

$F_p = 118^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_D^{20} + 12.2$  ( $c = 1.7$ ,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 4.55\text{--}4.15$  (m,  $\text{CH}$ ),  $3.61$  (d,  $J(\text{P},\text{H}) = 18$  Hz, 4-H),  $3.34$  (br.,  $\text{NH}$ ),  $3.23$  (s,  $\text{OCH}_3$ ),  $1.69$ ,  $1.59$ ,  $1.55$ ,  $1.32$ ,  $1.11$  (je s,  $\text{CH}_3$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 45.0$ .

[9] Eluiert mit Diethylether.

[10] ( $-$ )-5a:  $P_2,2,2,1$ ,  $a = 1130.3(1)$ ,  $b = 1212.5(1)$ ,  $c = 1546.7(1)$  pm,  $V = 2.120$   $\text{nm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\mu = 0.24$   $\text{mm}^{-1}$  ( $\text{MoK}_\alpha$ ), 3870 gemessene Intensitäten (hkl und  $\bar{h}\bar{k}\bar{l}$ ),  $2\theta_{\max} = 50^\circ$ , 3461 symmetrie-unabhängige Reflexe mit  $|F| > 3\sigma_F$  zur Strukturlösung (Patterson- und Fourier-Methoden) und -verfeinerung verwendet. Nicht-Wasserstoffatome anisotrop verfeinert, H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem „riding“-Modell verfeinert,  $R = 0.036$  ( $R_w = 0.038$ ,  $w^{-1} = \sigma_F^{-2} + 0.0005 F^2$ ), Absolutkonfiguration durch  $\eta$ -Verfeinerung bestätigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51585, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[11] (R)-7: Zers.-P. =  $221^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_D^{20} - 10.8$  ( $c = 0.64$ , 1 N  $\text{NaOH}$ );  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ):  $\delta = 3.21$  (d,  $J(\text{P},\text{H}) = 15$  Hz,  $\text{CH}$ ),  $1.49$ ,  $1.43$  (je s,  $\text{CH}_3$ );  $^{31}\text{P-NMR}$  ( $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{H}/\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.3$ ; (S)-7: Zers.-P. =  $219^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_D^{20} + 10.0$  ( $c = 0.72$ , 1 N  $\text{NaOH}$ ).

[12] 2c: R. C. Anderson, M. J. Shapiro, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 1304.

[13] 1. Hoppe, unveröffentlicht.

## Nicht-induziert hochdiastereoselektive intramolekulare En-Reaktionen von 1,7-Dienen zu trans-1,2-disubstituierten Cyclohexanen\*\*

