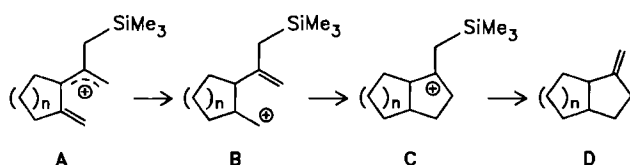


Intramolekulare Addition von 2-(trimethylsilyl)methyl-substituierten Allylkationen an Doppelbindungen – Synthese von Bicyclo[3.3.0]octan-Derivaten**

Von Junes Ipaktschi* und Gerald Lauterbach

Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

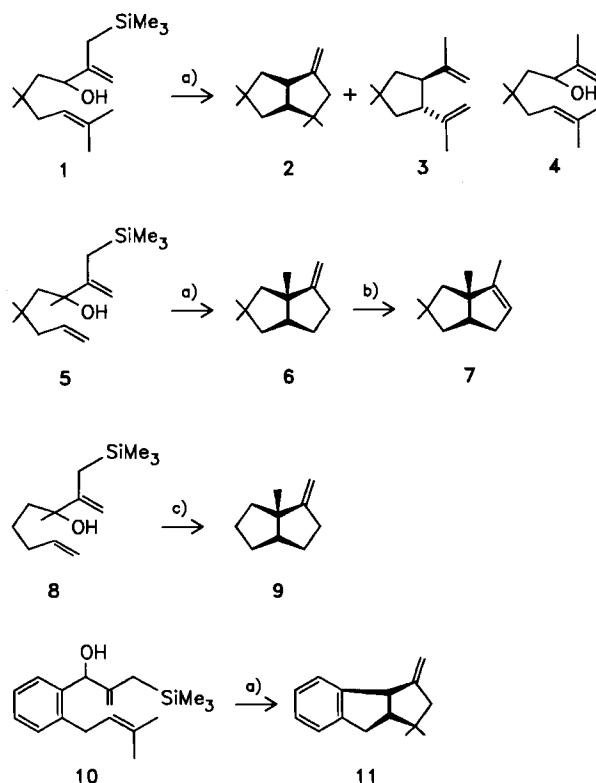
An der Entwicklung von Methoden zur Darstellung cyclopentanoider Verbindungen wird noch immer intensiv gearbeitet^[1]. Ein wichtiger Zugang zu carbocyclischen Fünfringsystemen besteht in der Verknüpfung einer C₃-Einheit, wie z. B. von Trimethylenmethan-Derivaten^[2], mit einem elektronenarmen Olefin. Die C₃-Bausteine lassen sich in einer mit Ni⁰- oder Pd⁰-Komplexen katalysierten Reaktion aus Methylencyclopropanen^[2a] bzw. 2-[(Trimethylsilyl)methyl]allylacetaten^[2b] oder durch Pyrolyse von Pyrazolin-Derivaten^[2c] herstellen. Diese Reaktionen lassen sich auch intramolekular unter Bildung von Bicyclo[3.3.0]octan- und Bicyclo[4.3.0]nonan-Derivaten durchführen^[2b, 2c]. Solche Systeme sollten ebenfalls zugänglich sein, wenn es gelänge, Allylkationen intramolekular in einer [3+2]-Cycloaddition an Doppelbindungen zu addieren. [3+2]-Cycloadditionen von Allylkationen sind als konzertierte Reaktion verboten^[3], und ein mehrstufiger Mechanismus (Schema 1) erfordert einen Cyclisierungsschritt (B → C), der nach den Baldwin-Regeln^[4] ungünstig ist. Insofern ist es nicht überraschend, daß es kaum Beispiele für eine Reaktion dieser Art gibt^[5].



Schema 1.

Wir fanden nun, daß die intramolekulare [3+2]-Cycloaddition von 2-trimethylsilylmethyl-substituierten Allylkationen vom Typ A an Alkene in der Tat zu Bicyclo[3.3.0]octan-Derivaten führt. Läßt man TiCl₄/N-Methylanilin (1:1) in Dichlormethan bei –15°C auf **1**^[6] einwirken, so erhält man in 55% Ausbeute das Bicyclooctan **2** (Schema 2, Tabelle 1). Daneben wird zu 25% **3** und zu 5% ein nicht näher identifizierter Kohlenwasserstoff^[7] gebildet.

