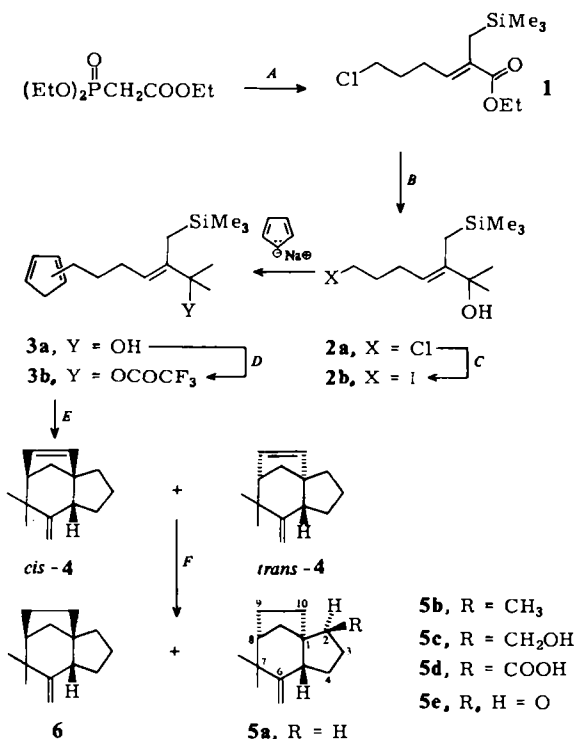


wirksam<sup>[1c]</sup>. Zwar gibt es einige Synthesen<sup>[1a,b]</sup>, doch bleibt ein praktikabler Zugang erstrebenswert. Wir fanden nun einen einfachen Weg zu racemischem **5a**, in welchem das tricyclische Gerüst durch intramolekulare Cycloaddition eines Allylkations in einem einzigen Schritt aufgebaut wird. – Diese Untersuchung erweitert frühere Synthesen von 3-Methylenbicyclo[3.2.1]oct-6-enen<sup>[2]</sup>.

Der funktionalisierte Acrylsäureester **1** wurde in einer Eintopfreaktion in 30% Ausbeute durch Deprotonierung von Triethylphosphonoacetat, Alkylierung mit Iodmethyl(trimethyl)silan, erneute Deprotonierung und Horner-Wittig-Reaktion mit 4-Chlorbutyraldehyd hergestellt. In dem durch Methylierung von **1** erhaltenen Allylalkohol **2a** (90% Ausbeute) wurde Cl gegen I ausgetauscht (86%). Umsetzung des so gewonnenen **2b** mit Natriumcyclopentadienid ergab die chromatographisch isolierte Mischung der 1- und 2-alkylierten Cyclopentadiene **3a** (87%).

Für den Schlüsselschritt entwickelten wir eine Methode, um hochalkylierte, protonenabspaltende Allylkationen aus empfindlichen Vorstufen bei tiefer Temperatur zu erzeugen<sup>[3]</sup>. Beispielsweise ergab die Veresterung von **3a** mit Trifluoressigsäureanhydrid und Ethyldiisopropylamin bei –70 bis –30°C nach Chromatographie bei –30°C die Titelverbindung **4** (*trans*-**4** : *cis*-**4** = 1.15 : 1, 16% Ausbeute bezogen auf **3a**) als farblose Flüssigkeit, deren frischer, charakteristischer Geruch an Campher erinnert. Bei Zusatz von **4** zu einer konzentrierten Lösung von ca. 1.3 Äquivalenten Silbernitrat in sauerstofffreiem Wasser fiel sofort der bei –20°C beständige Silbernitratkomplex von **4** aus. Mit feuchtem Ether oder Pentan ließ sich **4** quantitativ zurückgewinnen. Die Hydrierung von **4** mit Diazen fand selektiv an der endocyclischen Doppelbindung statt und führte quantitativ zu **6** und 2-Norzizaen **5a** (Schema 1).



Schema 1. A) 1. NaH in 1,2-Dimethoxyethan; 2. Me<sub>3</sub>SiCH<sub>2</sub>I, 70°C, 3 h; 3. NaH, 0°C → RT; 4. Cl(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CHO, 0°C → RT; B) > 2 Äquiv. MeLi, Et<sub>2</sub>O, –30°C; C) NaI, Aceton, Rückfluß, 48 h; D) (CF<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub>O, EtN(iPr)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, –70 → –40°C; E) Chromatographie an neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Akt.-Stufe I) mit ZnCl<sub>2</sub>-Überzug, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Pentan, –30°C; F) N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, MeOH, RT. – NaC<sub>2</sub>H<sub>5</sub> aus Cyclopentadien und Na-Dispersion auf neutralem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Akt.-Stufe I, in Tetrahydrofuran.