Von Lutz F. Tietze\* und Uwe Beifuß

Professor Hans Jürgen Bestmann

zum 60. Geburtstag gewidmet

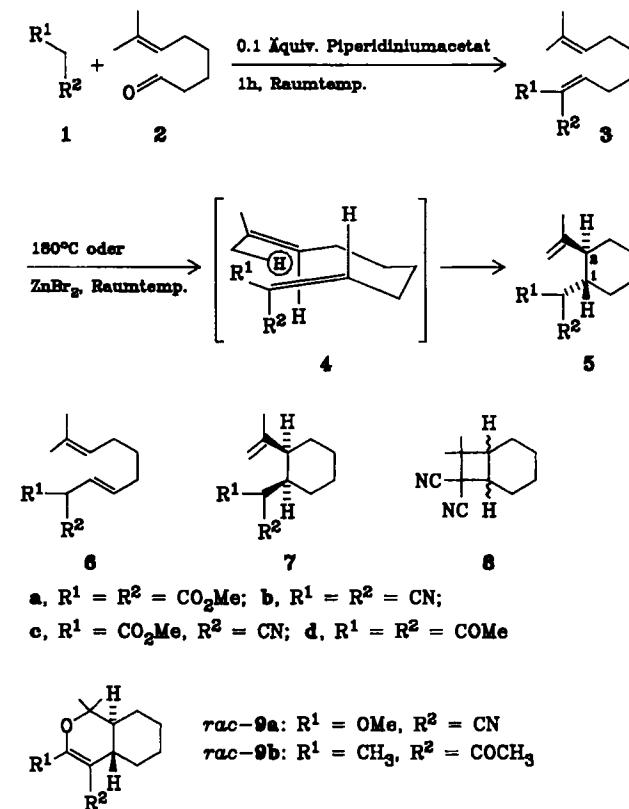
Die En-Reaktion ist als Verfahren zur C,C-Verknüpfung im Vergleich zur mechanistisch verwandten Diels-Alder-Reaktion von geringerer Bedeutung, da Stereoselektivität und Ausbeute häufig schlechter sind. Auch die weniger untersuchte intramolekulare Variante ergibt meist, insbesondere bei 1,7-Dienen, unbefriedigende Ergebnisse<sup>[1]</sup>. Alkyliden- und Arylalkyliden-Derivate cyclischer 1,3-Dicarbonyl-Verbindungen ergeben in Hetero-Diels-Alder-Reaktionen hochdiastereoselektiv enantiomerenreine oder racemische *trans*- oder *cis*-verknüpfte Dihydropyrane ( $de > 95\%$ )<sup>[2]</sup>. Wir zeigen nun, daß Alkyliden-1,3-dicarbonyl- und analoge Verbindungen auch als sehr reaktive Enophile dienen können, wenn die Hetero-Diels-Alder-Reaktion vermieden wird; dies ist der Fall, wenn die C=C-Bindung Elektronenacceptor-Substituenten trägt, die keine Cycloadditionen eingehen. So lassen sich die Alkyliden-Derivate 3 von acyclischen 1,3-Dicarbonyl- und analogen Verbindungen in einer *nicht-induziert diastereoselektiven* En-Reaktion zu *trans*-substituierten Cyclohexan-Derivaten **rac-5** umsetzen<sup>[3]</sup>.

Mit dem Begriff *nicht-induziert diastereoselektiv* bezeichnen wir Reaktionen, bei denen aus einem achiralen Edukt in achiraler Umgebung bevorzugt eines von mehreren möglichen diastereomeren chiralen (racemischen) Produkten entsteht. Für Transformationen, die unter dem Einfluß eines oder mehrerer Chiralitätselemente im Molekül ablaufen, wird der Begriff *induziert diastereoselektiv* verwendet. Diese Unterscheidung ist sinnvoll, da häufig in einer Umsetzung beide Typen (*nicht-induziert* und *induziert*) nebeneinander mit unterschiedlichen *de*-Werten gefunden werden<sup>[4]</sup>.

[\*] Prof. Dr. L. F. Tietze, Dipl.-Chem. U. Beifuß  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Studienstiftung des Deutschen Volkes (Stipendium für U. B.) unterstützt. Dr. Pape, BASF AG, Ludwigshafen, danken wir für 5-Formylpentansäuremethylester.

Die Edukte 3 können sehr einfach durch Knoevenagel-Kondensation von 1 mit dem Aldehyd 2<sup>[5]</sup> in Gegenwart von Piperidiniumacetat ( $20^\circ\text{C}$ , 1 h) nahezu quantitativ erhalten werden. Erhitzen von 3a–3c in siedendem *o*-Dichlorbenzol ( $180^\circ\text{C}$ ) führt zu den *trans*-verknüpften En-Produkten **rac-5a–5c**<sup>[6]</sup>; der Anteil an *cis*-1,2-disubstituierten Cyclohexan-Derivaten **rac-7a–7c** beträgt maximal 8% (Tabelle 1). Als Konformation des Übergangszustandes<sup>[7]</sup> der En-Reaktion zu **rac-5** nehmen wir 4 an.



