

den Rückstand mit 50 mL Hexan. Gründliches Trocknen im Vakuum liefert 1.33 g (38%) eines farblosen, sehr luftempfindlichen Feststoffs, der sich ab 181 °C zersetzt. Korrekte C,H-Analyse. IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3068 \text{ m}$, 1669 m, 1616 m, 1261 s, 1097 vs, 1039 vs, 800 s, 748 vs, 723 vs; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, $\text{C}_6\text{D}_6/[\text{D}_8]\text{THF}$): $\delta = 5.75 \text{ (m, 4H, C}_5\text{H}_4)$, 5.14 (m, 2H, C_5H_4), 4.63 (m, 2H, C_5H_4), 3.56–3.44 (m, 4H, THF), 2.15 (m, 6H, Me), 1.70 (m, 6H, Me), 1.52–1.45 (m, 4H, THF); EI-MS: m/z (%) 429 (14, $\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 91 (100, $\text{MeC}(\text{C}_5\text{H}_4)^+$).

3: Analog erhält man aus 2.00 g (49.9 mmol) Ca und 6.00 g (49.9 mmol) 6-Ethyl-6-methylfulven 3.61 g (52%) eines farblosen, sehr luftempfindlichen Feststoffs. Schmp. = 170 °C (Zers.); korrekte C,H-Analyse; IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3074 \text{ m}$, 1610 m, 1260 m, 1096 m, 1029 w, 808 m, 724 vs; EI-MS: m/z (%) 280 (22, M^+), 161 (100, $\text{MeEtCH}(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ca}^+$), 131 (18, $\text{EtCH}_2\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)^+$), 105 (18, $\text{EtC}(\text{C}_5\text{H}_4)^+$), 93 (26, $\text{MeH}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)^+$). Das sehr komplexe $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zeigte das Vorliegen eines Isomerengemischs an.

4: Eine Lösung von 2.00 g (7.8 mmol) **1** und 1.32 g (7.8 mmol) $(\text{tBuN})_2\text{C}_2\text{H}_4$ [13] in 60 mL THF wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Zugabe von 40 mL Toluol wird das THF bei 30 °C im Vakuum langsam abgezogen, wobei die Farbe von gelb nach dunkelrot umschlägt. Die Lösung wird filtriert, auf ca. 20 mL eingeengt und mit 5 mL Hexan versetzt. Abkühlen auf –25 °C liefert 2.73 g (83%) rote Kristalle. Schmp. = 157 °C; korrekte C,H,N-Analyse; IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3071 \text{ vs}$, 1650 m, 1613 m, 1601 m, 1590 m, 1385 vs, 1366 vs, 1238 s, 1226 s, 1202 s, 1127 s, 1116 s, 1099 s, 1052 s, 1039 vs, 971 vs, 927 m, 797 vs, 696 s, 466 m; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.11\text{--}7.00 \text{ (m, 2H, N = CH)}$, 6.31–6.15 (m, 4H, C_5H_4), 5.22–5.07 (m, 2H, C_5H_4), 4.80–4.68 (m, 2H, C_5H_4), 2.19–2.03 (m, 3H, Me), 1.88 (m, 3H, Me), 1.50–1.42 (m, 6H, Me), 1.07 (s, 18H, tBu); EI-MS: m/z (%) 212 (1, $\text{Me}_2\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2^+$), 197 (3, $\text{Me}_2\text{C}(\text{C}_5\text{H}_4)_2^+$), 153 (18, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{CH})_2\text{NC}_3\text{H}_7^+$), 141 (24, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{CH})_2\text{NCH}_2\text{CH}_3^+$), 112 (23, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{CH})_2\text{NH}^+$), 97 (28, $\text{C}_4\text{H}_9\text{N}(\text{CH})_2^+$), 57 (100, C_4H_9^+).

