

sins **20** mit Ameisensäure ein Isomer isolieren, dessen spektroskopische Daten für den Heterocyclus **21** sprechen (Tabelle 3) und dessen Bildung man sich in gleicher Weise wie die von **16** als Folge einer Tandem-Ringerweiterung/Cyclisierung vorstellen kann.

Wir sind dabei zu prüfen, ob sich diese neuartige Ringerweiterung in Form einer 1,2-Phenylmethylen-Einheit auch auf analoge Derivate anderer Hauptgruppenelemente (vor allem N, P, Sb, Si, C) übertragen läßt.

Eingegangen am 31. Januar 1990 [Z 3771/3772]

- [1] a) P. Gillespie, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, S. Pfohl, F. Ramirez, E. A. Tsois, I. Ugi, *Angew. Chem.* **83** (1971) 691; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **10** (1971) 687; b) W. S. Sheldrick, *Top. Curr. Chem.* **73** (1978) 1; c) D. Hellwinkel, *ibid.* **109** (1979) 1; d) P. Lemmen, R. Baumgartner, I. Ugi, F. Ramirez, *Chem. Scr.* **28** (1988) 451.
- [2] D. Hellwinkel, W. Blaicher, W. Krapp, W. S. Sheldrick, *Chem. Ber.* **113** (1980) 1406.
- [3] H. L. Carell, H. M. Bermann, J. S. Ricci, W. S. Hamilton, F. Ramirez, J. F. Marecek, L. Kramer, I. Ugi, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 38.
- [4] Zu analogen Systemen mit Stickstoff- und Kohlenstoffzentren siehe: D. Hellwinkel, G. Aulmich, M. Melan, *Chem. Ber.* **114** (1981) 86; D. Hellwinkel, M. Melan, *ibid.* **107** (1974) 616.
- [5] S. Samann in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie, Bd. XIII/8*, Thieme, Stuttgart 1978, S. 250.
- [6] **10a** wurde bereits von Chen et al. auf einem gänzlich anderen, weniger effektiven Weg erhalten: C. H. Chen, J. J. Doney, J. L. Fox, H. R. Russ, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 2914.
- [7] Gleiche Effekte wurden auch von Chen et al. beobachtet: Siehe [6] sowie dort zit. Lit.
- [8] J. J. Daly, *J. Chem. Soc.* **1964**, 3799.
- [9] A. N. Sobolev, V. K. Belsky, N. Yu. Chernikova, F. Yu. Akhamadulina, *J. Organomet. Chem.* **244** (1983) 129.
- [10] Kristallographische Daten: **5a**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 12.498(3)$ ,  $b = 9.961(2)$ ,  $c = 21.027(5)$  Å,  $\beta = 102.83(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.052$ ,  $R_w = 0.045$  für 3240 unabhängige beobachtete Reflexe. **5b**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/a$ ,  $a = 11.838(3)$ ,  $b = 11.557(2)$ ,  $c = 14.798(3)$  Å,  $\beta = 90.13(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.04$ ,  $R_w = 0.032$  für 3556 unabhängige beobachtete Reflexe. **12**: monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 10.918(7)$ ,  $b = 28.32(1)$ ,  $c = 11.036(5)$  Å,  $\beta = 110.73(4)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $R = 0.043$ ,  $R_w = 0.037$  für 3561 unabhängige beobachtete Reflexe. **16**: triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 8.339(4)$ ,  $b = 8.595(7)$ ,  $c = 13.865(9)$ ,  $\alpha = 99.90(6)^\circ$ ,  $\beta = 99.80(5)^\circ$ ,  $\gamma = 105.39(5)^\circ$ ,  $Z = 2$ ,  $R = 0.045$ ,  $R_w = 0.04$  für 3937 unabhängige beobachtete Reflexe. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen-2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 54475, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [11] J. A. Aeschlimann, N. D. Lees, N. P. McClelland, G. N. Nicklin, *J. Chem. Soc.* **127** (1925) 66.
- [12] Vgl. A. Tzschach, J. Heinicke: *Arsenheterocyclen*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1978.
- [13] V. I. Gavrilov, V. N. Khlebnikov, A. A. Komleva, B. D. Chernokalskii, *Zh. Obshch. Khim.* **44** (1974) 2506; *Chem. Abstr.* **82** (1975) 140 268 m.