In Gegenwart von Lewis-Säuren<sup>[1c]</sup> verläuft die Reaktion bei niedrigerer Temperatur: Mit  $\text{ZnBr}_2$  (1.1 Äquivalente) erhält man bereits bei  $20^\circ\text{C}$  innerhalb von 15–45 min quantitativen Umsatz. Als Nebenprodukte werden bei der Umsetzung von 3a 4% des Isomerisierungsprodukts 6a und bei der von 3b 14% eines Gemisches der isomeren Bicyclooctane **rac-8** gefunden. Bei 3c bildet sich Lewis-Säure-katalysiert bevorzugt das Diels-Alder-Addukt **rac-9a** (60%), während das En-Produkt **rac-9c** nur zu 29% erhalten wird. Der Anteil an *cis*-substituierten Cyclohexan-Derivaten liegt immer unter 1%, bei 3a konnte kein *cis*-verknüpftes En-Produkt nachgewiesen werden. Anders verhält sich die Alkyliden-Verbindung 3d. Hier wird sowohl bei der thermischen als auch der Lewis-Säure-katalysierten Reaktion das Diels-Alder-Addukt **rac-9b**, nicht aber die entsprechende En-Verbindung gebildet<sup>[8]</sup> (Tabelle 1).

Tabelle 1. Thermische und Lewis-Säure-katalysierte Umsetzungen von 3a–3d.

Edukt	Hauptprodukt	Selektivität (Ausbeute [%]) [a]	Produkte (Ausbeute [%]) [a]	Selektivität 5 : 7 [b]
	5 : 7 [b]	180°C	ZnBr <sub>2</sub> , Raumtemp.	
3a	<b>rac-5a</b> (73)	99 : 1	<b>rac-5a</b> (88) 6a (4)	> 99 : 1
3b	<b>rac-5b</b> (71)	92 : 8	<b>rac-5b</b> (68) <b>rac-8</b> (14)	> 99 : 1
3c	<b>rac-5c</b> (89)	96 : 4	<b>rac-5c</b> (29) <b>rac-9a</b> (60)	> 99 : 1
3d	<b>rac-9b</b> (80)	—	<b>rac-9b</b> (89)	—

[a] Ausbeute an isolierten Produkten. [b] Das Diastereomerenverhältnis 5 : 7 wurde durch <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie, HPLC und GC-MS der Rohgemische bestimmt.

Die *trans*-Anordnung der Substituenten in den En-Produkten **rac-5a-5c** wurde <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-spektroskopisch nachgewiesen. So findet man für <sup>3</sup>J<sub>1-H,2-H</sub> in **rac-5c** einen Wert von 11 Hz, wie er für *trans*-diäquatorial-substituierte Cyclohexan-Derivate üblich ist<sup>[6]</sup>. Die guten Ausbeuten und die hohe Stereoselektivität der En-Reaktion der 1,7-Diene **3** überraschen, da sich analoge dreifach-aktivierte Verbindungen beim Erwärmen zersetzen<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 29. Juli,  
veränderte Fassung am 3. September 1985 [Z 1402]