Der Einfluß der Trimethylsilylmethylgruppe bei der Cyclisierung wird besonders gut durch den Vergleich der Reaktionen von **1** und **4** deutlich. Setzte man **4** unter sonst gleichen Bedingungen mit Lewis-Säure um, so entstand als einziges identifizierbares Produkt in 17% Ausbeute das *trans*-Diisopropenylcyclopentan **3**. Erstaunlich glatt verlief die Cyclisierung von **5**^[6]. Als einziges Produkt der Reaktion wurde in 70% Ausbeute **6** isoliert und in einer protonenkatalysierten Reaktion quantitativ in **7** überführt. Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als in **5** – nach der Reaktion mit Lewis-Säure – das primär gebildete Allylkation hochsubstituiert ist und das Alken lediglich monosubstituiert vorliegt. Die Umsetzung von **8**^[6], in dem die beiden geminalen Methylgruppen fehlen, lieferte in einer erwartungsgemäß wesentlich unspezifischeren Reak-



Schema 2. a) TiCl₄/N-Methylanilin (1:1), CH₂Cl₂, –15°C, 1 h [10]; b) TosOH (kat.), CHCl₃, 50°C, 5 min; c) TiCl₄/N-Methylanilin (2:1), CH₂Cl₂, –20°C, 1 h [10].

tion mit 15% Ausbeute **9**. Auf gleiche Weise ließ sich **11** in 45% Ausbeute aus **10**^[6] herstellen.

Tabelle 1. NMR-Daten (δ-Werte, CDCl₃) der Produkte **2**, **3**, **6**, **7**, **9** und **11**.

	¹ H-NMR	¹³ C-NMR
2	(500 MHz) 4.73, 4.68 (br. s, 2H), 3.02 (q, 1H), 2.33 (d, 1H), 2.20 (q, 1H), 1.78–1.86 (m, 2H), 1.12–1.22 (m, 2H), 1.03 (s, 3H), 0.92 (s, 3H), 0.87 (br. s, 6H), 0.77–0.82 (m, 1H)	156.82 (s, C-2), 105.58 (t), 54.63 (d, C-5), 47.30 (d, C-1), 45.50 (t), 43.34 (t), 40.95 (s, C-7), 38.58 (s, C-4), 29.60 (q), 29.02 (q), 26.79 (q), 24.02 (q)
3	4.66 (br. s, 4H), 2.58 (dd, 2H), 1.68 (s, 6H), 1.08 (s, 6H), 0.80–1.80 (m, 4H)	146.95 (s), 110.14 (t), 50.84 (d), 47.25 (t), 36.18 (s), 31.39 (q), 19.45 (q)
6	4.7 (m, 2H), 2.2–2.6 (m, 2H), 0.8–1.8 (m, 16H)	
7	(400 MHz) 5.01 (m, 1H, 3-H), 2.45 (m, 1H, J=16, 8.0 und 2.2 Hz, <i>exo</i> -4-H), 2.35 (ddd, 1H, J=10.0, 8.0 und 7.6 Hz, 5-H), 1.88 (d, 1H, J=16 Hz, <i>endo</i> -4-H), 1.70 (ddd, 1H, J=12.3, 7.6 und 1.7 Hz, 6-H), 1.61 (dd, 3H, J=2.2 und 1.0 Hz), 1.50 (d, 1H, J=12.9 Hz, 8-H), 1.28 (dd, 1H, J=12.9 und 1.7 Hz, 8-H), 1.16 (dd, 1H, J=12.3 und 10.0 Hz, 6-H), 1.11 (s, 3H), 1.01 (s, 3H), 0.98 (s, 3H)	146.24 (s, C-2), 120.33 (d, C-3), 58.23 (s, C-1), 51.28 (t, C-8), 50.03 (t, C-6), 49.35 (d, C-5), 39.99 (s, C-7), 36.09 (t, C-4), 29.60 (q), 28.82 (q), 26.64 (q), 12.19 (q)
9	4.7 (m, 2H), 2.3–0.8 (m, 14H)	
11	(400 MHz) 7.15, 7.29 (m, 4H, arom.), 5.07, 4.91 (br. s, 2H, =CH ₂), 4.07 (d, 1H, J=8.0 Hz, 1-H), 2.90 (2H, AB-Teil von ABX mit J _{AB} =16.6 Hz, J _{AX} =9.4 Hz, J _{BX} =7.5 Hz, 6-H), 2.68 (ddd, 1H, J=9.4, 8.0 und 7.5 Hz, 5-H), 2.28, 2.10 (2d, J=15.2 Hz, 2H, 3-H), 1.05 (s, 3H), 0.96 (s, 3H)	154.10 (s, C-2), 145.32 (s), 142.64 (s), 126.15 (d), 123.67 (d), 123.53 (d), 106.54 (t), 54.47 (d), 54.39 (d), 47.11 (t, C-3), 39.30 (s, C-4), 33.58 (t, C-6), 29.05 (q), 23.57 (q)