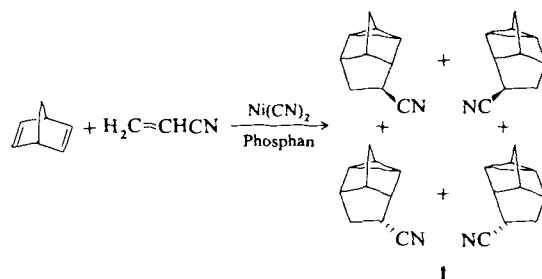
## Optisch aktive Deltacyclane und Deltacyclene durch enantioselektive Katalyse\*\*

Von Henri Brunner\*, Manfred Muschiol und Franz Prester

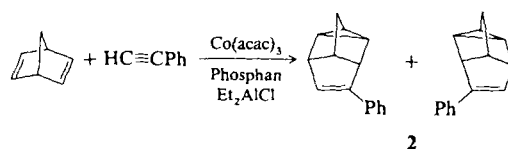
Norbornadien reagiert in Gegenwart von Katalysatoren mit Olefinen und Acetylenen unter Bildung von Deltacyclanen bzw. Deltacyclenen. Wir berichten hier, daß in diesen

Reaktionen mit enantioselektiven Übergangsmetallkatalysatoren zum Teil außerordentlich hohe optische Induktionen erzielt werden können.

Für die Umsetzung von Norbornadien mit Acrylnitril zu **1** haben sich Phosphan-modifizierte Nickelcyanid-Katalysatoren bewährt<sup>[1]</sup>. Die Reaktion von 3 mL Norbornadien mit 3 mL Acrylnitril und etwa 0.2 g Katalysator wird in einem Autoklaven 20 h bei 120 °C durchgeführt. Nach Abtrennung des Katalysators durch Filtration wird das Produkt **1** destilliert. Die Enantiomerenanalytik erfolgt nach der Verseifung der isomeren Nitrile **1** zu den Carbonsäuren und deren Überführung in die diastereomeren Menthylester, die sich gaschromatographisch auf einer 50-m-CP-Sil-88-Fame-Quarzkapillarsäule trennen lassen<sup>[2]</sup>. Mit  $(PPh_3)_2Ni(CN)_2$  entsteht **1** in 70–80 % Ausbeute im Diastereomerenverhältnis 80:20. Zur enantioselektiven Steuerung wurden anstelle von  $PPh_3$  die optisch aktiven Phosphate Diop<sup>[3]</sup> und Norphos<sup>[4, 5]</sup> eingesetzt. Während die chemische Ausbeute für Diop-haltige Katalysatoren bei einem Diastereomerenverhältnis von 60:40 quantitativ war, ging sie für Norphos-haltige Katalysatoren auf etwa 10 % zurück (Diastereomerenverhältnis 55:45). Die optischen Induktionen sind mit Norphos-haltigen Katalysatoren (12 und 15 % ee) etwas höher als mit Diop-haltigen Katalysatoren (4 und 3 % ee).