5: Analog zu **4** erhält man aus 2.00 g (7.0 mmol) **3** und 1.20 g (7.0 mmol) $(\text{tBuN})_2\text{C}_2\text{H}_4$ 2.35 g (75%) rote Kristalle. Schmp. = 166 °C; korrekte C,H,N-Analyse; IR (Nujol): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 3075 \text{ s}$, 1651 m, 1611 m, 1590 m, 1580 m, 1345 m, 1304 m, 1240 m, 1220 m, 1200 m, 1097 m, 1056 s, 1029 s, 972 s, 803 s, 730 s; $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6): $\delta = 7.07 \text{ (m, 2H, N = CH)}$, 6.30–6.17 (m, 4H, C_5H_4), 5.20–5.08 (m, 2H, C_5H_4), 4.75 (m, 2H, C_5H_4), 1.88 (m, 3H, CH_2CH_3), 1.76 (m, 3H, CH_2CH_3), 1.50–1.41 (m, 6H, Me), 1.40–1.29 (m, 2H, CH_2CH_3), 1.05 (s, 18H, tBu), 0.90–0.81 (m, 2H, CH_2CH_3); EI-MS: m/z (%) 329 (26, $[\text{Me}_2\text{C}_2\text{H}_3(\text{C}_5\text{H}_4)]\text{Ca}(\text{C}_4\text{H}_9\text{NCH}_2)^+$), 280 (10, $\text{Me}_2\text{Et}_2\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)\text{Ca}^+$), 161 (90, $\text{MeEt}_2\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)^+$), 57 (100, C_4H_9^+).

Eingegangen am 9. Januar 1993 [Z 5803]

- [1] K. Ziegler, H. Froitzheim-Kühlhorn, H. Hafner, *Chem. Ber.* **1956**, *89*, 434–443.
- [2] J. G. Bednorz, K. A. Müller, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 757–770; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 735–748.
- [3] T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1990**, *9*, 1345–1362.
- [4] M. J. McCormick, R. A. Williams, L. J. Levine, T. P. Hanusa, *Polyhedron* **1988**, *7*, 725–730.
- [5] C. J. Burns, R. A. Andersen, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *325*, 31–37.
- [6] R. A. Williams, T. P. Hanusa, J. C. Huffman, *Organometallics* **1990**, *9*, 1128–1134.
- [7] R. A. Andersen, R. R. Blom, C. J. Burns, H. V. Volden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 768–769.
- [8] A. Recknagel, F. T. Edelman, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 720–721; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 693–694.
- [9] W. J. Evans, *Polyhedron* **1987**, *6*, 803–835.
- [10] A. Hammel, W. Schwarz, J. Weidlein, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *378*, 347–361.
- [11] Kristallographische Daten für $[\text{Me}_2\text{C}_2(\text{C}_5\text{H}_4)_2]\text{Ca}(\text{tBuN}=\text{CH}-\text{CH}=\text{NtBu})_4$ (–120 °C): $\text{C}_{26}\text{H}_{40}\text{CaN}_2$, monoklin, $P2_1/c$, $M = 420.68 \text{ g mol}^{-1}$, $a = 2077.7(2)$, $b = 1769.3(3)$, $c = 1360.4(3) \text{ pm}$, $\beta = 103.91(1)^\circ$, $V = 4.854 \text{ nm}^3$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.15 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1840$, $Z = 8$, $\mu(\text{MoK}\alpha)$, graphitmonochromatisiert, $\lambda = 71.073 \text{ pm}$, $2\theta_{\text{max}} = 0.27 \text{ mm}^{-1}$. Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer. Kristallgröße: $0.3 \times 0.3 \times 0.4 \text{ mm}$; 8834 gesammelte Reflexe, davon 6422 unabhängig und 3927 beobachtet mit $F > 4\sigma F$; $2\theta_{\text{max}} = 45^\circ$; Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELXS-92 [13]); Verfeinerung von 618 Parametern mit allen Daten und mit 1060 Beschränkungen (restraints) nach F^2 ; $wR2$ (alle Daten) = 0.302, $R1 = 0.098$, Restelektronendichte 1.15×10^2 bzw. $-0.83 \times 10^2 \text{ e nm}^{-3}$. Es kristallisieren zwei kristallographisch unabhängige Moleküle in der asymmetrischen Einheit, wobei in einem eine Fehlordnung eines Cp-Rings sowie eine Rotationsfehlordnung einer tBu-Gruppe mit Hilfe von Beschränkungen aufgelöst und verfeinert wurden (SHELXL-92 [14]). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57049, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] W. Freisleben, *Angew. Chem.* **1963**, *75*, 576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1963**, *2*, 396.
- [13] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [14] G. M. Sheldrick, SHELXL-92, Göttingen, **1992**.