[*] Prof. Dr. J. Ipaktschi, Dr. G. Lauterbach
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Die Ergebnisse zeigen, daß die Cyclisierung **B** → **C** (Schema 1) durch den „β-Effekt“^[8] des Siliciums und durch zwei geminale Methylgruppen in β-Stellung wesentlich erleichtert wird. Damit kann die Reaktion als eine Ergänzung zu der Pd-assistierten Cycloaddition von 2-[(Trimethylsilyl)methyl]allylaceten und elektronenarmen Olefinen betrachtet werden, denn es lassen sich Bicyclooctane gemäß Schema 1 auch aus alkylsubstituierten Alkenen mit brauchbaren Ausbeuten synthetisieren.

Eingegangen am 2. Oktober,
ergänzte Fassung am 5. November 1985 [Z 1480]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

1: 100841-62-1 / *trans*-2: 100841-63-2 / *trans*-3: 100841-64-3 / 4: 100841-65-4 / 5: 100841-66-5 / *trans*-6: 100841-67-6 / *trans*-7: 100841-68-0 / 8: 100841-69-8 / *trans*-9: 100841-70-1 / 10: 100841-71-2 / 11: 100841-72-3 / TiCl_4 : 7550-45-0 / PhNHMe : 100-61-8 / $\text{CH}_2=\text{CBrCH}_2\text{SiMe}_3$: 81790-10-5 / $\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{CHO}$: 13820-23-0 / $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CMe}_2\text{CH}_2\text{Ac}$: 17123-68-1 / $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{Ac}$: 21889-88-3 / *o*-($\text{Me}_2\text{C}=\text{CHCH}_2$) $\text{C}_6\text{H}_4\text{CHO}$: 100841-73-4.

- [1] Übersichten: M. Vandewalle, P. De Clercq, *Tetrahedron* 41 (1985) 1767; L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 119 (1984) 1; vgl. auch *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 31 (1983) 14, 262, 360, 638, 710; 32 (1984) 429.
- [2] a) P. Binger, A. Brinkmann, P. Wedemann, *Chem. Ber.* 116 (1983) 2920; P. Binger, Q.-H. Lü, P. Wedemann, *Angew. Chem.* 97 (1985) 333; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 316; b) B. M. Trost, T. N. Nanninga, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1075; B. M. Trost, D. M. T. Chan, *ibid.* 105 (1983) 2315; B. M. Trost, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1; c) O. Campopiano, R. D. Little, J. L. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 3721; D. J. Stone, R. D. Little, *ibid.* 107 (1985) 2495.
- [3] R. B. Woodward, R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 81 (1969) 797; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 8 (1969) 781.
- [4] J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 734.
- [5] H. Klein, H. Mayr, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1069; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 1027.
- [6] Die Verbindungen 1, 5, 8 und 10 wurden aus 1-Trimethylsilylmethylvinylmagnesiumbromid [9] und den entsprechenden Carbonylverbindungen hergestellt. Alle Verbindungen ergaben korrekte spektroskopische und analytische Daten.
- [7] Es handelt sich vermutlich um das *trans*-Isomer von 2. ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 152.0 (s), 106.68 (t), 52.55 (d), 51.64 (t), 48.71 (d), 48.28 (t), 42.28 (t), 40.54 (s), 32.12 (s), 30.31 (q), 29.35 (q), 7.66 (q), 17.27 (q).
- [8] E. Colvin: *Silicon in Organic Synthesis*, Butterworths, London 1981.
- [9] N. Nishiyama, H. Yokoyama, S. Narimatsu, K. Itoh, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1267; B. M. Trost, B. P. Coppola, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6879.
- [10] T. Saito, A. Hoh, K. Oshima, H. Nozaki, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3519.

