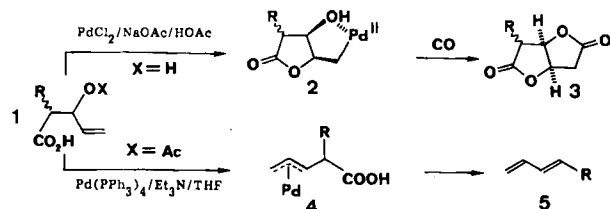


- [3] J. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1477.
- [4] 200 mg (0.42 mmol) **1**, R = *i*Bu [2], werden bei 100°C geschmolzen. In 30 min färbt sich die Schmelze braun und Cr(CO)₆ sublimiert. Der braune Rückstand wird in 5 mL CH₂Cl₂ gelöst, mit 1 g Silicagel versetzt und bis zur Rieselfähigkeit eingengt. Bei der Chromatographie an Silicagel (–30°C; 15 × 2.5 cm) erhält man mit *n*-Pentan/CH₂Cl₂ (1:1) eine orangebraune Zone, aus der **3** von einem gelben, noch nicht identifizierten Nebenprodukt durch fraktionierende Kristallisation in Form brauner Kristalle getrennt wird. **3** entsteht auch langsam aus kristallinem **1** bei mehrmonatigem Lagern bei 20°C. Ausbeute: 20 mg **3** (20% bezogen auf **1**); korrekte Elementaranalyse. IR (*n*-Pentan): ν = 2034 (w), 1983 (vs), 1968 (s), 1955 (m), 1946 (w), 1836 (w). ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.74 (Pseudotriplett, ³J(PH) = 10 Hz, 18 H); 2.46 (d, ³J(PH) = 19 Hz, 9 H). ³¹P{¹H}-NMR (CH₂Cl₂): δ = 352 (s, 2 P); 659 (s, 1 P). MS: *m/z* 700 (5%), 672 (1), 644 (3), 616 (1), 588 (3), 560 (7), 532 (3), 504 (10), 476 (5), 448 (5), 420 (5), 392 (2), 364 (6), 336 (1), 308 (20), 251 (*M*⁺ – 10 CO – Bu, 32), 137 (*M*⁺ – 10 CO – 3 Bu, 3), 57 (Bu⁺, 60), 52 (Cr⁺, 10), 41 (C₃H₃⁺, 100), 39 (C₃H₃⁺, 51). **3** ist als Festkörper bis 250°C beständig.
- [5] P₂/c, Z = 4, ρ_{ber} = 1.62 g cm^{–3}, *a* = 1648.5(7), *b* = 924.8(3), *c* = 1888.9(7) pm; V = 2879 · 10⁶ pm³, μ(MoKα) = 13.8 cm^{–1}, T = 20°C, 2856 unabhängige Reflexe (*I* > 2σ(*I*)), R₁ = 0.051, R₂ = 0.054. Wichtige Bindungslängen [pm]: Cr–Cr 281.4(2)–285.1(2), Cr–μ₃-P 224.0(2)–230.1(2), P–P 211.2(3), Cr–P(Diphosphon) 228.7(2)–232.4(2). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51546, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich, H. G. Schmid, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 59; G. Huttner, G. Mohr, P. Friedrich, *Z. Naturforsch. B* 33 (1978) 1254.
- [7] H. Vahrenkamp, D. Wolters, *Angew. Chem.* 95 (1983) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 154; M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1495.
- [8] A. Albini, H. Kisch, *J. Organomet. Chem.* 94 (1975) 75; P. Mastropasqua, P. Lahuerta, K. Hildenbrand, H. Kisch, *ibid.* 172 (1979) 57; H. Kisch, C. Krüger, A. Trautwein, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 205; G. Fischer, G. Sedelmeier, H. Prinzbach, K. Knoll, P. Wilharm, G. Huttner, I. Jibril, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