Im Gegensatz zur Reaktion mit Acrylnitril können bei der Umsetzung von Norbornadien mit Phenylacetylen keine Diastereomeren auftreten. Das Deltacyclen **2** besteht nur aus den beiden Enantiomeren. Für die Reaktion von Norbornadien mit Phenylacetylen sind in-situ-Katalysatoren aus  $Co(acac)_3$ , Diphos und  $Et_2AlCl$  eingesetzt worden<sup>[6, 7]</sup>. Mit Norphos anstelle von Diphos läuft die Reaktion von ca. 1 mL Norbornadien mit 1 mL Phenylacetylen in THF bereits in 4 h bei 35 °C ab. Die Ausbeute an dem phenylsubstituierten Deltacyclen **2** ist quantitativ. Die optische Reinheit wurde gaschromatographisch an einer perperitylierten  $\beta$ -Cyclodextrin-Säule bestimmt<sup>[8]</sup>, auf der die Enantiomere von **2** basisliniengetrengt werden. Sie beträgt für Norphos-haltige Katalysatoren 98.4 % ee. (–)-**2** hat die kürzere, (+)-**2** die längere Retentionszeit. Bei Verwendung von (–)-Norphos entsteht überwiegend (–)-**2**. Dabei ist der Peak von (+)-**2** im Gaschromatogramm nach dem großen Peak von (–)-**2** nicht zu detektieren. (+)-Norphos-Katalysatoren ergeben überwiegend (+)-**2**. Im Gaschromatogramm dieser Proben erscheint der Peak des in geringer Menge vorhandenen (–)-**2** zuerst. Unter diesen Versuchsbedingungen läßt sich das Isomerenverhältnis von 0.8:99.2 entsprechend einer optischen Reinheit von 98.4 % ee bestimmen. Mit Diop-haltigen Katalysatoren



[\*] Prof. Dr. H. Brunner, M. Muschiol, Dipl.-Chem. F. Prester  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg

[\*\*] Asymmetrische Katalysen, 55. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. – 54. Mitteilung: H. Brunner, M. Muschiol, T. Wischert, J. Wiehl, *Tetrahedron Asymmetry* **1** (1990) 159.

lysatoren tritt in THF bei 35°C innerhalb von 4 h keine Reaktion ein. In Benzol entsteht zwar **2**, aber nur in optischen Reinheiten von etwa 20% *ee*.

Die Reaktion von Norbornadien mit Acrylnitril und Diop- oder Norphos-Ni-Katalysatoren zu **1** erfordert drastische Bedingungen, führt zu Diastereomergemischen und geringen optischen Induktionen und ist für präparative Zwecke wenig geeignet. Die Reaktion von Norbornadien mit Phenylacetylen und Norphos-Co-Katalysatoren zu **2** verläuft unter milden Bedingungen und benötigt nur geringe Katalysatormengen (0.2–0.3 mol-%; Norbornadien:Phenylacetylen:Norphos:Cobalt = 500:500:1.5:1). Die chemische Ausbeute ist quantitativ und die optische Ausbeute mit 98.4% *ee* außerordentlich hoch. Die Reaktion von Norbornadien mit Phenylacetylen zum Deltacyclen **2** ist somit eine der besten bisher beschriebenen enantioselektiven Katalysen mit Übergangsmetallkomplexen.

### Arbeitsvorschriften

4-Phenyl-tetracyclo[4.3.0.0.2',3',7']non-4-en **2**: Unter N<sub>2</sub>-Schutz werden zu 7.1 mg ( $2 \times 10^{-2}$  mmol) Co(acac)<sub>3</sub> und 14 mg ( $3 \times 10^{-2}$  mmol) (+)-Norphos in 1 mL wasserfreiem THF 0.95 mL (9.4 mmol) Norbornadien und 1.00 mL (9.1 mmol) Phenylacetylen gegeben. Die katalytisch aktive Co-Spezies entsteht durch Zugabe von 5 mL einer 1 M Lösung von Diethylaluminiumchlorid in Hexan. Der Ansatz wird bei 35°C 4 h gerührt. Anschließend tropft man 5 mL Isopropanol zur Zersetzung von Et<sub>2</sub>AlCl zu. Die flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum bei Raumtemperatur abgezogen. Dann wird **2** im Hochvakuum bei 100°C im Kugelrohr destilliert.  $[\alpha]_D^{20}$  56.3 (c = 1, CHCl<sub>3</sub>). <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum und Massenspektrum von **2** gleichen den Spektren einer authentischen Probe [6]. Ausbeute 100%, optische Reinheit 98.4% *ee*, beides gaschromatographisch bestimmt mit Naphthalin als Standard auf einer 40-m-Lipodex-C-Säule [8]. Retentionszeiten: (–)-**2** 120.7 min, (+)-**2** 123.7 min (Säulentemperatur 104°C, Trägergas H<sub>2</sub>, Fluß 4–5 mL min<sup>-1</sup> bei 1.7 bar, Injektortemperatur 170°C).