Eine vielseitige und effiziente Synthese anellierter Cyclopentane durch stereoselektive Cycloaddition von Allylsilanen und Cycloalkenylmethylketonen**

Von Hans-Joachim Knölker*, Norbert Foitzik, Helmut Goesmann und Regina Graf

Wir haben kürzlich gezeigt^[1,2], daß es sich bei den „Silylgruppen enthaltenden Nebenprodukten“ der Sakurai-Reaktion^[3], die ursprünglich als Silylmethylcyclobutane^[4] angesehen wurden, in Wirklichkeit um Silylcyclopentane handelt. Diese neue Cyclopentan-Anellierung verläuft über eine stereospezifische kationische 1,2-Silylverschiebung^[5] und generiert daher drei stereogene Zentren. Während die Cyclisierung zu einem Silylcyclopentan im Verlauf der Sakurai-Reaktion zuvor nicht beschrieben wurde, kannte man die Bildung von Trimethylsilylcyclopenten durch Reaktion von Trimethylsilyllallen mit Enonen^[6]. Nach unserer ersten Kurzmittteilung^[1] ist über die Bildung von Silylcyclopentanen neben Sakurai-Produkten mehrfach berichtet worden^[7], und viele der Produkte, die zuvor als Silylmethylcyclobutane angesehen wurden, erwiesen sich als Silylcyclopentane^[8]. Analoge Reaktionen von Allylstannanen mit α,β -ungesättigten Acylen-Komplexen^[9] oder Aldehyden^[10] sind ebenfalls beschrieben worden. Zur Zeit untersuchen wir metallvermittelte Prozesse zum Aufbau fünfgliedriger Ringe^[11]. Wir berichteten hier über den Ausbau der Silylcyclopentan-Anellierung, einer neuartigen [3 + 2]-Cycloaddition, zu einer vielseitigen und nützlichen Methode, die ein breites Potential für die Synthese cyclopentanoider Naturstoffe hat.

In dem von uns vorgeschlagenen Mechanismus^[11] favorisierten wir ein verbrücktes nichtklassisches pentavalentes Silicium-Kation^[12] als entscheidendes Intermediat dieser neuen Cycloaddition. Eine stereospezifische Cyclisierung durch intramolekularen nucleophilen Angriff des Titanenolats auf das Kohlenstoffatom des Siliranium-Ions führt zum Produkt. Daher kann der Gesamtprozeß als Sila-Wagner-Meerwein-Umlagerung betrachtet werden. Der gleiche Mechanismus wurde zur Erklärung neuerer Beispiele^[7] für diese Reaktion herangezogen. Wir nahmen an, daß eine Variation der Alkylsubstituenten am Siliciumatom des Allylsilans den nucleophilen Angriff auf das Siliciumatom des pentavalenten Silicium-Kations, der zur Bildung des Sakurai-Produktes führt, unterdrücken würde.

Die kommerziell nicht erhältlichen Allylsilane können durch Reaktion von Allylmagnesiumchlorid mit Trialkylchlorosilanen leicht dargestellt werden (Schema 1)^[13]. Die Ergebnisse der Umsetzungen von Cyclohexenylmethylketon mit einer Reihe von Allylsilanen **1** sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Strukturzuordnungen für die Bicyclo[4.3.0]nonane **2** basieren auf Röntgenstrukturanalysen der Verbindung **2d**^[8] und des 2,4-Dinitrophenylhydrazons von **2a**^[11] sowie auf einer vollständigen Charakterisierung durch ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren. In allen Beispielen, die zur Cyclopentan-Anellierung an einen sechsgliedrigen Ring untersucht wurden (**2a** bis **2i**), konnte unter optimierten Reaktionsbedingungen (siehe Arbeitsvorschrift) nur das Stereoisomer mit der Silylgruppe *anti* relativ zur Acetylgruppe iso-

*] Prof. Dr. H.-J. Knölker, Dipl.-Chem. N. Foitzik, Dipl.-Chem. R. Graf
Institut für Organische Chemie der Universität
Richard-Willstätter-Allee, D-76131 Karlsruhe
Telefax: Int. + 721/698 529

Dr. H. Goesmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe

[**] [3 + 2]-Cycloadditionen von Allylsilanen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Gerhard-Hess-Förderpreis) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 1. Mitteilung: [1].

