

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. Tsolis, 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. Aulrich, 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, $\beta = 110.73(4)^\circ$, $Z \approx 4$, $R = 0.043$, $R_w = 0.037$ für 3561 unabhängige beobachtete Reflexe. **16**: triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 8.339(4)$, $b = 8.595(7)$, $c = 13.865(9)$, $\alpha = 99.90(6)$, $\beta = 99.80(5)$, $\gamma = 105.39(5)^\circ$, $Z = 2$, $R = 0.045$, $R_w = 0.04$ 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. McCleland, 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*

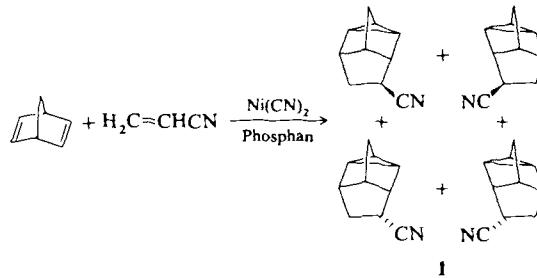
Norbornadien reagiert in Gegenwart von Katalysatoren mit Olefinen und Acetylenen unter Bildung von Deltacyclanen bzw. Deltacyclenen. Wir berichten hier, daß in diesen

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

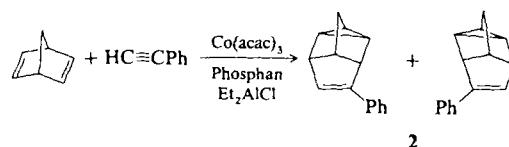
[**] Asymmetrische Katalysen, 55. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. – 54. Mitteilung: H. Brunner, M. Muschiol, T. Wischert, J. Wiehl, *Tetrahedron Asymmetry 1* (1990) 159.

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 bewährt¹¹. 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-Quarzkäpillsäule trennen lassen¹². 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 Phosphane Diop¹³ und Norphos^{14, 5} 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^{16, 71}. 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 perpentylierten β -Cyclodextrin-Säule bestimmt¹⁸, auf der die Enantiomere von **2** basisliniengetrennt 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 Kata-



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 dramatische Bedingungen, führt zu Diastereomerengemischen 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^{2,9}.0^{3,7}]non-4-en **2**: Unter N₂-Schutz werden zu 7.1 mg (2 × 10⁻² mmol) Co(acac)₃ und 14 mg (3 × 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 Et₂AlCl zu. Die flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum bei Raumtemperatur abgezogen. Dann wird **2** im Hochvakuum bei 100 °C im Kugelrohr destilliert. [α]_D²⁰ 56.3 (c = 1, CHCl₃). ¹H-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 H₂, Fluß 4–5 mL min⁻¹ 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)₃, 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. Cradden, *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.

¹⁷O-NMR-Spektroskopie von Benzoylverbindungen Y-C₆H₄-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. NH₂, gebunden ist; indessen scheint eine quantitative Skala der Elektrophilie immer noch zu fehlen. Das „tool of increasing electron de-

mand“^[1] dient dazu, den Elektronenmangel von Carbonylkationen 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-C₆H₄-CO-X variieren; man erwartet, daß eine passende Maßgröße 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^[2] oder Bindungslängen^[3] nicht mit Erfolg anwenden lassen. Entgegen einer verbreiteten Meinung ist auch die ¹³C-NMR-Spektroskopie nicht zur Ermittlung von Elektronendichte und π -Bindungsordnung am Carbonyl-C-Atom geeignet, vermutlich infolge innerer Kompensation^[4]; außerdem zeigen die ¹³C-NMR-Werte der Carbonyl-C-Atome einen inversen Substituenteneffekt, d. h. elektronenziehende Substituenten vergrößern die Abschirmung, statt sie zu verringern^[5]. Wir demonstrieren hier, daß sich die ¹⁷O-NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung von Carbonylgruppen eignet und das „tool of increasing electron demand“ anzuwenden gestattet.

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

Substituenteneffekte auf ¹⁷O-chemische Verschiebungen sind bereits für vier Serien aromatischer Carbonylverbindungen bekannt^[9–12]. 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, CCl₄), ausgenommen Wasser für ArylCOONa^[13]. Die Substituentenempfindlichkeit wurde durch Hammettsche Korrelationen ausgedrückt; wie für Carbonyleigenschaften zu erwarten, ergab die σ^+ -Skala^[14] die besten statistischen Auswertungen. Die „Dual Substituent Parameter“ (DSP)-Methode^[15], die polare und Resonanzeffekte trennt, verbesserte die Korrelationen nicht.

Die Empfindlichkeit ρ^+ 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 ρ^+ -Werten wider: COO[⊖] < CONH₂ ≪ COMe; COF < COCl < COBr; COOR < COSR; COMe < COCF₃. Brücken-O-Atome zeigen kleine Empfindlichkeit^[11] (in Hammettschen ρ ausgedrückt): Wir fanden 5.6 für -O- von Methylbenzoaten.

Tabelle 1 enthält die δ-Werte der unsubstituierten Verbindungen PhCOX (in MeCN, außer PhCOONa). Die Abschirmung wächst (niedrigere δ-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.