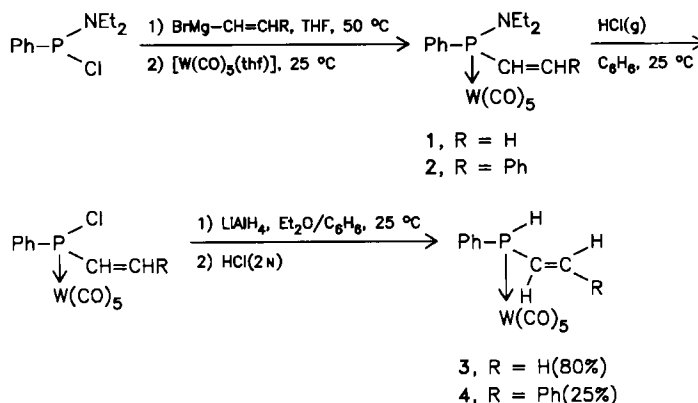
η^3 -1-Phosphaallyleisen-Komplexe mit zusätzlicher $\text{W}(\text{CO})_5$ -Koordination am Phosphor – der 1-Phosphaallylligand als 5e-Donor

Von François Mercier, Jean Fischer und François Mathey*

Heterosubstituierte η^3 -Allylübergangsmetall-Komplexe werden seit einiger Zeit intensiv bearbeitet. Eine vor zehn Jahren als η^3 -1-Silaallyleisen-Komplex synthetisierte Verbindung^[1] erwies sich später als Olefinkomplex^[2]. Kürzlich gelang allerdings die Darstellung von stabilen η^3 -1-Azaallylmolybdän^[3] sowie η^3 -1,3-Diphosphaallylcobalt-Komplexen^[4]. Wir berichten nun über einen 1-Phosphaallylliganden, der als 5e-Donor η^1 - und η^3 -koordiniert ist und zwei Metallzentren verbrückt.

* Dr. F. Mathey, Dr. F. Mercier
Laboratoire CNRS-SNPE
2-8 rue Henry Dunant, F-94320 Thiais (Frankreich)
Prof. J. Fischer
Laboratoire de Cristalochimie, Institut le Bel,
Université Louis Pasteur
F-67070 Strasbourg (Frankreich)

Nachdem wir demonstriert hatten, daß die Selbstkondensation von sekundären Vinylphosphanen durch $\text{W}(\text{CO})_5$ -Komplexierung am Phosphor verhindert werden kann^[5], stellten wir die beiden sekundären Vinylphosphan-Komplexe 3 und 4 her (LiAlH_4 muß im Überschuß verwendet werden). Die relativ stabilen Verbindungen können säulenchromatographisch gereinigt werden (Silicagel, Hexan/Toluol); die Ausbeute bei 4 bezieht sich auf nicht gereinigtes 2.



Die Umsetzung von 3 mit $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$ (Cp = Cyclopentadienyl) in siedendem Xylol lieferte neben anderen Produkten den η^1, η^3 -1-Phosphaallyl-Komplex 5, der NMR-, IR- und massenspektroskopisch charakterisiert wurde (Tabelle 1).

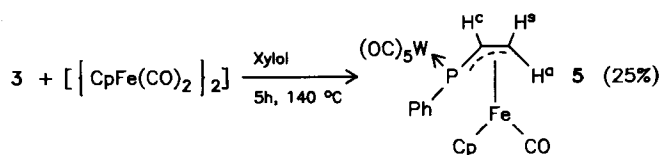


Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten von 3–8.

