

führung von 7/8 oder den deblockierten Formen von 12/13 in 2-Ox-azolidone, gefolgt von NMR-spektroskopischen Untersuchungen. Die chelat-kontrolliert entstandenen Produkte 5 und 12 wandern auf der Dünnschichtplatte rascher als die Produkte 6 und 13, die nicht durch Chelat-Kontrolle entstanden waren.

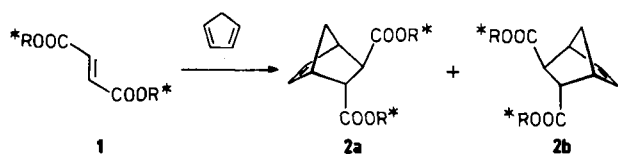
- [11] M. T. Reetz: *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1986.
- [12] Dazu wurden 5 und 6 sowie 12 und 13 jeweils nach der Mosher-Methode verestert (vgl. [7]) und NMR-spektroskopisch untersucht.
- [13] B. El Amin, G. Anantharamaiah, G. Royer, G. Means, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 3442.
- [14] G. H. Posner, C. E. Whitten, P. E. McFarland, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5106; W. C. Still, J. A. Schneider, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1035.
- [15] α,β -ungesättigte Ester mit Chiralitätszentrum an der allylischen Position wie das Hauptprodukt sind ebenfalls interessante Bausteine.
- [16] R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 555.
- [17] J. Martens, *Top. Curr. Chem.* 125 (1984) 165.

Hohe Stereoselektivität bei Lewis-Säure-katalysierten und bei unkatalysierten Diels-Alder-Reaktionen des Fumarsäureesters von (S)-Ethyllactat**

Von Horst Hartmann, Abdel Fattah Abdel Hady, Karina Sartor, John Weetman und Günter Helmchen*

Professor Ulrich Schöllkopf zum 60. Geburtstag gewidmet

Asymmetrische Diels-Alder-Reaktionen mit α,β -ungesättigten Estern chiraler Alkohole sind an zahlreichen Beispielen untersucht worden^[1]. Während für Lewis-Säure-katalysierte Reaktionen ausgezeichnete Resultate vorliegen, ist für die unkatalysierte Variante bisher wenig erreicht worden. Wir fanden in der Titelverbindung 1 nun ein Dienophil, das für beide Varianten hohe und zudem inverse Stereoselektivität ergibt.

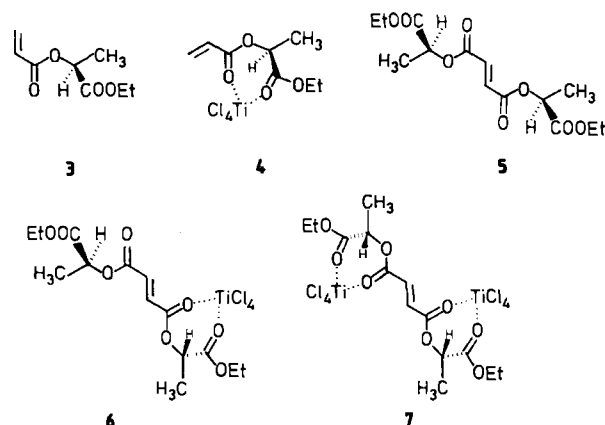


R*—OH = (S)-Ethyllactat.

Der Acrylsäureester 3 von (S)-Ethyllactat reagiert mit Cyclopentadien bei 0°C in Hexan diastereoselektiv (80:20) zum *endo*-Addukt^[2]. Unter gleichen Bedingungen ergibt das Fumarat 1 die Addukte 2a und 2b im Verhältnis 95.5:4.5, was klar auf kooperative Wirkung^[3] der Auxiliargruppen deutet. Bei -54°C (vgl. Tabelle 1) beträgt das Verhältnis 2a:2b sogar 98:2^[4]. Zur Deutung der Resultate nehmen wir an, daß 1 als C₂-symmetrische Spezies 5 mit *anti*-Enoat-Konformation^[5] (vgl. Formelbild) reagiert, für die der Angriff von der sterisch günstigeren Rückseite favorisiert ist.