Pd^{II}-katalysierte stereoselektive Bislactonisierung

Von Y. Tamaru, H. Higashimura, K. Naka, M. Hojo und Z. Yoshida*

Während Pd⁰-katalysierte Reaktionen in der Organischen Chemie schon Legion sind^[1], wurden Pd^{II}-katalysierte trotz ihres Potentials zur Mehrfachfunktionalisierung und Änderung des Oxidationszustands eines Substrats erst relativ wenig bearbeitet^[2]. Wir berichten hier über eine Pd^{II}-katalysierte, stereoselektive, intramolekulare doppelte Cyclisierung von 3-Hydroxy-4-pentensäure-Derivaten **1**, X = H, zu den Bislactonen **3**, die unter CO (1 atm) durchgeführt wird (Schema 1)^[3]. Die *cis*-selektive Reaktion erinnert an die gleichfalls *cis*-selektive Iodlactonisierung von **1**, X = H, bei der 3-Hydroxy-4-iodmethyl-γ-butyrolactone entstehen^[4,5]. Die Stereochemie läßt sich mit der diastereoselektiven Bildung der Zwischenstufe **2** erklären,



Schema 1.

[*] Prof. Dr. Z. Yoshida, Dr. Y. Tamaru, H. Higashimura, K. Naka, M. Hojo
Department of Synthetic Chemistry, Kyoto University
Yoshida, Kyoto 606 (Japan)

wobei der Pd^{II}-Angriff an der Doppelbindung von der allylischen OH-Gruppe gesteuert wird^[2e,f]. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

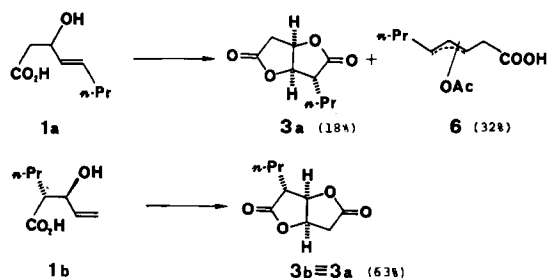
Tabelle 1. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Bislactonisierungen von **1c–1i**.

Edukt	Reaktionsbedingungen [a]	Produkt	Ausbeute [%] [b] (Umsatz [%])
	Raumtemp., 1 d		60
	Raumtemp., 1 d		60
	Raumtemp., 1 d		84
	Raumtemp., 1 d		39 (60)
	Raumtemp., 1 d 30°C, 1 d		83 (81)
	Raumtemp., 1 d 30°C, 1 d		88 (57)
	Raumtemp., 2 d		78 [c]

[a] 1 mmol **1**, 0.1 mmol PdCl₂, 3 mmol CuCl₂, 3 mmol NaOAc, 5 mL AcOH, 1 atm CO. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt, bezogen auf umgesetzte Menge Edukt. Falls nicht anders angegeben, beträgt der Umsatz 100%. [c] Aus einem 1:1-Diastereomerenmischung von **1i** wurde ein 1:1-Diastereomerenmischung von **3i** erhalten.

Die Reaktion zeichnet sich durch folgende Charakteristika aus: Erstens: Substitution an C-2 von **1**, X = H, erhöht dessen Reaktivität. So ergibt **1a** das Bislacton **3a** auch bei längerer Reaktionszeit nur mit mäßiger Ausbeute (30°C, 2 d, 18%); Hauptprodukt sind die isomeren Allylacetate **6** (Schema 2). Trost et al.^[6] hatten gefunden, daß **1**, X = Ac, mit Pd⁰-Katalysatoren in einer decarboxylierenden Eliminierung zu den *trans*-1,3-Dienen **5** reagiert (Schema 1). Daß bei unserer Umsetzung von **1a** die Allylacetate **6**, die bei Trosts Reaktion die Edukte sind, isoliert werden können, demonstriert die starke Abhängigkeit des Reaktionsverlaufs vom Katalysator. Die schlechte Ausbeute der Umwandlung **1a** → **3a** ist kein Manko der Methode, da **3a** mit guter Ausbeute auch aus **1b** gewonnen werden kann (Raumtemperatur, 3 d, 63%; **3a** ≡ **3b**). Zweitens: Wie die Umsetzungen von **1c–1h** (Tabelle 1) zeigen, haben Substituenten an der Doppelbindung – anders als bei anderen Pd^{II}-katalysierten Reaktionen^[2f] – keinen großen Einfluß auf die Ausbeute. Drittens: Diastereomerenpaare weisen ähnliche Reaktivität auf, wenn die terminale Doppelbindung unsubstituiert ist (**1c/1d** und **1i**), und stark unterschiedliche Reaktivität, wenn sie substituiert ist (**1e** und **1g**).

sind reaktiver als die Diastereomere **1f** bzw. **1h**). Viertens: *trans*-Produkte konnten in keinem Fall nachgewiesen werden.