Der neue Weg zu funktionalisierten Tricyclo[6.2.1.0<sup>1,5</sup>]undec-9-enen ist kurz und flexibel. Die gespannte endocyclische Doppelbindung in **4** ermöglicht die Komplexbildung mit Silbernitrat, die ihrerseits die Abtrennung, Reinigung und Aufbewahrung des öligen **4** erleichtert; die Spannung im Tricyclus sorgt dafür, daß die exocyclische Doppelbindung sich nicht in die sonst stabilere Position zwischen C-5 und C-6 verschiebt<sup>[1b,4]</sup>; schließlich wird auch ein leichter Zugang zu bisher unbekannten Zizaen-Analoga eröffnet.

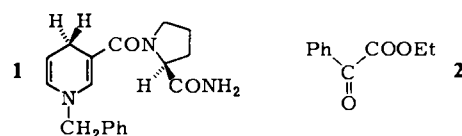
Eingegangen am 18. Januar 1982 [Z 99]

- [1] Neuere Beispiele: a) A. J. Barker, G. Pattenden, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2599; E. Piers, J. Banville, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 1138; H. J. Liu, W. H. Chan, *Can. J. Chem.* 57 (1979) 708; b) G. Büchi, A. Hauser, J. Limacher, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 3323; G. H. Büchi, *Perfum. Flavor.* 3 (1978) 1; G. H. Büchi, A. Hauser, *US-Pat.* 4 124 642 (1978), Firmenich, S. A.; c) J. Meinwald, *Chimia* 36 (1982) 86.  
 [2] Vgl. z. B.: H. M. R. Hoffmann, D. R. Joy, A. K. Suter, *J. Chem. Soc. B* 1968, 57; H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 85 (1973) 877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12 (1973) 783; H. M. R. Hoffmann, H. Vathke, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3416; R. Henning, H. M. R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.*, im Druck.  
 [3] Siehe auch H. M. R. Hoffmann, J. Matthei, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3837.  
 [4] B. Maurer, *Schweiz. Pat.* 579 008 (1976), Firmenich, S. A.; *Chem. Abstr.* 86 (1977) 43850 v.

## Abhängigkeit der Enantioselektivität von der relativen Konzentration des Substrats bei einer NADH-Modellreaktion\*\*

Von Naomichi Baba, Jun'ichi Oda und Yuzo Inouye\*

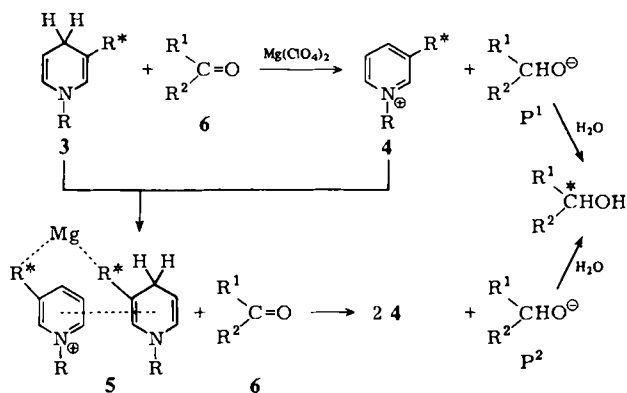
Mit dem NADH-Modellsystem **1**, das L-Prolinamid als Asymmetrie-induzierenden Bestandteil enthält, konnte der 2-Oxo-2-phenylacrylsäure-ethylester **2** (in Gegenwart von Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> bei 50°C in wasserfreiem CH<sub>3</sub>CN) mit hohem Enantiomerenüberschuß (*e.e.* = 83%) zum (*R*)-Mandelsäure-ethylester reduziert werden<sup>[1]</sup>; interessanterweise nahm *e.e.* im Verlauf der Reaktion zu. Dieses Verhalten, das



auch in anderen Fällen beobachtet wurde<sup>[2]</sup>, wird mit der Annahme eines Feedback-Effekts des bei der Reaktion entstehenden oxidierten Nicotinamids erklärt (Schema 1): Die oxidierte Spezies **4** interagiert („Feedback-Wechselwirkung“) mit dem reduzierenden Agens **3** über die Chelatierung eines Metallions und/oder eine Charge-Transfer-Wechselwirkung. Dabei könnte eine der diastereotopen Seiten des Dihydropyridinrings spezifisch blockiert werden (chirale Selektion), so daß das Substrat – die Carbonylverbindung – sich bevorzugt von der anderen Seite annähern müßte; dies hätte den erhöhten Enantiomerenüberschuß im späten Stadium der Reaktion zur Folge.

