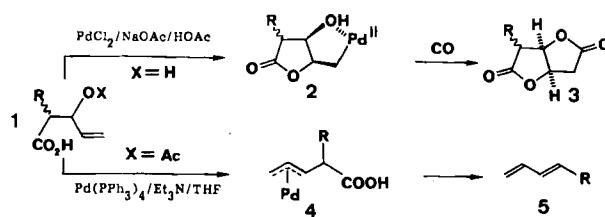


- [3] J. Borm, L. Zsolnai, G. Huttner, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1018; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 977; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1477.  
[4] 200 mg (0.42 mmol) 1, R = *t*-Bu [2], werden bei 100°C geschmolzen. In 30 min färbt sich die Schmelze braun und Cr(CO)<sub>6</sub> sublimiert. Der braune Rückstand wird in 5 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gelöst, mit 1 g Silicagel versetzt und bis zur Rieselfähigkeit eingeengt. Bei der Chromatographie an Silicagel (-30°C; 15 × 2.5 cm) erhält man mit *n*-Pentan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (1:1) eine orangefarbene 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). <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.74 (Pseudotriplett, <sup>3</sup>J(PH) = 10 Hz, 1H); 2.46 (d, <sup>3</sup>J(PH) = 19 Hz, 9H). <sup>31</sup>P{<sup>1</sup>H}-NMR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): δ = 352 (s, 2P); 659 (s, 1P). 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<sup>+</sup> - 10CO - Bu, 32), 137 (M<sup>+</sup> - 10CO - 3Bu, 3), 57 (Bu<sup>+</sup>, 60), 52 (Cr<sup>+</sup>, 10), 41 (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, 100), 39 (C<sub>3</sub>H<sub>3</sub><sup>+</sup>, 51). 3 ist als Festkörper bis 250°C beständig.  
[5] P2<sub>1</sub>/c, Z = 4, ρ<sub>ter</sub> = 1.62 g cm<sup>-3</sup>, a = 1648.5(7), b = 924.8(3), c = 1888.9(7) pm; V = 2879 · 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>, μ(MoK<sub>α</sub>) = 13.8 cm<sup>-1</sup>, T = 20°C, 2856 unabhängige Reflexe (I > 2σ(I)), R<sub>1</sub> = 0.051, R<sub>w</sub> = 0.054. Wichtige Bindungslängen [pm]: Cr-Cr 281.4(2)-285.1(2), Cr-μ<sub>3</sub>-P 224.0(2)-230.1(2), P-P 211.2(3), Cr-P(Diphosphen) 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 Zeitschriftentitels 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. Seldmeier, H. Prinzbach, K. Knoll, P. Wilharm, G. Huttner, I. Jibril, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

## Pd<sup>II</sup>-katalysierte stereoselektive Bislactonisierung

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

Während Pd<sup>0</sup>-katalysierte Reaktionen in der Organischen Chemie schon Legion sind<sup>[1]</sup>, wurden Pd<sup>II</sup>-katalysierte trotz ihres Potentials zur Mehrfachfunktionalisierung und Änderung des Oxidationszustands eines Substrats erst relativ wenig bearbeitet<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über eine Pd<sup>II</sup>-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)<sup>[3]</sup>. Die *cis*-selektive Reaktion erinnert an die gleichfalls *cis*-selektive Iodlactonisierung von 1, X = H, bei der 3-Hydroxy-4-iodmethyl-γ-butylacetone entstehen<sup>[4,5]</sup>. Die Stereochemie läßt sich mit der dia stereoselektiven Bildung der Zwischenstufe 2 erklären,



Schema 1.

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

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

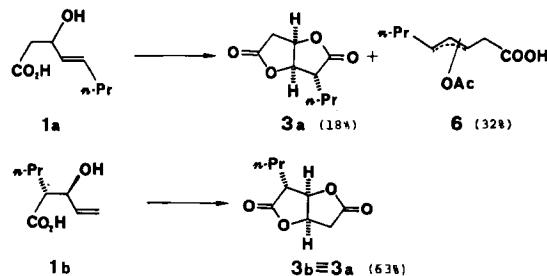
Tabelle 1. Reaktionsbedingungen und Ausbeuten der Bislactonisierungen von 1c-1i.

| Edukt | Reaktionsbedingungen [a]    | Produkt | Ausbeute [%] [b] (Umsatz [%]) |
|-------|-----------------------------|---------|-------------------------------|
| 1c    | Raumtemp., 1 d              | 3c      | 60                            |
| 1d    | Raumtemp., 1 d              | 3d      | 60                            |
| 1e    | Raumtemp., 1 d              | 3e      | 84                            |
| 1f    | Raumtemp., 1 d              | 3f      | 39 (60)                       |
| 1g    | Raumtemp., 1 d<br>30°C, 1 d | 3g      | 83 (81)                       |
| 1h    | Raumtemp., 1 d<br>30°C, 1 d | 3h      | 88 (57)                       |
| 1i    | Raumtemp., 2 d              | 3i      | 78 [c]                        |

