

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',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. $[\alpha]_D^{20}$ 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. 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.

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 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-C₆H₄-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^[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 Isotopenanreicherung, 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) $\delta = 524$; 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^[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 \ll 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 auch 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.

Tabelle 1. ^{17}O -NMR-chemische Verschiebungen (δ -Werte) und Substituentenempfindlichkeit von aromatischen Carbonylverbindungen *p*- (und *m*-) $\text{Y-C}_6\text{H}_4\text{-CO-X}$ [a].

COX	δ [b]	ρ^+ [c]	<i>R</i> [d]	SD [e]	n [f]
COCF_3	543.6	29.0(C)	0.988	3.7	10
CHO	562.1	26.3(C)	0.993	2.6	9
$\text{COCOOC}_2\text{H}_5$	538.2	26.2	0.999	0.71	6
COMe [g]	548.6	22.5 [g]	0.986	2.9	8
COBr	513.3	23.8	0.999	0.29	7
COCl	483.6	20.5(C)	0.998	0.75	8
COSEt	489.5	16.0	0.998	0.90	8
$\text{COOCOC}_2\text{H}_5$	386.4	13.2	0.991	1.5	9
COF	352.6	14.1	0.999	0.43	9
COOMe	337.3	8.5	0.991	0.78	14 [h]
CONH_2	326.2	7.3	0.981	1.2	10
COOH	246.1	7.3	0.979	0.87	7
COONa	265.3(W)	5.1(W)	0.979	0.85	12

[a] Die chemischen Verschiebungen wurden bei natürlicher Isotopenhäufigkeit auf einem Bruker-WH-360-Spektrometer mit 48.8 MHz gemessen; die Spektren-Akquisitionsparameter sind in [8] beschrieben. Standard: Leitungswasser $\delta = 0$; positive Werte entsprechen niedrigerer Abschirmung. [b] Für $\text{Y} = \text{H}$; Lösungsmittel Acetonitril, soweit nicht anders angegeben: $\text{W} = \text{an } ^{17}\text{O}$ verarmtes Wasser. [c] $\rho^+ = \delta(\text{O})/\sigma^+$. σ^+ -Werte siehe [14]; Lösungsmittel Acetonitril, soweit nicht anders angegeben: $\text{C} = \text{Tetrachlormethan}$, $\text{W} = \text{an } ^{17}\text{O}$ verarmtes Wasser. [d] Korrelationskoeffizient. [e] Standardabweichung der Regressionsgeraden. [f] Anzahl der Meßpunkte (in *p*-Stellung, soweit nicht anders angegeben). [g] Werte aus [9]; ρ^+ neu berechnet. [h] In *m*- und *p*-Stellung.

Donorwirkung von X, wie dies für stärkere Beteiligung der polaren Grenzformel $\text{C}(=\text{X}^\oplus)-\text{O}^\ominus$ zu erwarten ist. Die ρ^+ - und δ -Werte zeigen einen parallelen Verlauf, der durch eine (akzeptable) Korrelation mit der Steigung $\delta/\rho^+ = 13.1$ ($R = 0.950$) ausgedrückt werden kann. Rein induktive Effekte (wie in COCF_3 , $\text{COCOOC}_2\text{H}_5$ [16]) machen sich in den δ -Werten weniger bemerkbar.

Die chemischen Verschiebungen von ^{17}O werden im wesentlichen von der paramagnetischen Abschirmung bestimmt, die durch die Karplus-Pople-Gleichung approximiert wird [7a]. Diese enthält einen Term für die elektronische Anregungsenergie sowie einen für die Bindungsordnung/Ladungsdichte-Matrix, der mit der π -Elektronendichte und damit der chemischen Elektrophilie zusammenhängt. Die relative Bedeutung der beiden Terme ist häufig nicht bekannt; in einzelnen Fällen ist gezeigt worden, entweder durch Rechnung [9] oder durch den Vergleich mit Kernquadrupolresonanz-Werten [16, 17], daß der Bindungsordnungsterm für die ^{17}O -NMR-chemische Verschiebung von Carbonylgruppen am wichtigsten ist. Unser Befund der Korrelation zwischen δ und ρ^+ bestätigt die Bedeutung des π -Elektronendichteterms für die δ -Werte der Benzoylgruppen. Dementsprechend sollte der Term der elektronischen Anregungsenergie in der Karplus-Pople-Gleichung von einem Typ von Benzoylverbindung zum anderen nicht systematisch variieren; in der Tat existiert keine Korrelation zwischen ^{17}O -NMR- und UV-Spektren [18].

Unsere Befunde demonstrieren, daß ρ^+ -Werte ein brauchbares Maß der Elektrophilie sind; die einfacher zu erhaltenen δ -Werte reagieren empfindlicher auf Resonanz- als auf polare Effekte.