- [1] a) H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **81** (1969) 597; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 556; b) W. Oppolzer, V. Snieckus, *ibid.* **90** (1978) 506 bzw. **17** (1978) 476; c) B. B. Snider, *Acc. Chem. Res.* **13** (1980) 426; d) W. Oppolzer, *Angew. Chem.* **96** (1984) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 876; e) D. F. Taber: *Intramolecular Diels-Alder and Alder Ene Reactions*, Springer, Berlin 1984.  
[2] L. F. Tietze in W. Bartmann, B. M. Trost (Hrsg.): *Selectivity - a Goal for Synthetic Efficiency*, Verlag Chemie, Weinheim 1984, S. 299; L. F. Tietze, G. von Kiedrowski, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 219; L. F. Tietze, G. von Kiedrowski, B. Berger, *Angew. Chem.* **94** (1982) 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 221; L. F. Tietze, H. Stegelmeyer, K. Harms, T. Brumby, *ibid.* **94** (1982) 868 bzw. **21** (1982) 863; L. F. Tietze, S. Brand, T. Pfeiffer, *ibid.* **97** (1985) 790 bzw. **24** (1985) 784.  
[3] Die Selektivität der Reaktionen wurde durch HPLC, GC-MS und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie der Rohprodukte bestimmt.  
[4] Bei anderen für die *nicht-induziert* und *induziert diastereoselektive Reaktion* vorgeschlagenen Begriffen wie „internal asymmetric induction“ und „relative asymmetric induction“ (P. A. Bartlett, *Tetrahedron* **36** (1980) 3) sowie „simple diastereoselection“ (C. H. Heathcock in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3, Academic Press, New York 1984; M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 556) ist die Bedeutung nicht direkt ableitbar. Weitere Vorteile des Begriffspaares *induziert/nicht-induziert* liegen in der Möglichkeit der Angabe und Unterscheidung von extern und intern induzierenden Chiralitätslementen sowie deren Zahl - im Falle intern induzierter Reaktionen - ihrer Stellung zum Reaktionszentrum.  
[5] Der Aldehyd **2** wurde durch Wittig-Reaktion des im technischen Maßstab zugänglichen 5-Formylpentansäuremethylesters sowie anschließende Reduktion ( $\text{LiAlH}_4$ ) und Oxidation (Dimethylsulfoxid ( $\text{COCl}_2$ )) mit einer Gesamtausbeute von 95% synthetisiert: L. F. Tietze, S. Brand, unveröffentlicht.  
[6] **rac-5c**: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 0.84-1.8$  (m; 8 H, Ringprotonen), 1.42 (m; 3 H,  $\text{CH}_2=\text{C}-\text{CH}_3$ ), 1.94 (tt,  $J=3$  und 11 Hz; 1 H, 1-H), 2.11 (dt,  $J=3$  und 11 Hz; 1 H, 2-H), 3.18 (s; 3 H,  $\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 3.39 (d,  $J=3$  Hz; 1 H,  $\text{NC}-\text{CH}-\text{CO}_2\text{CH}_3$ ), 4.72 und 4.93 (m; 2 H,  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}=\text{CH}_2$ ).  
[7] W. Oppolzer, S. Mirza, *Helv. Chim. Acta* **67** (1984) 730.  
[8] Zusätzlich konnte in geringen Mengen ein Decalin-Derivat nachgewiesen werden, das eventuell über eine Tandem-En-Reaktion gebildet wurde.  
[9] B. B. Snider, D. M. Roush, T. A. Killinger, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 6023.

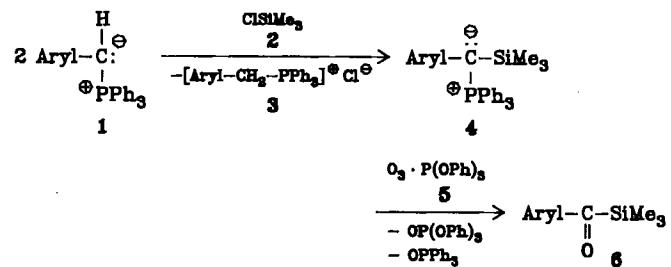
### Acylsilane durch Oxidation von Phosphoniumyliden; erste Synthese von Bis(trimethylsilyl)keton und dessen Anwendung als $\text{CO}^{2-}$ -Äquivalent

Von Alfredo Ricci\*, Mariella Fiorenza,  
Alessandro Degl'Innocenti, Giancarlo Seconi\*,  
Pasquale Dembech, Konrad Witzgall  
und Hans Jürgen Bestmann\*

Acylsilane sind als nucleophile Acylierungsreagentien eine präparativ interessante Verbindungsklasse<sup>[1,2]</sup>. Wir

\* Prof. Dr. A. Ricci, Dr. M. Fiorenza, Dr. A. Degl'Innocenti  
Centro di Studio del C.N.R. sulla Chimica dei Composti Eterociclici  
c/o Dipartimento di Chimica Organica „Ugo Schiff“  
dell'Università di Firenze  
via G. Capponi 9, I-50121 Firenze (Italien)  
Dr. G. Seconi, Dr. P. Dembech  
Istituto dei Composti del Carbonio contenenti Eteroatomi del C.N.R.  
via Tolara di Sotto 84, Ozzano-Emilia, I-40064 Bologna (Italien)  
Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. K. Witzgall  
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg  
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

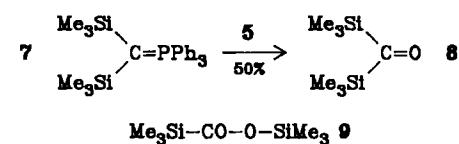
fanden, daß man aromatische Acylsilane **6** einfach aus Phosphoniumyliden **1** darstellen kann.