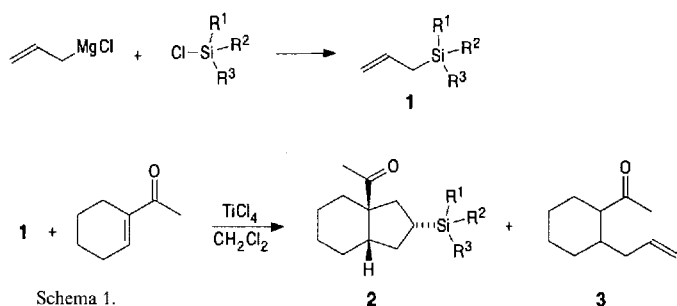


Tabelle 1. Optimierung der [3 + 2]-Cycloaddition von Allylsilanen **1** und Cyclohexenylmethylketon durch Variation der Substituenten am Siliciumatom [a].

	R ¹	R ²	R ³	1	Ausb. [%]	3
					2	
a	Me	Me	Me	-	18	76
b	Me	Me	Ph	89	19	76
c	Me	Ph	Ph	99	26	66
d	Ph	Ph	Ph	99	51	39
e	Me	Me	<i>i</i> Bu	-	39	-
f	Me	Me	Thexyl	92	53 [b]	Spur
g	<i>i</i> Bu	Ph	Ph	98	70 [c]	Spur
h	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	Ph	59 [d]	68	Spur
i	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	<i>i</i> Pr	-	86	2

[a] Alle Reaktionen wurden, wenn nicht anders vermerkt, nach einer optimierten Standardvorschrift durchgeführt, bei der nach der Zugabe des Allylsilans 19 h bei -20°C gerührt wird (siehe Arbeitsvorschrift). [b] Das Reaktionsgemisch wurde 19 h bei -20°C und weitere 24 h bei 0°C gerührt. [c] Das Reaktionsgemisch wurde 43 h bei 0°C gerührt. [d] Ausbeute bezogen auf Dichlordiisopropylsilan; dieses wurde zuerst mit 1.2 Äquiv. Phenylmagnesiumchlorid und dann mit 1.2 Äquiv. Allylmagnesiumchlorid versetzt.

liert werden. Die Ausbeute an Cycloaddukt ist abhängig vom sterischen Anspruch der Alkylsubstituenten am Siliciumatom des Allylsilans. Im allgemeinen werden mit sperrigeren Alkylgruppen viel bessere Ausbeuten an Cycloaddukt erhalten. Dieses Resultat läßt sich durch die Unterdrückung des nucleophilen Angriffes auf das Siliciumatom auf der Stufe des intermediären pentavalenten Silicium-Kations erklären. Eine ähnliche Beobachtung wurde kürzlich von Mayr et al. bei der Lewis-Säure-vermittelten Reaktion von Diarylmethylchloriden mit Allylsilanen gemacht^[14].

Als nächstes untersuchten wir die [3 + 2]-Cycloaddition von Allylsilanen mit Cycloalkenylmethylketonen unterschiedlicher Ringgröße (fünf- bis siebengliedrige Ringe) unter Verwendung von Allyltriphenylsilan **1d** und Allyltriisopropylsilan **1i** (Schema 2, Tabelle 2).

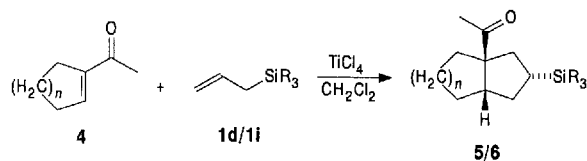


Tabelle 2. [3 + 2]-Cycloadditionen der Allylsilane **1d** und **1i** an Cycloalkenylmethylketone **4**.

Produkt	R	n	Ausb. [%]
5a	Ph	1	25
5b (= 2d)	Ph	2	51
5c	Ph	3	34
6a	<i>i</i> Pr	1	71 [a]
6b (= 2i)	<i>i</i> Pr	2	86
6c	<i>i</i> Pr	3	68

[a] 3:1-Gemisch der *anti/syn*-Stereoisomere (*anti* und *syn* geben die Position der SiPr₃-Gruppe relativ zur Acetylgruppe an).