Eingegangen am 2. Februar 1990 [Z 3776]

CAS-Registry-Nummern:

(–)-**2**, 127279-29-2; (+)-**2**, 127256-90-0; Co(acac)<sub>3</sub>, 21679-46-9; Norbornadien, 121-46-0; Phenylacetylen, 536-74-3; (+)-Norphos, 71042-54-1; Diethylaluminiumchlorid, 96-10-6.

[1] G. N. Schrauzer, P. Glockner, *Chem. Ber.* **97** (1964) 2451.

[2] H. Brunner, M. Muschiol, *Monatsh. Chem.*, im Druck.

[3] H. B. Kagan, T. P. Dang, *J. Am. Chem. Soc.* **94** (1972) 6429.

[4] H. Brunner, W. Pieronczyk, *Angew. Chem.* **91** (1979) 655; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **18** (1979) 620.

[5] H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng, I. Bernal, J. Korp, *Chem. Ber.* **114** (1981) 1137.

[6] J. E. Lyons, H. K. Myers, A. Schneider, *Ann. N. Y. Acad. Sci.* **333** (1980) 273.

[7] M. Lautens, C. M. Crudden, *Organometallics* **8** (1989) 2733.

[8] J. Ehlers, W. A. König, S. Lutz, G. Wenz, H. tom Dieck, *Angew. Chem.* **100** (1988) 1614; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **27** (1988) 1556.

## <sup>17</sup>O-NMR-Spektroskopie von Benzoylverbindungen Y–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–COX: Empfindlichkeit auf Substituenteneinflüsse als Maß für den Elektronenmangel an der Carbonylgruppe\*\*

Von Hans Dahn\*, Peter Péchy und Vien Van Toan

Die Elektrophilie einer Carbonylgruppe nimmt ab, wenn sie an eine Elektronendonator-Gruppe, z. B. NH<sub>2</sub>, gebunden ist; indessen scheint eine quantitative Skala der Elektrophilie immer noch zu fehlen. Das „tool of increasing electron de-

mand“<sup>[1]</sup> dient dazu, den Elektronenmangel von Carbonylgruppen zu messen. Sein Prinzip: je größer der Elektronenmangel eines Zentrums, um so empfindlicher sprechen seine Eigenschaften (Reaktionsgeschwindigkeiten, spektrale Daten usw.) auf die Wirkung elektronenziehender oder -abgebender Substituenten an; üblicherweise befinden sich diese als Substituenten in der *p*-Stellung eines Benzolkerns, der seinerseits direkt an das kationische Zentrum gebunden ist. Um das „tool“ auf das Problem der Elektrophilie von Carbonylgruppen anzuwenden, muß man Y in *p*-Y-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CO-X variieren; man erwartet, daß eine passende Meßgröße mit wachsender Elektrophilie der Carbonylgruppe empfindlicher auf Substituenteneinflüsse reagiert, z. B. Amide < Aldehyde. Im Prinzip kann man eine beliebige Größe messen; jedoch haben sich aussichtsreiche Techniken wie die Messung von IR-Streckschwingungen<sup>[2]</sup> oder Bindungslängen<sup>[3]</sup> nicht mit Erfolg anwenden lassen. Entgegen einer verbreiteten Meinung ist auch die <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie nicht zur Ermittlung von Elektronendichte und  $\pi$ -Bindungsordnung am Carbonyl-C-Atom geeignet, vermutlich infolge innerer Kompensation<sup>[4]</sup>; außerdem zeigen die <sup>13</sup>C-NMR-Werte der Carbonyl-C-Atome einen inversen Substituenteneffekt, d. h. elektronenziehende Substituenten vergrößern die Abschirmung, statt sie zu verringern<sup>[5]</sup>. Wir demonstrieren hier, daß sich die <sup>17</sup>O-NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung von Carbonylgruppen eignet und das „tool of increasing electron demand“ anzuwenden gestattet.