Schema 2.

Carboxylatgruppe und Pd^{II} greifen die Doppelbindung in *trans*-Stellung an, wie die Umsetzungen von **1g** und **1h** demonstrieren. Die C₂-Symmetrie und die *cis*-Stellung der beiden Propylgruppen von **3h** ergeben sich aus seinem

gnal von C-2 gegenüber dem von C-5 hochfeldverschoben. Die Kopplungskonstante ³J_{2-H,3-H} beträgt 5.4 Hz.

Arbeitsvorschrift

3a = 3b: Zu 17 mg (0.1 mmol) PdCl₂, 405 mg (3.0 mmol) CuCl₂ und 246 mg (3.0 mmol) NaOAc wurde unter CO (Ballon) eine Lösung von 167 mg (1.1 mmol) **1b** in 5 mL Essigsäure gegeben. Die Suspension wurde bei Raumtemperatur 3 d gerührt. Nach Zugabe von Benzol wurde das Reaktionsgemisch durch eine mit Cellulose gefüllte Säule filtriert. Das Filtrat wurde mit wäßriger NaHCO₃-Lösung neutralisiert, die organische Phase wurde über MgSO₄ getrocknet, und das Solvens wurde abgezogen. **3a** blieb als farbloses Öl und spektroskopisch einheitliche Substanz zurück. ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00 (br. t, J = 7 Hz, 3 H), 1.64 (m, 4 H), 2.88 (m, 3 H), 4.86 (d, J = 4.9 Hz, 1 H), 5.15 (m, 1 H); IR (Öl): ν = 1780 (vs), 1180 (s), 1040 (s) cm⁻¹.

Eingegangen am 29. Juli,
veränderte Fassung am 18. September 1985 [Z 1406]

- [1] S. G. Davies in J. E. Baldwin: *Organotransition Metal Chemistry Application to Organic Synthesis*, Vol. 2, Pergamon, New York 1982.
[2] Neuere Veröffentlichungen über Pd^{II}-katalysierte Reaktionen: a) A. Heumann, J.-E. Bäckvall, *Angew. Chem.* 97 (1985) 228; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 207; b) J.-E. Bäckvall, J.-E. Nyström, R. E. Nordberg, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3676; c) A. Heumann, B. Åkermark, *Angew. Chem.* 96 (1984) 443; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 453; d) V. Rautenstrauch, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 950; e) M. F. Semmelhack, C. Bodurow, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1496; f) Y. Tamaru, T. Kobayashi, S. Kawamura, H. Ochiai, Z. Yoshida, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 4479.
[3] Pd^{II}-katalysierte intramolekulare Carboxylierungen: a) D. E. Korte, L. S. Hegedus, R. K. Wirth, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 1329; b) C. Lambert, K. Utimoto, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5323.
[4] A. R. Chamberlin, J. Y. L. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 3635.
[5] Y. Tamaru, M. Mizutani, Y. Furukawa, S. Kawamura, Z. Yoshida, K. Yanagi, M. Minobe, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1079.
[6] B. M. Trost, J. M. Fortunak, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2841.

Synthese des ersten α-Methylen-β-peroxylactons – regiospezifische En-Reaktion von ¹O₂ mit α,β-ungesättigten Carbonsäuren**

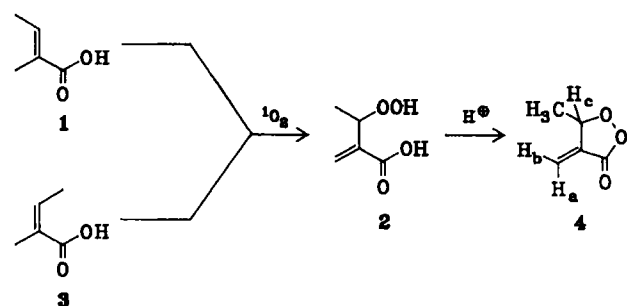
Von Waldemar Adam und Axel Griesbeck*

Alkylierte β-Peroxlactone sind lange bekannt^[1-3], und ihr Verhalten bei der Thermolyse sowie der direkten oder triplettsensibilisierten Photolyse ist eingehend untersucht

[*] Prof. Dr. W. Adam, Dr. A. Griesbeck
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 172, „Molekulare Mechanismen kanzerogener Primärveränderungen“), der Stiftung Volkswagenwerk und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

worden^[4]. Wir berichten hier über einen Zugang zu 5-Methyl-4-methylen-1,2-dioxolan-3-on **4**, dem ersten α-Methylen-β-peroxylacton. Schlüsselschritt der Synthese ist die regiospezifische Photooxygenierung einer α,β-ungesättigten Carbonsäure (Schema 1).