Von besonderem Interesse war für uns die Frage, ob bei der Cycloaddition mit Cyclopentenyl- und Cycloheptenylmethylketon **4a** bzw. **4c** die gleiche Stereospezifität beobachtet wird wie bei der Cycloaddition mit Cyclohexenylmethylketon **4b**. Die Cycloaddition von Allyltriisopropylsilan **1i** mit **4a** ergibt nur eine 3:1-Selektivität zugunsten des Produktes mit der sterisch anspruchsvollen Triisopropylsilylgruppe in der *endo*-Position des Bicyclo[3.3.0]octangerüsts. Diese geringe Selektivität erklärt sich durch sterische Effekte. Bei allen anderen Cycloadditionsprodukten konnte eine *anti*-Anordnung des Silylsubstituenten und der angularen Acetylgruppe bestätigt werden. Die stereochemischen Zuordnungen basieren auf Röntgenstrukturanalysen des Perhydrindans **5b** (= **2d**)^[18] und des Perhydroazulenderivates **5c** (Abb. 1)^[15] und auf einem Vergleich der ¹³C-NMR-Daten (Tabelle 3).

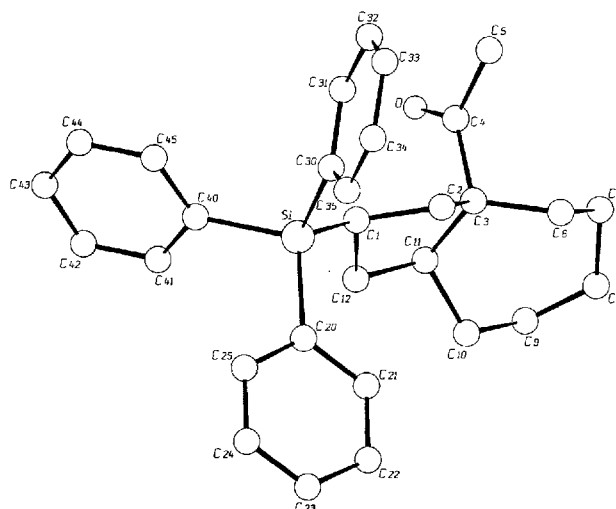
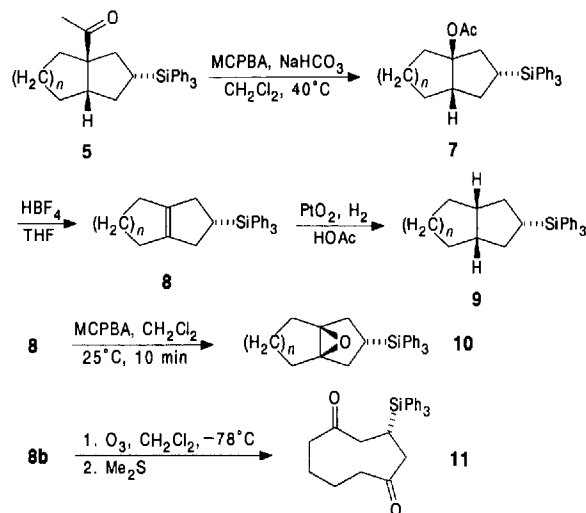


Abb. 1. Molekülstruktur von **5c** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å]: C1-C2 1.528(5), C2-C3 1.543(5), C3-C11 1.557(5), C11-C12 1.546(4), C1-C12 1.534(6), Si-C1 1.879(4), Si-C20 1.878(3), Si-C30 1.884(4), Si-C40 1.876(3).

Tabelle 3. ¹³C-NMR-Daten (δ -Werte) und Resultate der DEPT-Experimente (100 MHz, CDCl₃) ausgewählter anellierter Cyclopentane.