Für TiCl₄-katalysierte Additionen des Acrylats 3, die bevorzugt Produkte der entgegengesetzten Konfiguration im Vergleich zu den unkatalysierten Reaktionen ergeben, wird der Komplex 4 mit *syn*-Enoat-Konformation als reaktive

Spezies postuliert^[6]. Die Übertragung des mechanistischen Modells auf das Fumarat 1 läßt als reaktive Spezies den 1:1-Komplex 6 mit *syn*- und *anti*-Enoat-Konformation, daher antagonistischer Wirkung der Auxiliargruppen, und/oder den 2:1-Komplex 7 mit beiderseits synplanarer Enoat-Konformation, deshalb synergistischer Wirkung der Auxiliargruppen, erwarten. Zur Unterscheidung dieser



Komplexe wurde 1 mit Cyclopentadien unter Variation des TiCl₄:1-Verhältnisses umgesetzt und das 2a:2b-Verhältnis durch HPLC analysiert. Das Resultat dieses Reihenversuchs (Abb. 1) interpretieren wir folgendermaßen: Bei niedrigem TiCl₄:1-Verhältnis (A) bestimmt 6 das Geschehen, deshalb die unselektive Reaktion. Im Bereich B wird die Konkurrenz des Komplexes 7 sichtbar, der im Bereich C schließlich dominiert und mit 95:5-Selektivität den Ester 2b ergibt.

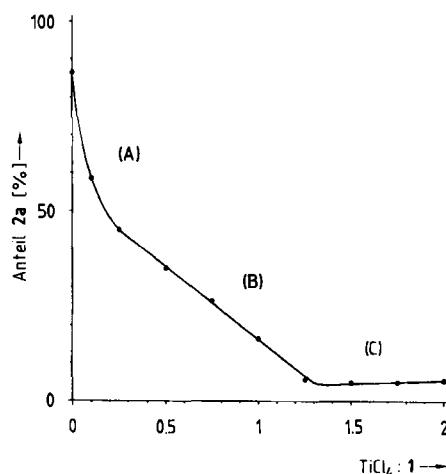
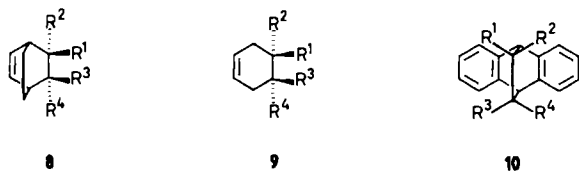


Abb. 1. Abhängigkeit der Diastereoselektivität (Anteil an 2a im Produktgemisch) bei der TiCl₄-katalysierten Reaktion des Fumarats 1 mit Cyclopentadien vom Molverhältnis TiCl₄:1 (Lösungsmittel: CH₂Cl₂, T = -40°C, Konzentration an 1: 0.05 mol/L, Verhältnis 1:Cyclopentadien = 1:4).

Analoge Ergebnisse (Tabelle 1) wurden mit Cyclohexadien, Anthracen und Butadien erhalten, obwohl diese Diene unkatalysiert erst oberhalb ca. 75°C reagieren. Generell wird hohe Selektivität der unkatalysierten Reaktion nur mit unpolaren Lösungsmitteln, vorzugsweise Hexan, erreicht^[2]. Bei Erhöhung des Drucks auf 7 kbar läßt sich die Reaktionstemperatur erheblich senken, was zu deutlicher Steigerung der Diastereoselektivität führt (Tabelle 1).

[*] Prof. Dr. G. Helmchen, Dipl.-Chem. H. Hartmann, A. F. Abdel Hady M. Sc., K. Sartor, Dr. J. Weetman Organisch-chemisches Institut der Universität Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.



R*-OH = (S)-Ethyllactat

a, R¹ = R⁴ = COOR*, R² = R³ = H

b, R¹ = R⁴ = H, R² = R³ = COOR*

Tabelle 1. TiCl₄-katalysierte und unkatalysierte Diels-Alder-Reaktionen des Fumarats **1** zu den Addukten **2** und **8–10** (jeweils als Diastereomere **a** und **b**) [a].