[a] 1 mmol 1, 0.1 mmol PdCl<sub>2</sub>, 3 mmol CuCl<sub>2</sub>, 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-Diastereomerengemisch von 1i wurde ein 1:1-Diastereomerengemisch 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.<sup>[6]</sup> hatten gefunden, daß 1, X = Ac, mit Pd<sup>0</sup>-Katalysatoren in einer decarboxylierenden Eliminierung zu den *trans*-1,3-Dienen 5 reagierte (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<sup>II</sup>-katalysierten Reaktionen<sup>[2f]</sup> – keinen großen Einfluß auf die Ausbeute. Drittens: Diastereomerpaare 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.



Scheme 2.

Carboxylatgruppe und Pd<sup>II</sup> greifen die Doppelbindung in *trans*-Stellung an, wie die Umsetzungen von **1g** und **1h** demonstrieren. Die C<sub>2</sub>-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) PdCl<sub>2</sub>, 405 mg (3.0 mmol) CuCl<sub>2</sub> 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 NaHCO<sub>3</sub>-Lösung neutralisiert, die organische Phase wurde über MgSO<sub>4</sub> getrocknet, und das Solvens wurde abgezogen. **3a** blieb als farbloses Öl und spektroskopisch einheitliche Substanz zurück. <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 1.00 (br. t, J = 7 Hz, 3H), 1.64 (m, 4H), 2.88 (m, 3H), 4.86 (d, J = 4.9 Hz, 1H), 5.15 (m, 1H); IR (Öl): ν = 1780 (vs), 1180 (s), 1040 (s) cm<sup>-1</sup>.

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<sup>II</sup>-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. Bodurov, *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<sup>II</sup>-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 $\alpha$ -Methylen- $\beta$ -peroxylacrons – regiospezifische En-Reaktion von $^1\text{O}_2$ mit $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäuren\*\*

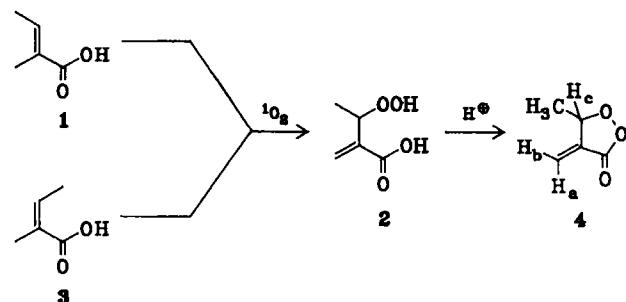
Von Waldemar Adam und Axel Griesbeck\*

Alkylierte  $\beta$ -Peroxylactone sind lange bekannt<sup>[1-3]</sup>, und ihr Verhalten bei der Thermolyse sowie der direkten oder tripplet-sensibilisierten 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<sup>[4]</sup>. Wir berichten hier über einen Zugang zu 5-Methyl-4-methylen-1,2-dioxolan-3-on **4**, dem ersten  $\alpha$ -Methylen- $\beta$ -peroxylacton. Schlüsselschritt der Synthese ist die regiospezifische Photoxygenierung einer  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonsäure (Schema 1).



Scheme 1.

Belichtung (Natriumdampflampe, 150 W, ungefiltert) einer Lösung von Tiglinsäure **1** in CCl<sub>4</sub> (0.25 mol/L) in Gegenwart von Spuren von Tetraphenylporphin bei 10°C liefert das allylische Hydroperoxid **2** (Ausbeute: 92%). Das isomere En-Produkt entsteht nicht. **2** kann auch durch Photoxygenierung von Angelicasäure **3** dargestellt werden, doch sind drei- bis viermal längere Reaktionszeiten nötig.

Diese  $^1\text{O}_2$ -Reaktion ist aus zweierlei Gründen bemerkenswert: a) Wie Konkurrenzexperimente<sup>[5]</sup> 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  $^1\text{O}_2$  wie Tiglinsäure **1**. b) Sowohl die En-Reaktion von **1** als auch die von **3** verläuft regiospezifisch zur  $\beta$ -Hydroperoxy- $\alpha$ -methylcarbonsäure **2**.

Säurekatalysierte Dehydratisierung mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> in CHCl<sub>3</sub> liefert bei 0°C das  $\alpha$ -Methylen- $\beta$ -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; SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Der titrimetrisch bestimmte Peroxidgehalt beträgt 27.65% (ber. 28.04%), was einer Reinheit von 98.6% entspricht.

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

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

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

[a] 400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ-Werte bezogen auf TMS. [b] Film (NaCl-Platten). [c] korrekte Elementaranalyse. [d] Molekulargewicht: exp. 116 (osmometrisch); theor. 114.