5a : 24.9 (CH ₂), 25.2 (CH), 25.9 (CH ₃), 33.2 (CH ₂), 37.0 (CH ₂), 37.7 (CH ₂), 39.9 (CH ₂), 47.7 (CH), 68.9 (C), 127.9 (CH), 129.4 (CH), 134.5 (C), 135.9 (CH), 211.8 (C = O).
5b (= 2d) : 19.9 (CH), 21.9 (CH ₂), 23.3 (CH ₂), 25.6 (CH ₃), 26.1 (CH ₂), 30.4 (CH ₂), 32.5 (CH ₂), 37.8 (CH ₂), 41.0 (CH), 58.5 (C), 127.9 (CH), 129.5 (CH), 134.5 (C), 136.0 (CH), 213.0 (C = O).
5c : 23.1 (CH), 25.1 (CH ₃), 26.1 (CH ₂), 28.2 (CH ₂), 31.0 (CH ₂), 33.0 (CH ₂), 34.9 (CH ₂), 38.1 (CH ₂), 42.3 (CH ₂), 42.5 (CH), 64.4 (C), 127.8 (CH), 129.5 (CH), 134.5 (C), 135.9 (CH), 213.1 (C = O).
6a (Haupt-Stereoisomer): 11.4 (CH), 19.2 (CH ₃), 25.0 (CH, CH ₂), 25.8 (CH ₃), 33.2 (CH ₂), 37.2 (CH ₂), 38.4 (CH ₂), 40.6 (CH ₂), 47.5 (CH), 68.6 (C), 211.9 (C = O).
6b (= 2i) : 11.2 (CH), 19.2 (CH ₃), 20.9 (CH), 22.1 (CH ₂), 23.7 (CH ₂), 25.6 (CH ₃), 26.6 (CH ₂), 32.0 (CH ₂), 33.6 (CH ₂), 39.2 (CH ₂), 41.6 (CH), 58.0 (C), 213.1 (C = O).
6c : 11.3 (CH), 19.1 (CH ₃), 22.6 (CH), 25.0 (CH ₃), 26.2 (CH ₂), 28.3 (CH ₂), 31.2 (CH ₂), 33.5 (CH ₂), 35.2 (CH ₂), 38.9 (CH ₃), 42.1 (CH), 43.2 (CH ₂), 64.3 (C), 213.1 (C = O).
7b : 18.0 (CH), 22.5 (CH ₃), 22.6 (CH ₂), 23.1 (CH ₂), 28.0 (CH ₂), 30.4 (CH ₂), 31.3 (CH ₂), 35.8 (CH ₂), 44.7 (CH), 91.6 (C), 127.8 (CH), 129.5 (CH), 134.6 (C), 170.7 (C = O).
8b : 18.5 (CH), 23.1 (CH ₂), 25.7 (CH ₂), 39.3 (CH ₃), 127.8 (CH), 129.3 (CH), 134.5 (C), 135.4 (C), 135.9 (CH).
9b : 21.0 (CH), 23.8 (CH ₂), 28.1 (CH ₂), 32.7 (CH ₂), 40.1 (CH), 127.8 (CH), 129.3 (CH), 135.4 (C), 136.2 (CH).
10b : 17.1 (CH), 20.3 (CH ₂), 26.5 (CH ₃), 35.0 (CH ₂), 67.1 (C), 127.9 (CH), 129.5 (CH), 134.6 (C), 135.9 (CH).
11 : 19.9 (CH), 23.8 (CH ₂), 40.9 (CH ₃), 43.4 (CH ₂), 128.2 (CH), 129.9 (CH), 132.8 (C), 136.0 (CH), 215.3 (C = O).

Die bicyclischen Produkte zeigen eine nützliche Reaktivität für weitere Transformationen im Hinblick auf die Synthese cyclopentanoider Terpene. Dies wurde am Beispiel des Bicyclo[3.3.0]octans **5a** und des Bicyclo[4.3.0]nonans **5b** (= **2d**) demonstriert (Schema 3, Tabelle 4).



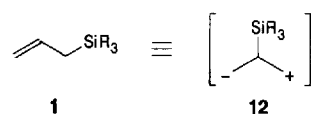
Schema 3. a: $n = 1$, b: $n = 2$.