[\*] Prof. Dr. Y. Inouye, Dr. J. Oda, Dr. N. Baba  
 Institute for Chemical Research, Kyoto University  
 Uji, Kyoto-Fu 611 (Japan)

[\*\*] Wir danken Dr. N. Sugita und Dr. T. Okamoto für ihre Unterstützung bei den kinetischen Studien.



Schema 1. Hypothetischer Mechanismus der asymmetrischen Reduktion mit Nicotinamid-Derivaten 3 unter Annahme einer Feedback-Wechselwirkung zwischen 3 und 4.

Der Feedback-Mechanismus läßt sich durch Gl. (a)–(c) beschreiben:



A =  $Mg^{2+}$ -aktiviertes<sup>[6]</sup>, chirales NADH-Modellsystem 3; C = oxidierte Spezies 4; B = hypothetisches Intermediat 5; S = Substrat 6; P = Produkt. e.e. kann nach Gl. (d) berechnet werden:

$$e.e. = \frac{(m-n)K + m - (n-m)JK(1 - [S]/[S_0])^{-1} \ln \{([S]/[S_0] + K)(1 + K)^{-1}\}}{(m-n)K + m - (n-m)JK(1 - [S]/[S_0])^{-1} \ln \{([S]/[S_0] + K)(1 + K)^{-1}\}} \quad (d)$$

Dabei ist  $m$  und  $n$  die optische Ausbeute an  $P^1$  bzw.  $P^2$ , und es wird angenommen, daß  $n > m$ ;  $J = k_1(k_1 - k_3)^{-1}$  und  $K = k_3(k_1 - k_3)^{-1}$ . Nach Gl. (d) sollte e.e. monoton mit zunehmender Anfangskonzentration des Substrats ( $[S_0]$ ) ansteigen; wie gefunden ist darüber hinaus auch gegen Ende der Reaktion, wenn die Substratkonzentration gering ist, ein Anstieg von e.e. zu erwarten. Bei der Reduktion von 2 wird in Übereinstimmung mit der Voraussage bei Erhöhung der Substrat-Anfangskonzentration von  $10^{-2}$  auf  $10^{-1}$  M ein beträchtlicher Anstieg des Enantiomerenüberschusses (von 46 auf 76%) beobachtet.

Dies ist das erste Beispiel, bei dem die Enantioselectivität von der Anfangskonzentration des Substrats abhängt. Es ist sehr wahrscheinlich, daß eine ähnliche Feedback-Wechselwirkung zwischen Produkten und Edukten bei anderen asymmetrischen Synthesen eine Rolle spielt. Der hier beschriebene Effekt könnte benutzt werden, Mechanismen anderer Reaktionen zu untersuchen.

Eingegangen am 10. Juni 1981 [Z 102]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1021–1027

- [1] N. Baba, J. Oda, Y. Inouye, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 815.  
[2] a) A. Ohno, T. Kimura, S. Oka, Y. Ohnishi, *Tetrahedron Lett.* 1978, 757;  
b) T. Makino, T. Nunozawa, N. Baba, J. Oda, Y. Inouye, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1980, 7.  
[6] A. Ohno, H. Yamamoto, T. Okamoto, S. Oka, Y. Ohnishi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 50 (1977) 2385.

## Photochemische $H_2$ -Entwicklung im System Methylviologen/ $Mn^{II}$ -*meso*-tetraphenylporphyrintrisulfonsäure/Mercaptoethanol/Hydrogenase\*\*