3: ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 5.50–6.80 (m, 3H, Vinyl), 6.35 (dd, 1H, PH, $^1J(\text{H,P})$ = 345 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 4.6 Hz); ^{31}P -NMR (CDCl_3 , H_3PO_4 (85%) ext.): δ = –26.7 ($^1J(^{31}\text{P},^{183}\text{W})$ = 229.5 Hz); Massenspektrum (EI, 70 eV, ^{184}W): m/z 460 (M^+ , 24%), 318 (100); IR (Decalin): $\nu(\text{CO})$ = 2070 (w), 1945 (vs) cm^{-1}
4: ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 6.47 (dd, 1H, PH, $^1J(\text{P,H})$ = 347 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 5.1 Hz); 6.3–7.7 (m, 12H, Ph + Vinyl); ^{31}P -NMR (CDCl_3): δ = –28.2 ($^1J(^{31}\text{P},^{183}\text{W})$ = 229.5 Hz); IR (Decalin): $\nu(\text{CO})$ = 2070 (w), 1945 (vs) cm^{-1}
5: Oranger Feststoff, Fp = 124°C (Zers.) (CH_2Cl_2 , MeOH 10:90); ^1H -NMR (CDCl_3): δ = 1.72 (m, 1H, H^a , $^3J(\text{H,P})$ = 7.6 Hz, $^2J(\text{H,H})$ = 1.2 Hz, $^3J(\text{H,H})$ = 12.5 Hz); 3.66 (m, 1H, H^b , $^3J(\text{H,P})$ = 24.4 Hz, $^2J(\text{H,H})$ = 8.8 Hz); 4.32 (m, 1H, H^c , $^2J(\text{H,P})$ = 29.8 Hz); 4.86 (s, 5H, C_5H_5); 7.10 (m, 5H, Ph); $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2): δ = 47.84 (d, CH_2 , $^2J(\text{C,P})$ = 7.3 Hz); 61.62 (d, CH, $^1J(\text{C,P})$ = 3.7 Hz); 83.22 (s, C_5H_5); 198.48 (d, W–CO <i>cis</i> , $^2J(\text{C,P})$ = 8.5 Hz); 201.24 (d, W–CO <i>trans</i> , $^2J(\text{C,P})$ = 24.4 Hz); 219.14 (d, Fe–CO, $^2J(\text{C,P})$ = 13.4 Hz); ^{31}P -NMR (C_6D_6): δ = –6.9 ($^1J(^{31}\text{P},^{183}\text{W})$ = 224.6 Hz); Massenspektrum (EI): m/z 608 (M^+ , 12%), 438 (100); (CI, C_4H_{10}): m/z 609 ($M^+ + 1$, 100%); IR (Decalin): $\nu(\text{CO})$ = 2060 (w), 2055 (w), 1980 (s), 1970 (sh), 1940 (vs), 1930 (vs) cm^{-1}
6: ^1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 4.77 (d, 5H, C_5H_5 , $^3J(\text{H,P})$ = 1.2 Hz); 6.91 (ABX, 1H, Vinyl, $^3J(\text{H,H})$ = 16.8 Hz); 7.12 (ABX, 1H, Vinyl); ^{31}P -NMR (CDCl_3): δ = –17.3 ($^1J(^{31}\text{P},^{183}\text{W})$ = 208 Hz); IR (Decalin): $\nu(\text{CO})$ = 2060 (w), 2020 (m), 1985 (m), 1938 (vs), 1925 (vs) cm^{-1}
7: Fp = 148°C (Zers.) (Hexan, Cyclohexan 90:10); ^1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 3.39 (m, 1H, H^a , $^3J(\text{H,H})$ = 12.2 Hz, $^2J(\text{H,P})$ = 7.6 Hz); 4.59 (s, 5H, C_5H_5); 5.10 (m, 1H, H^b , $^2J(\text{H,P})$ = 27 Hz); ^{13}C -NMR (CD_2Cl_2): δ = 58.59 (d, CHPh, $^2J(\text{C,P})$ = 3.7 Hz); 69.41 (d, CHP, $^1J(\text{C,P})$ = 4.9 Hz); 84.79 (s, C_5H_5); 198.51 (d, W–CO <i>cis</i> , $^2J(\text{C,P})$ = 7.3 Hz); 201.15 (d, W–CO <i>trans</i> , $^2J(\text{C,P})$ = 25.6 Hz); 219.75 (d, Fe–CO, $^2J(\text{C,P})$ = 13.4 Hz); ^{31}P -NMR (CDCl_3): δ = –20.5 ($^1J(^{31}\text{P},^{183}\text{W})$ = 227 Hz); Massenspektrum (EI, 70 eV, ^{184}W): m/z 684 (M^+ , 4.7%), 656 (M–CO, 40), 516 (M–6CO, 99), 514 (100); IR (Decalin): $\nu(\text{CO})$ = 2063 (w), 1982 (m), 1945 (vs), 1937 (vs), 1930 (s) cm^{-1}
8: ^1H -NMR (CD_2Cl_2): δ = 3.45 (m, 1H, H^a , $^3J(\text{H,H})$ = 12.4 Hz, $^2J(\text{H,P})$ = 10.2 Hz); 4.16 (s, 5H, C_5H_5); 5.86 (m, 1H, H^b , $^2J(\text{H,P})$ = 0 Hz); ^{31}P -NMR (CDCl_3): δ = –37.38 ($^1J(^{31}\text{P},^{183}\text{W})$ = 231.9 Hz); IR (Decalin): $\nu(\text{CO})$ = 2065 (w), 1985 (m), 1940 (vs), 1935 (sh) cm^{-1}