Tabelle 4. Umsetzungen der anellierten Triphenylsilylcyclopentane **5a** und **5b** (= **2d**) zu **7–10**.

	n	Ausb. [%]			
		7	8	9	10
a	1	81	87	100	100
b	2	87	97	100	100

Die Baeyer-Villiger-Oxidation zu den Acetoxyderivaten **7** und anschließende Eliminierung von Essigsäure mit Tetrafluorborsäure liefert die symmetrischen Bicycloolefine **8** in hohen Ausbeuten. Weitere Transformationen der *meso*-Olefine **8** werden durch den Triphenylsilylsubstituenten als steuerrichtende Gruppe kontrolliert, die eine Reagens-Annäherung von der entgegengesetzten Seite bewirkt. So liefert die Hydrierung in Gegenwart von Adams-Katalysators stereoselektiv die gesättigten bicyclischen Derivate **9**. Die Nützlichkeit der Bicycloolefine **8** für die Synthese von Propellanten wird durch die quantitativ verlaufende stereospezifische Epoxidierung zum Oxa[3.3.1]propellan **10a** und Oxa[4.3.1]propellan **10b** verdeutlicht. Darüber hinaus unterstreicht die Ozonisierung des Bicycloolefins **8b** zum Cyclononandion **11** (46% Ausbeute) das Potential dieser Verbindungen als Vorstufen für mittlere Ringe.

Wir fanden eine vielseitige und stereospezifische Methode zur Anellierung von Silylcyclopentanen durch Cycloaddition eines Allylsilans **1**, einem Syntheseäquivalent für den 2-silylsubstituierten 1,3-Dipol **12**. Die stereoselektiven Synthesen und Folgereaktionen unterstreichen das Potential dieser Methode für die Synthese cyclopentanoider Naturstoffe. Die oxidative Spaltung der Kohlenstoff-Silicium-Bindung sollte unter Retention der Konfiguration verlaufen^[16] und wird zur Zeit von uns untersucht. Einige Vorversuche zeigen bereits, daß mit chiralen Allylsilanen asymmetrische Synthesen von Cyclopentanen gelingen und durch 1,3-disubsti-



uierte Allylsilane Cyclopentane mit fünf stereogenen Zentren stereospezifisch synthetisiert werden können. Diese Methode eröffnet also die Möglichkeit zur enantioselektiven Synthese hochsubstituierter Cyclopentane.

Arbeitsvorschrift

6b: Eine Lösung von **4b** (500 mg, 4.03 mmol) in wasserfreiem Dichlormethan (2 mL) wird bei -20°C unter Rühren zu einer Lösung von Titantetrachlorid (840 mg, 4.43 mmol) in wasserfreiem Dichlormethan (5 mL) gegeben. Die Bildung des Lewis-Säure/Enon-Komplexes wird durch die intensiv gelbe Farbe der entstandenen Suspension angezeigt. Nach Abkühlung des Reaktionsgemisches auf -78°C wird eine Lösung von Allyltriisopropylsilan **1i** (1.2 g, 6.04 mmol) in wasserfreiem Dichlormethan (6 mL) zugegeben. Man läßt die Reaktionstemperatur anschließend wieder auf -20°C steigen, wobei die Farbe nach intensiv rotviolett umschlägt. Nach 19 h Rühren bei dieser Temperatur wird mit einer wäßrigen Ammoniumchlorid-Lösung versetzt und die organische Phase abgetrennt. Die wäßrige Phase wird dreimal mit kaltem Dichlormethan extrahiert und die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet. Abzug des Solvens und Flash-Chromatographie (Pentan/Ether 20:1) des Rückstandes an Kieselgel liefern das Bicyclo[4.3.0]nonan **6b** (1.12 g, 86%) als farbloses Öl und das Allylderivat **3** (16 mg, 2%).

Eingegangen am 5. März 1993 [Z 5907]