Eingegangen am 11. Januar 1990 [Z 3733]

- [1] P. G. Gassmann, A. F. Fentiman, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2549; H. C. Brown, C. G. Rao, M. Ravindranathan, *ibid.* 99 (1977) 7663.
 [2] R. T. C. Brownlee, J. Di Stefano, R. D. Topsom, *Spectrochim. Acta* 31 A (1975) 1685; R. D. Topsom, *Prog. Phys. Org. Chem.* 16 (1987) 193.
 [3] F. H. Allen, O. Kennard, D. Watson, L. Brammer, A. G. Orpen, R. Taylor, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1987, S1.
 [4] C. Delseth, T. Nguyen, J.-P. Kintzinger, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 498; H. C. Brown, E. N. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 1712.

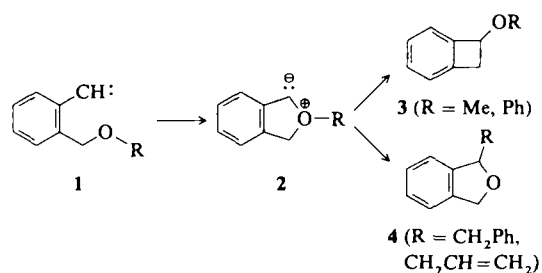
- [5] J. B. Stothers: *Carbon-13 NMR Spectroscopy*, Academic Press, New York 1972, S. 279–310; W. F. Reynolds, *Prog. Phys. Org. Chem.* 14 (1982) 165.
 [6] Übersichtsartikel: a) J.-P. Kintzinger in P. Diehl, E. Fluck, R. Kosfeld (Hrsg.): *NMR, Basic Principles and Progress*, Vol. 17, Springer, Berlin 1981, S. 1–64; b) W. G. Klemperer, *Angew. Chem.* 90 (1978) 258; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 246.
 [7] H. A. Christ, P. Diehl, H. R. Schneider, H. Dahn, *Helv. Chim. Acta* 44 (1961) 865.
 [8] H. Dahn, M. N. Ung-Truong, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 2130.
 [9] R. T. C. Brownlee, M. Sadek, D. J. Craik, *Org. Magn. Reson.* 21 (1983) 616.
 [10] T. E. S. Amour, M. I. Bugar, B. Valentine, D. Fiat, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1128.
 [11] P. Balakrishnan, A. L. Baumstark, D. W. Boykin, *Org. Magn. Reson.* 22 (1984) 753.
 [12] K.-T. Liu, T.-R. Wu, Y.-C. Lin, *J. Phys. Org. Chem.* 2 (1989) 363.
 [13] Individuelle δ -Werte können große Lösungsmittelleffekte aufweisen: H. A. Christ, P. Diehl, *Helv. Phys. Acta* 36 (1969) 170. Kontrollen unserer Serien zeigten indessen nur geringe Lösungsmittellempfindlichkeit von ρ^+ .
 [14] H. C. Brown, Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.* 80 (1958) 4979; O. Exner: *Correlation Analysis of Chemical Data*, Plenum Press, New York 1988, S. 61.
 [15] S. Ehrenson, R. T. C. Brownlee, R. W. Taft, *Prog. Phys. Org. Chem.* 10 (1973) 1.
 [16] Ferner $-\text{COCN}$, $\delta = 559$: C. P. Cheng, S. C. Lin, G.-S. Shaw, *J. Magn. Reson.* 69 (1986) 58.
 [17] C. P. Cheng, T. L. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 2327.
 [18] K. Yates, S. L. Klemenko, I. G. Csizmadia, *Spectrochim. Acta* 25 A (1969) 765.

Intramolekulare Einschlebung von Arylcarbenen in C–Si-Bindungen

Von Wolfgang Kirmse* und Wolfgang Konrad

Professor Wolfgang R. Roth zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich berichteten wir über Arylcarbene mit Etherfunktionen in einer *ortho*-Seitenkette [1]. Elektrophiler Angriff der Carbene 1 am Sauerstoff erzeugt Oxonium-Ylide 2, die durch protische Lösungsmittel abgefangen werden oder zu 3 und 4 umlagern. Die hierbei beobachteten Wanderungstendenzen (Allyl, Benzyl > Alkyl > Methyl, Phenyl) sind in Übereinstimmung mit dem Radikal-Paar-Mechanismus der Stevens-Umlagerung [2].



In der Absicht, die Polaritäten umzukehren, haben wir nun analoge Siliciumverbindungen untersucht. Die benötigten Edukte erhielten wir durch zweifache Metallierung und Silylierung [3] von 2-Methylbenzylalkohol 5, gefolgt von Hydrolyse der Silylether 6 zu 7 und Oxidation zu den Aldehyden 8. Die Tosylhydrazone 9 ergeben mit 50% NaOH/Dioxan bei 80–90 °C [4] die Diazoverbindungen 10; mit $\text{D}_2\text{O}/\text{DONa}$ entstehen unter H/D-Austausch die deuterierten Diazoverbindungen ArylCDN_2 . Die Carbene 11 erzeug-

[*] Prof. Dr. W. Kirmse, Dr. W. Konrad
 Fakultät für Chemie der Ruhr-Universität
 Universitätsstraße 150, D-4630 Bochum 1