Die <sup>17</sup>O-NMR-Spektroskopie zeichnet sich durch ein breites „Spektralfenster“ aus (> 600 ppm für C-gebundene O-Atome); die chemischen Verschiebungen sind, ohne Isotopenanreicherung, auf  $\pm 0.5$  ppm reproduzierbar<sup>[6]</sup>. Wir haben gezeigt, daß Carbonyl-O-Atome (terminale O-Atome) bei niedrigerem Feld absorbieren als Brücken-O-Atome und auf Resonanzeffekte besonders empfindlich sind<sup>[7]</sup>. Beispielsweise beträgt die <sup>17</sup>O-chemische Verschiebung von Cyclopropanon (keine Resonanzwechselwirkung)  $\delta = 524$ ; sie liegt damit im Bereich der chemischen Verschiebung normaler Ketone. Cyclopropanon hingegen (starke Wechselwirkung) gibt ein Signal bei  $\delta = 233$ , d. h. bei sehr viel höherem Feld, näher der Absorption von Enolaten<sup>[8]</sup>.

Substituenteneffekte auf <sup>17</sup>O-chemische Verschiebungen sind bereits für vier Serien aromatischer Carbonylverbindungen bekannt<sup>[9–12]</sup>. Wir haben nun zwölf Serien von ArylCO-X (Aldehyde, Amide usw.) gemessen (Tabelle 1) und dabei den *para*-ständigen Substituenten Y der Arylgruppe für jeden Typ -CO-X variiert (6–13 Verbindungen in jeder Serie). Wir benutzten aprotische Lösungsmittel (MeCN, CCl<sub>4</sub>), ausgenommen Wasser für ArylCOONa<sup>[13]</sup>. Die Substituentenempfindlichkeit wurde durch Hammettsche Korrelationen ausgedrückt; wie für Carbonyleigenschaften zu erwarten, ergab die  $\sigma^+$ -Skala<sup>[14]</sup> die besten statistischen Auswertungen. Die „Dual Substituent Parameter“ (DSP)-Methode<sup>[15]</sup>, die polare und Resonanzeffekte trennt, verbesserte die Korrelationen nicht.

Die Empfindlichkeit  $\rho^+$  nimmt von Trifluoracetophenonen zu Benzoat-Ionen um den Faktor 6 ab (Tabelle 1), entsprechend dem abnehmenden Elektronenmangel der Carbonylgruppe bei zunehmender Resonanz mit der Donorgruppe X. Die klassischen qualitativen Regeln der chemischen Elektrophilie (und Acylierungskraft) spiegeln sich ebenfalls in den  $\rho^+$ -Werten wider: COO<sup>–</sup> < CONH<sub>2</sub>  $\ll$  COMe; COF < COCl < COBr; COOR < COSR; COMe < COCF<sub>3</sub>. Brücken-O-Atome zeigen kleine Empfindlichkeit<sup>[11]</sup> (in Hammettschen  $\rho$  ausgedrückt): Wir fanden 5.6 für -O- von Methylbenzoaten.

Tabelle 1 enthält auch die  $\delta$ -Werte der unsubstituierten Verbindungen PhCOX (in MeCN, außer PhCOONa). Die Abschirmung wächst (niedrigere  $\delta$ -Werte) mit zunehmender

[\*] Prof. Dr. H. Dahn, Dr. P. Péchy, Dr. V. V. Toan  
Institut de Chimie Organique, Université de Lausanne  
rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.