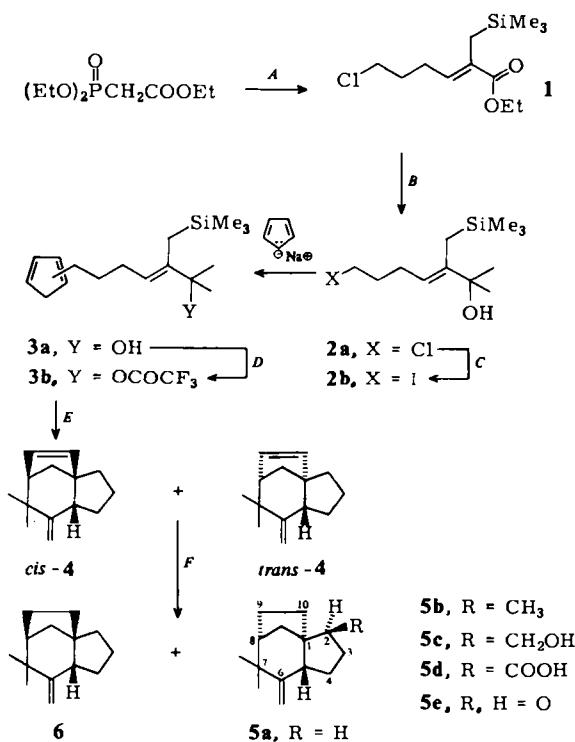


wirksam^[1c]. Zwar gibt es einige Synthesen^[1a,b], doch bleibt ein praktikabler Zugang erstrebenswert. Wir fanden nun einen einfachen Weg zu racemischem **5a**, in welchem das tricyclische Gerüst durch intramolekulare Cycloaddition eines Allylkations in einem einzigen Schritt aufgebaut wird. – Diese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

Der funktionalisierte Acrylsäureester **1** wurde in einer Eintopsreaktion in 30% Ausbeute durch Deprotonierung von Triethylphosphonoacetat, Alkylierung mit Iodmethyle(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^[3]. Beispielsweise ergab die Veresterung von **3a** mit Trifluoracetanhydrid 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-Norzaen **5a** (Schema 1).



Schema 1. A) 1. NaH in 1,2-Dimethoxyethan; 2. $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{I}$, 70°C , 3 h; 3. NaH, $0^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{RT}$; 4. $\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{CHO}$, $0^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{RT}$; B) >2 Äquiv. MeLi, Et_2O , -30°C ; C) NaI, Aceton, Rückfluß, 48 h; D) $(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$, $\text{EtN}(\text{iPr})_2$, CH_2Cl_2 , $-70 \rightarrow -40^{\circ}\text{C}$; E) Chromatographie an neutralem Al_2O_3 (Akt.-Stufe I) mit ZnCl_2 -Überzug, CH_2Cl_2 /Pentan, -30°C ; F) N_2H_2 , MeOH , RT. – NaC_5H_5 aus Cyclopentadien und Na-Dispersion auf neutralem Al_2O_3 , Akt.-Stufe I, in Tetrahydrofuran.

Der neue Weg zu funktionalisierten Tricyclo[6.2.1.0^{1,5}]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 öligem **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^[1b,4]; schließlich wird auch ein leichter Zugang zu bisher unbekannten Zizan-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*

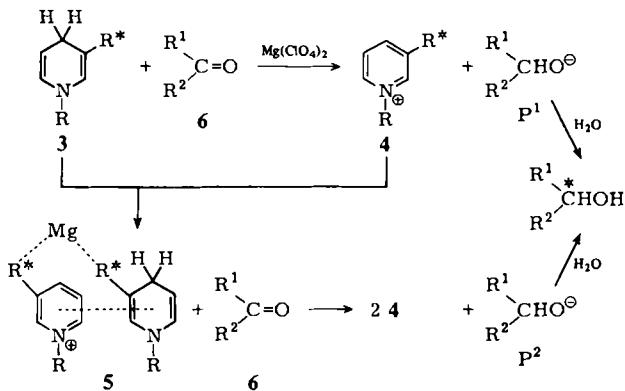
Mit dem NADH-Modellsystem **1**, das L-Prolinamid als Asymmetrie-induzierenden Bestandteil enthält, konnte der 2-Oxo-2-phenylessigsäure-ethylester **2** (in Gegenwart von $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$ bei 50°C in wasserfreiem CH_3CN) mit hohem Enantiomerenüberschuß (e.e. = 83%) zum (*R*)-Mandelsäure-ethylester reduziert werden^[1]; interessanterweise nahm e.e. im Verlauf der Reaktion zu. Dieses Verhalten, das



auch in anderen Fällen beobachtet wurde^[2], 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 Chelatisierung 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 Carboxylverbindung – 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^[6], 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:

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

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 im 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 Enantioselektivität 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^[1] wurden als Sensibilisatoren neben Zink-porphyrinkomplexen^[2] vor allem Rutheniumkomplexe benutzt. Wir berichten über die Verwendung des Mangan(II)-meso-tetraphenylporphyrintrisulfonsäure-Komplexes (Mn^{II} -TPP(SO_3H)₃) 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^[3]. Da das reduzierte Methylviologen (MV^+) in Gegenwart eines Katalysators H_2 aus Wasser freigesetzt, versuchten wir diese Reaktion mit dem System Mn^{II} -TPP(SO_3H)₃/ MV^{2+} /Mercaptoethanol/Hydrogenase durchzuführen.

Mn^{II} -TPP(SO_3H)₃ wurde in situ aus dem entsprechenden Mn^{III} -Komplex erzeugt, der aus TPP(SO_3H)₃ und $Mn(OAc)_3$ in CH_3OH synthetisiert wurde. Die Hydrogenase aus *D. vulgaris* wurde nach *Yagi* gereinigt^[4]; 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 $30^\circ C$ 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)₃, MV^{2+} und Mercaptoethanol bei $30^\circ C$ anaerob bestrahlten (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)₃-Konzentration sehr schnell (die Intensität der zugehörigen Bande bei $\lambda = 467$ nm sinkt rapide); damit einher geht die Bildung von Mn^{II} -

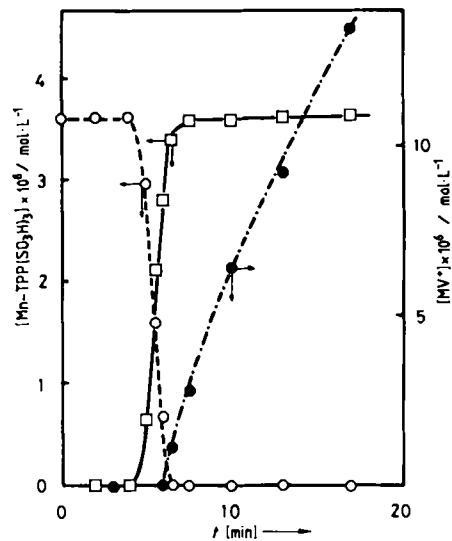


Fig. 1. Veränderung der Konzentrationen an Mn^{III} -TPP(SO_3H)₃ (O), Mn^{II} -TPP(SO_3H)₃ (□) und MV^+ (●) bei der Bestrahlung von 6 mL einer wäßrigen Lösung aus $1.31 \cdot 10^{-9}$ mol Mn^{III} -TPP(SO_3H)₃, $8.12 \cdot 10^{-7}$ mol MV^{2+} und $5.43 \cdot 10^{-4}$ mol Mercaptoethanol bei $30^\circ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

[*] 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.