Dien (→ Produkt)	TiCl ₄ : 1	T [°C]	Lösungs- mittel	t	a : b	Ausb. [%]
Cyclopentadien → 2	—	–54	n-Hexan/ CCl ₄ 6:4	23 h	98 : 2	99
	1.5:1	–40	CH ₂ Cl ₂	18 h	5 : 95	99
Cyclohexadien → 8	[b] —	25	n-Hexan	16 h	94.5 : 5.5	96 [c]
	—	77	CCl ₄	48 h	90 : 10	96
	1.4:1	–24	CH ₂ Cl ₂ / n-Hexan 1:1	20 h	8 : 92	97
Butadien → 9	—	130	n-Hexan	20 h	75 : 25	96
	1.4:1	–50	CH ₂ Cl ₂	6 h	10 : 90	95
Anthracen → 10	[b] —	70	Xylol	0.7 h	92 : 8	62
	—	110 [d]	Toluol	6 d	87 : 13	[e]
	2.0:1	0	CH ₂ Cl ₂	6 d	34 : 66	[f]

[a] Reaktionsbedingungen: Bei der unkatalysierten Reaktion wird eine Lösung von **1** (0.3 M) und Dien im angegebenen Lösungsmittel unter Rückfluß oder im Autoklaven auf die angegebene Temperatur erhitzt, bis vollständiger Umsatz erreicht ist (DC-Kontrolle). Das Molverhältnis 1 : Dien beträgt 1 : 1.5 bis 1 : 5. Bei der katalysierten Variante wird eine 0.05 M Lösung von **1** in CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur mit einer 1 M Lösung von TiCl₄ in CH₂Cl₂ versetzt. Nach 5 min wird auf die angegebene Temperatur gebracht und das Dien langsam unter gutem Rühren zugegeben. Das Molverhältnis 1 : Dien beträgt 1 : 1.5 bis 1 : 5. [b] Im Hochdruckautoklaven bei 7 kbar durchgeführt. [c] Einmaliges Umkristallisieren aus n-Hexan ergibt diastereomerenreines **8a** in 84% Ausbeute. [d] Bei 140°C ist die Reaktion deutlich reversibel. [e] Diastereomerenreines **10a** wird durch Umkristallisieren aus Ethylacetat/Hexan in 50–60% Ausbeute erhalten. [f] Nicht bestimmt.

Diels-Alder-Reaktionen mit dem preiswerten Fumarat **1** sind für präparative Anwendungen interessant – z. B. ist die aus dem Addukt **2b** leicht enantiomerenrein zu erhaltende^[4] (2S,3S)-5-Norbornen-2,3-dicarbonsäure ein Startmaterial zur Synthese von Prostaglandinen^[7]. Günstig für Anwendungen ist es, daß sich die diastereomeren Addukte generell leicht flüssigkeitschromatographisch trennen lassen^[8]. Bei **8** und **10** ist jeweils eines der Diastereomere, **8a** bzw. **10a**, kristallin und kann durch Umkristallisieren des Rohproduktes rein erhalten werden.

Eingegangen am 15. Juli,
veränderte Fassung am 14. August 1987 [Z 2360]

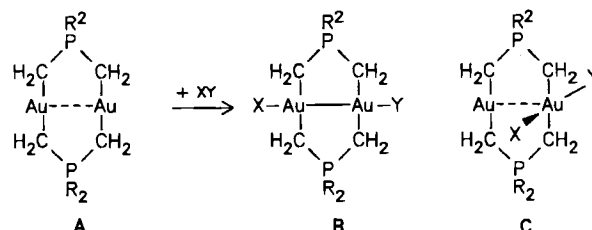
- [1] a) Übersicht: G. Helmchen, R. Karge, J. Weetman in R. Scheffold (Hrsg.): *Modern Synthetic Methods 1986*, Vol. 4, Springer, Heidelberg 1986, S. 262; b) K. Furuta, K. Iwanaga, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 4507; c) H. Kunz, B. Müller, D. Schanzbach, *Angew. Chem.* 99 (1987) 269; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 267.
- [2] T. Poll, G. Helmchen, B. Bauer, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 2191.
- [3] L. M. Tolbert, M. B. Ali, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3806.
- [4] Für die präparative Verwertung der Diels-Alder-Addukte **2** und ihrer Analoga ist es wichtig, zu enantiomerenreinen und bezüglich der beiden COOR-Gruppen differenzierten Folgeprodukten zu kommen. Beides gelingt durch Hydrolyse (LiOH in THF/Wasser) zur Dicarbonsäure, Herstellung und Umkristallisieren des Iodlactons, Veresterung oder Reduktion der COOH-Gruppe und Reduktion mit Zink (vgl. [1a]).
- [5] Die Festlegung der Konformation der chiralen Ester-Gruppierung beruht auf Kraftfeld-Rechnungen an **3**, die von Prof. H.-J. Lindner, Darmstadt, durchgeführt wurden.