- [1] H.-J. Knölker, P. G. Jones, J.-B. Pannek, *Synlett* **1990**, 429.
- [2] H.-J. Knölker, P. G. Jones, J.-B. Pannek, A. Weinkauff, *Synlett* **1991**, 147; siehe auch H.-J. Knölker, *ibid.* **1992**, 371.
- [3] A. Hosomi, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 1673; T. A. Blumenkopf, C. H. Heathcock, *ibid.* **1983**, *105*, 2354.
- [4] a) R. Pardo, J.-P. Zahra, M. Santelli, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4557; b) A. Hosomi, H. Kobayashi, H. Sakurai, *ibid.* **1980**, *21*, 955; c) S. Danishefsky, M. Kahn, *ibid.* **1981**, *22*, 485; d) H. O. House, P. C. Gaa, D. VanDerveer, *J. Org. Chem.* **1983**, *48*, 1661; e) G. Majetich, J. Defauw, C. Ringold, *ibid.* **1988**, *53*, 50; G. Majetich, K. Hull, D. Lowery, C. Ringold, J. Defauw in *Selectivities in Lewis Acid Promoted Reactions* (Hrsg.: D. Schinzer), Kluwer Academic, Dordrecht, **1989**, S. 169; f) K. Nikisch, H. Laurent, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1533; g) G. Majetich, J.-S. Song, C. Ringold, G. A. Nemeth, *ibid.* **1990**, *31*, 2239.
- [5] A. W. P. Jarvie, A. Holt, J. Thompson, *J. Chem. Soc. B* **1969**, 852; M. A. Cooke, C. Eaborn, D. R. M. Walton, *J. Organomet. Chem.* **1970**, *24*, 301; neuere Arbeiten über kationische 1,2-Silyl-Verschiebungen: R. F. Cunico, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 4474; J. S. Panek, M. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9868; S. Yamazaki, S. Katoh, S. Yamabe, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 4.
- [6] R. L. Danheiser, D. J. Carini, A. Basak, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1604; R. L. Danheiser, D. J. Carini, D. M. Fink, A. Basak, *Tetrahedron* **1983**, *39*, 935.
- [7] K. Ohkata, K. Ishimaru, Y.-G. Lee, K.-Y. Akiba, *Chem. Lett.* **1990**, 1725; S. Imazu, N. Shimizu, Y. Tsuno, *ibid.* **1990**, 1845; Y.-G. Lee, K. Ishimaru, H. Iwasaki, K. Ohkata, K.-Y. Akiba, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2058; G. Majetich, J.-S. Song, C. Ringold, G. A. Nemeth, M. G. Newton, *ibid.* **1991**, *56*, 3973; J. Ipaktschi, A. Heydari, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 335; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 313; B. B. Snider, Q. Zhang, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 4908; R. L. Danheiser, B. R. Dixon, R. W. Gleason, *ibid.* **1992**, *57*, 6094.
- [8] H.-J. Knölker, N. Foitzik, P. G. Jones, J.-B. Pannek, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [9] J. W. Herndon, C. Wu, *Synlett* **1990**, 411; J. W. Herndon, C. Wu, J. J. Harp, *Organometallics* **1990**, *9*, 3157; J. W. Herndon, C. Wu, J. J. Harp, K. A. Kreutzer, *Synlett* **1991**, 1.
- [10] M. Nakatsuka, J. A. Ragan, T. Sammakia, D. B. Smith, D. E. Uehling, S. L. Schreiber, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 5583.
- [11] H.-J. Knölker, J. Heber, C. H. Mahler, *Synlett* **1992**, 1002.
- [12] Neuere Beiträge zum intermediären Charakter von pentavalenten Silicium-Kationen (Siliranium-Ionen oder Siloniacyclopropane; irrtümlicherweise wurden diese Spezies bisher meist als „Siliconium-Ionen“ bezeichnet): T. Drewello, P. C. Burgers, W. Zummack, Y. Apeloig, H. Schwarz, *Organometallics* **1990**, *9*, 1161; J. B. Lambert, *Tetrahedron* **1990**, *46*, 2677; J. B. Lambert, E. C. Chelius, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8120.
- [13] T. K. Sarkar, *Synthesis* **1990**, 969, 1101.
- [14] G. Hagen, H. Mayr, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4954.
- [15] Röntgenstrukturanalyse von **5c**: $\text{C}_{30}\text{H}_{34}\text{OSi}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 1044.1(5)$, $b = 1195.6(6)$, $c = 1206.9(6)$ pm, $\alpha = 88.27(3)^{\circ}$, $\beta = 65.14(2)^{\circ}$, $\gamma = 69.55(3)^{\circ}$, $V = 1269 \cdot 10^6$ pm³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber}} = 1.15$ g cm⁻³, $\mu = 0.77$ cm⁻¹; $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung (Graphit-Monochromator); 2θ -Bereich: $3-56^{\circ}$; 5069 unabhängige Reflexe, beobachtet 3186 ($I > 2\sigma(I)$), $R = 0.053$, $R_w = 0.050$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldsdorfen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-57205, der Autoren, und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [16] I. Fleming, R. Henning, H. Plaut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 29; I. Fleming, *Pure Appl. Chem.* **1990**, *62*, 1879.