Von Ichiro Okura\*, Nguyen Kim-Thuan und Makoto Takeuchi

Bei der photochemischen Wasserspaltung<sup>[1]</sup> wurden als Sensibilisatoren neben Zink-porphyrinkomplexen<sup>[2]</sup> vor allem Rutheniumkomplexe benutzt. Wir berichten über die Verwendung des Mangan(II)-*meso*-tetraphenylporphyrintrisulfonsäure-Komplexes ( $Mn^{II}$ -TPP( $SO_3H$ )<sub>3</sub>) als Photosensibilisator für die lichtinduzierte Reduktion von Methylviologen (*N,N'*-Dimethylbipyridinium-dichlorid,  $MV^{2+}$ ); mit Mn-Porphyrin- und Phthalocyanin-Komplexen sind photochemisch leicht Redox-Reaktionen möglich<sup>[3]</sup>. Da das reduzierte Methylviologen ( $MV^+$ ) in Gegenwart eines Katalysators  $H_2$  aus Wasser freisetzt, versuchten wir diese Reaktion mit dem System  $Mn^{II}$ -TPP( $SO_3H$ )<sub>3</sub>/ $MV^{2+}$ /Mercaptoethanol/Hydrogenase durchzuführen.

$Mn^{II}$ -TPP( $SO_3H$ )<sub>3</sub> wurde in situ aus dem entsprechenden  $Mn^{III}$ -Komplex erzeugt, der aus TPP( $SO_3H$ )<sub>3</sub> und  $Mn(OAc)_3$  in  $CH_3OH$  synthetisiert wurde. Die Hydrogenase aus *D. vulgaris* wurde nach Yagi gereinigt<sup>[4]</sup>; die Hydrogenase-Lösung wies folgende Aktivität auf: 0.1 mL der Lösung erzeugten im System mit  $MV^{2+}$  ( $8.1 \cdot 10^{-7}$  mol) und  $Na_2S_2O_4$  ( $2 \cdot 10^{-5}$  mol) in 3 mL eines 0.02 M Phosphat-Puffers (pH 7) bei 30°C innerhalb von 20 min  $8.5 \cdot 10^{-7}$  mol  $H_2$ .

Wurde eine gepufferte (Tris-HCl, pH 7) wäßrige Lösung von  $Mn^{III}$ -TPP( $SO_3H$ )<sub>3</sub>,  $MV^{2+}$  und Mercaptoethanol bei 30°C anaerob bestrahlt (150 W-Wolframlampe,  $\lambda > 390$  nm), so entstand  $MV^+$  (charakteristische Absorption bei 395 und 605 nm); wie Figur 1 zeigt, setzt die Bildung von  $MV^+$  jedoch erst nach einer Induktionsperiode ein. Vorher sinkt die  $Mn^{III}$ -TPP( $SO_3H$ )<sub>3</sub>-Konzentration sehr schnell (die Intensität der zugehörigen Bande bei  $\lambda = 467$  nm sinkt rapide); damit einher geht die Bildung von  $Mn^{II}$ .

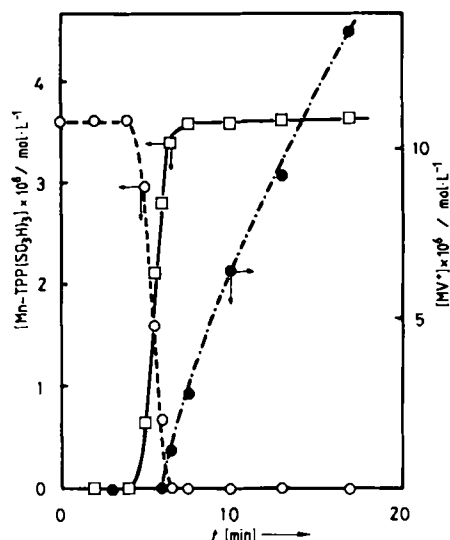


Fig. 1. Veränderung der Konzentrationen an  $Mn^{III}$ -TPP( $SO_3H$ )<sub>3</sub> (○),  $Mn^{II}$ -TPP( $SO_3H$ )<sub>3</sub> (□) und  $MV^+$  (●) bei der Bestrahlung von 6 mL einer wäßrigen Lösung aus  $1.31 \cdot 10^{-9}$  mol  $Mn^{III}$ -TPP( $SO_3H$ )<sub>3</sub>,  $8.12 \cdot 10^{-7}$  mol  $MV^{2+}$  und  $5.43 \cdot 10^{-4}$  mol Mercaptoethanol bei 30°C.

[\*] Dr. I. Okura, Dr. N. Kim-Thuan, M. Takeuchi  
Department of Chemical Engineering, Tokyo Institute of Technology  
Meguro-ku, Tokyo, 152 (Japan)

[\*\*] Wir danken Prof. T. Keii und Prof. Y. Ono für Diskussionsbeiträge.