Schema 1.

Belichtung (Natriumdampfampe, 150 W, ungefiltert) einer Lösung von Tiglinsäure **1** in CCl₄ (0.25 mol/L) in Gegenwart von Spuren von Tetraphenylporphin bei 10°C liefert das allyliche Hydroperoxid **2** (Ausbeute: 92%). Das isomere En-Produkt entsteht nicht. **2** kann auch durch Photooxygenierung von Angelicasäure **3** dargestellt werden, doch sind drei- bis viermal längere Reaktionszeiten nötig.

Diese ¹O₂-Reaktion ist aus zweierlei Gründen bemerkenswert: a) Wie Konkurrenzexperimente^[5] zeigen, geht mit der Einführung einer Carboxygruppe in 2-Buten praktisch keine Reaktivitätsabschwächung einher, d. h. *trans*-2-Buten reagiert nur ca. doppelt so schnell mit ¹O₂ wie Tiglinsäure **1**. b) Sowohl die En-Reaktion von **1** als auch die von **3** verläuft regiospezifisch zur β-Hydroperoxy-α-methylenlactonsäure **2**.

Säurekatalysierte Dehydratisierung mit H₂SO₄ in CHCl₃ liefert bei 0°C das α-Methylen-β-peroxylacton **4**, das durch Kurzwegdestillation bei 32–36°C/0.08 Torr als farbloses, unangenehm riechendes Öl in 61% Ausbeute isoliert werden kann. **4** ergibt auf dem Dünnschichtchromatogramm mit Kaliumiodid einen deutlichen Peroxidfleck (R_f = 0.70; SiO₂, CH₂Cl₂). Der titrimetrisch bestimmte Peroxidgehalt beträgt 27.65% (ber. 28.04%), was einer Reinheit von 98.6% entspricht.

Der Vergleich der IR- sowie der ¹H- und ¹³C-NMR-Daten von **2** und **4** (Tabelle 1) spricht für die vorgeschlagenen Strukturen. Im ¹H-NMR-Spektrum von **4** fallen besonders die zusätzlichen ⁴J_{HH}-Kopplungen zwischen H_a

Tabelle 1. ¹H- und ¹³C-NMR- sowie ausgewählte IR-Daten von **2** und **4**.

	2 [c]	4 [c, d]
¹ H-NMR (δ-Werte) [a]	1.35 (d, 3 H, J = 6.2 Hz) 4.95 (q, 1 H, J = 6.2 Hz) 6.02 (s, 1 H) 6.48 (s, 1 H) 9.67 (br. s, 2 H)	1.53 (d, 3 H, J = 6 Hz) 5.42 (ddq, H _c , ³ J = 6 Hz, J _{b,c} = 2.5 Hz, J _{a,c} = 3.0 Hz) 5.77 (dd, H _b , J _{b,a} = 0.75 Hz, J _{b,c} = 2.5 Hz) 6.30 (dd, H _a , J _{a,b} = 0.75 Hz, J _{a,c} = 3.0 Hz)
¹³ C-NMR (δ-Werte) [a]	18.34 (q) 79.13 (d) 128.32 (t) 139.91 (s) 171.90 (s)	17.76 (q) 81.27 (d) 122.11 (t) 138.66 (s) 168.48 (s)
IR [cm ⁻¹] [b]	3300 (s), 2990 (m), 1700 (s), 1628 (m), 1272 (m), 1178 (m)	2990 (w), 1790 (s), 1672 (w), 1410 (s), 1246 (s), 1132 (s)

[a] 400 MHz, CDCl₃, δ-Werte bezogen auf TMS. [b] Film (NaCl-Platten). [c] korrekte Elementaranalyse. [d] Molekulargewicht: exp. 116 (osmometrisch); theor. 114.