- [6] T. Poll, J. O. Metter, G. Helmchen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 112.
- [7] J. S. Bindra in J. ApSimon (Hrsg.): *The Total Synthesis of Natural Products*, Vol. 4, Wiley-Interscience, New York 1981, S. 414.
- [8] Alle neuen Verbindungen wurden durch Elementaranalyse und spektroskopische Daten charakterisiert. Diastereomere wurden durch Mitteldruckflüssigkeitschromatographie getrennt und separat charakterisiert.

Isovalente und gemischivalente Ylid-Komplexe des Golds: Aufbau dreikerniger Verbindungen mit Doppelschäufelradstruktur**

Von Hubert Schmidbaur*, Christoph Hartmann,
Gabriele Reber und Gerhard Müller

Gold-Komplexe von Phosphor-Yliden sind seit ihrer erstmaligen Synthese^[1] immer wieder Gegenstand präparativer, mechanistischer und theoretischer Studien gewesen^[2–5], da sie sich vorzüglich als Modelle zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens mehrkerniger Koordinationsverbindungen eignen. Von besonderem Interesse ist der Verlauf von oxidativen Additionen am zweikernigen Komplextyp **A**, da diese sowohl zu isovalenten Au^{II}-Verbindungen **B** mit Au–Au-Bindung als auch zu gemischivalenten Au^IAu^{III}-Verbindungen **C** führen können^[6–8]. In günstigen Fällen lassen sich mit dem gleichen Substrat XY sogar beide Isomere nebeneinander erhalten.



Wir berichten nun über Umsetzungen von **B** (R = Phenyl; X = Y = Halogen; \triangleq **1**) mit mehreren Phosphor-Yliden R₃PCH₂ (R₃ = Me₃, Ph₃ und Ph₂Me), bei denen zunächst Vorstufen der Mono- und Disubstitution sowie schließlich der unerwartete Aufbau neuartiger, gemischvalenter Dreikernkomplexe beobachtet werden konnten.

Die Umsetzung des Gold(II)-Komplexes **1b** mit Ph₃PCH₂ und des Komplexes **1c** mit Me₃PCH₂^[9] oder Ph₃PCH₂^[10] im Molverhältnis 1 : 1 ergibt in hohen Ausbeuten die gelben, ionisch gebauten Primärprodukte **2b**, **2a** bzw. **2c**. Die Konstitution der Produkte wurde durch spektroskopische Daten und eine Röntgenstrukturanalyse von **2a** bewiesen^[11]. Der diamagnetische Charakter, der kurze Au–Au-Abstand (Abb. 1) und das ¹⁹⁷Au-Mößbauer-Spektrum^[12] belegen übereinstimmend die Beibehaltung der isovalenten Struktur [Au^{II}Au^{II}].

Setzt man **1c** dagegen mit den Yliden Me₃PCH₂, MePh₂PCH₂^[13] oder Ph₃PCH₂ im Molverhältnis 1 : 2 um, entstehen hellgelbe, dikationische Komplexe **3a–c**, bei denen der Übergang zur Au^IAu^{III}-Konstitution leicht nachweisbar ist, unter anderem über die Mößbauer-Spektren^[12]. Dieses Ergebnis ist mit dem Befund in Einklang, daß die

[*] Prof. Dr. H. Schmidbaur, Dipl.-Chem. C. Hartmann, Dipl.-Chem. G. Reber, Dr. G. Müller
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Leibniz-Programm), vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Degussa AG gefördert.