposamin (4-Amino-2,3,4,6-tetradesoxy-erythro-hexose)^[3]. Die eleganteste Methode zur Herstellung 2,3-ungesättigter Pyranoside wie (2) ist die Bortrifluorid-Ether-katalysierte Umsetzung von Glycalen wie (1) mit Alkoholen^[4]. Um den Verlauf dieser Reaktion aufzuklären, führten wir Röntgen-Strukturanalysen von Tri-O-acetyl-D-glucal (1) (aus 2,3,4,6-Tetra-

- [1] a) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 85, 877 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 819 (1973); b) R. B. Woodward, R. Hoffmann, *ibid.* 81, 797 (1969) bzw. 8, 781 (1969); c) J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 734.
[2] a) Y. Hayakawa, K. Yokoyama, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 1791 (1978); b) M. W. E. M. van Tilborg, R. van Doorn, N. M. M. Nibbering, *Org. Mass Spectrom.* 15, 152 (1980); c) H. M. R. Hoffmann, R. Chidgey, *Tetrahedron Lett.* 1978, 85; d) vgl. auch H. Sakurai, A. Shirahata, A. Hosomi, *Angew. Chem.* 91, 178 (1979); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18, 163 (1979).
[3] a) A. Miller, M. Moore, *Tetrahedron Lett.* 1980, 577; b) H. Klein, A. Erbe, H. Mayr, *Angew. Chem.*, im Druck.
[4] a) Katalysatorsystem: H. Mayr, I. K. Halberstadt, *Angew. Chem.* 92, 840 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 814 (1980); b) Regeln zur selektiven Bildung von 1:1-Additionsprodukten: H. Mayr, *ibid.* 93, 202 (1981) bzw. 20, 184 (1981).
[5] (4a): Kp = 55-65 °C (Bad)/2 Torr; ¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.92, 13.20, 22.02, 31.85, 33.4 (s q), 40.19 (d), 50.30 (t), 71.20 (s), 118.43 (d), 140.00 (s).
[6] C. K. Ingold, *J. Chem. Soc.* 119, 305 (1921); G. S. Hammond in M. S. Newman: *Steric Effects in Organic Chemistry*, Wiley, New York 1956, S. 460 ff.; B. Capon, S. P. McManus: *Neighboring Group Participation*, Plenum Press, New York 1976, Vol. 1, S. 58 ff.
[7] (3d) ergibt mit (1a) ein komplexes Gemisch an 1:1-Produkten.

[*] Prof. Dr. W. Voelter, Dipl.-Chem. W. Fuchs
Institut für Organische Chemie der Universität
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen
Dr. J. J. Stezowski, P. Schott-Kollat
Institut für Organische Chemie, Biochemie und Isotopenforschung
der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80