a. Aryl =  $\text{C}_6\text{H}_5$ ; b. Aryl =  $p\text{-Br-C}_6\text{H}_4$ ; c. Aryl =  $p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$

Durch Reaktion von **1** mit Chlortrimethylsilan **2** im Molverhältnis 2:1 entstehen durch Umylidierung neben den Phosphoniumsalzen **3** die silylierten Ylide **4**<sup>[3]</sup>. Die Oxidation von **4** mit dem Addukt **5** von Ozon an Triphenylphosphit (5% Unterschluß, um Überoxidation zu vermeiden) liefert die Verbindungen **6**<sup>[4]</sup>, die durch Chromatographie an Kieselgel mit Benzol (**6a**) oder mit Ether-Hexan (**6b**, **c**) als Laufmittel gereinigt werden und im IR (Film) eine typische Absorption bei  $1615\text{ cm}^{-1}$  für die CO-Gruppe zeigen [**6a**]<sup>[1]</sup> 76% Ausbeute; <sup>1</sup>H-NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.37$  (s, 9 H); **6b**: 62%;  $\delta = 0.37$  (s, 9 H); **6c**: 53%;  $\delta = 0.33$  (s, 9 H), 3.82 (s, 3 H)]. Die gleiche Reaktion mit **4**, Alkyl statt Aryl, führt zu uneinheitlichen Produktgemischen.

Dagegen gelang es, durch Oxidation des bis-silylierten Ylids **7**<sup>[5]</sup> mit **5** das Bis(trimethylsilyl)keton **8** erstmals in reiner Form herzustellen, nachdem sein Thioanalogon kürzlich ebenfalls synthetisiert werden konnte<sup>[6]</sup>.



**8** ist ein erdbeerfarbenes Öl<sup>[7]</sup>, das an der Luft außerordentlich autoxidabel ist<sup>[8]</sup> und in den Ester **9** übergeht<sup>[9]</sup>. Die Struktur wird durch Massen-, IR-, <sup>13</sup>C- und <sup>29</sup>Si-NMR-Spektren bewiesen: MS (70 eV):  $m/z$  174 ( $M^+$ ), 159, 147, 146, 133, 131; IR (Film):  $\nu = 1570, 1250, 850\text{ cm}^{-1}$ ; <sup>13</sup>C-NMR (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS):  $\delta = -2.9$  ( $\text{CH}_3$ ), 318.8 (CO); <sup>29</sup>Si-NMR (80 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , TMS):  $\delta = -14.4$ . Charakteristisch für eine an ein Siliciumatom gebundene Carbonylgruppe ist die intensive IR-Bande bei  $1570\text{ cm}^{-1}$ . Die bei außerordentlich tiefem bzw. hohem Feld erscheinenden <sup>13</sup>C- bzw. <sup>29</sup>Si-NMR-Signale sind in Einklang mit Befunden<sup>[1,10]</sup> an anderen Acylsilanen.

Es ist zu erwarten, daß man **8** als Syntheseäquivalent des Dianions  $\text{CO}^{2-}$  einsetzen kann. Erste Versuche bestätigen dies. **8** reagiert unter sehr milden Bedingungen mit typischen Kohlenstoffelektrophilen wie Benzaldehyd **10** oder 2-Cyclohexenon **13** (Molverhältnis 1:1) unter  $\text{F}^-$ -Katalyse ( $\text{CsF}$ ). Mit **10** entsteht Verbindung **11** (massenspektroskopisch im Reaktionsprodukt nachgewiesen), die durch Umsetzung mit Natriummethanolat und anschließender Säurezugabe in guter Ausbeute in das desilylierte Produkt **12** übergeht (60% Ausbeute,  $K_p = 65-67\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ Torr}$ <sup>[11]</sup>). Die Reaktion mit **13** führt zu **14**, das regioselektiv durch Spuren von Feuchtigkeit sofort 3-Oxocyclohexan-