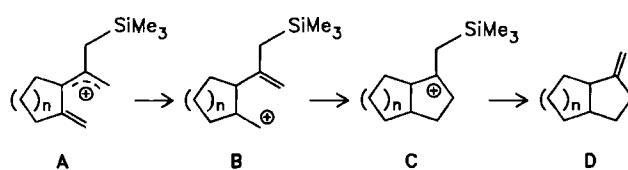


**Intramolekulare Addition von  
2-(trimethylsilyl)methyl-substituierten Allylkationen  
an Doppelbindungen – Synthese von  
Bicyclo[3.3.0]octan-Derivaten\*\***

Von Junes Ipaktschi\* und Gerald Lauterbach

Professor Heinz A. Staab zum 60. Geburtstag gewidmet

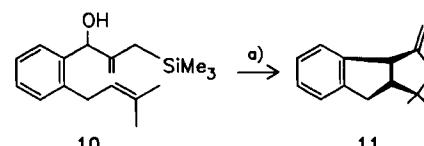
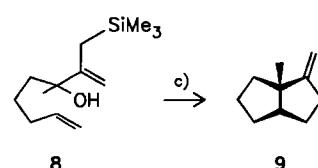
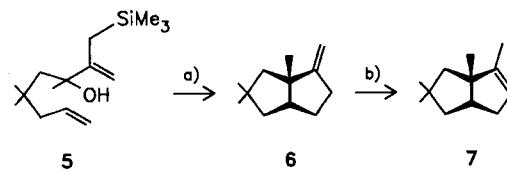
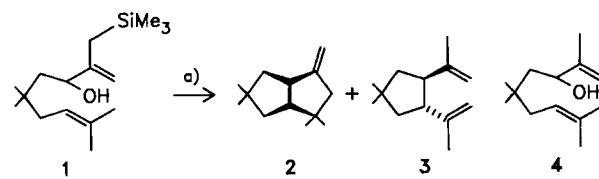
An der Entwicklung von Methoden zur Darstellung cyclopentanoider Verbindungen wird noch immer intensiv gearbeitet<sup>[1]</sup>. Ein wichtiger Zugang zu carbocyclischen Fünfringsystemen besteht in der Verknüpfung einer C<sub>3</sub>-Einheit, wie z. B. von Trimethylenmethan-Derivaten<sup>[2]</sup>, mit einem elektronenarmen Olefin. Die C<sub>3</sub>-Bausteine lassen sich in einer mit Ni<sup>0+</sup>- oder Pd<sup>0</sup>-Komplexen katalysierten Reaktion aus Methylencyclopropanen<sup>[2a]</sup> bzw. 2-[(Trimethylsilyl)methyl]allylacetaten<sup>[2b]</sup> oder durch Pyrolyse von Pyrazolin-Derivaten<sup>[2c]</sup> herstellen. Diese Reaktionen lassen sich auch intramolekular unter Bildung von Bicyclo[3.3.0]octan- und Bicyclo[4.3.0]nonan-Derivaten durchführen<sup>[2b, 2c]</sup>. 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<sup>[3]</sup>, und ein mehrstufiger Mechanismus (Schema 1) erfordert einen Cyclisierungsschritt (B → C), der nach den Baldwin-Regeln<sup>[4]</sup> ungünstig ist. Insofern ist es nicht überraschend, daß es kaum Beispiele für eine Reaktion dieser Art gibt<sup>[5]</sup>.



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 TiCl<sub>4</sub>/N-Methylanilin (1 : 1) in Dichlormethan bei -15°C auf 1<sup>[6]</sup> 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<sup>[7]</sup> 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<sup>[6]</sup>. 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<sup>[6]</sup>, in dem die beiden geminalen Methylgruppen fehlen, lieferte in einer erwartungsgemäß wesentlich unspezifischeren Reak-



Schema 2. a) TiCl<sub>4</sub>/N-Methylanilin (1 : 1), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -15°C, 1 h [10]; b) TosOH (kat.), CHCl<sub>3</sub>, 50°C, 5 min; c) TiCl<sub>4</sub>/N-Methylanilin (2 : 1), CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -20°C, 1 h [10].

tion mit 15% Ausbeute 9. Auf gleiche Weise ließ sich 11 in 45% Ausbeute aus 10<sup>[6]</sup> herstellen.

Tabelle 1. NMR-Daten ( $\delta$ -Werte, CDCl<sub>3</sub>) der Produkte 2, 3, 6, 7, 9 und 11.

	<sup>1</sup> H-NMR	<sup>13</sup> C-NMR
2	(500 MHz) 4.73, 4.68 (br. s, 2 H), 3.02 (q, 1 H), 2.33 (d, 1 H), 2.20 (q, 1 H), 1.78–1.86 (m, 2 H), 1.12–1.22 (m, 2 H), 1.03 (s, 3 H), 0.92 (s, 3 H), 0.87 (br. s, 6 H), 0.77–0.82 (m, 1 H)	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, 4 H), 2.58 (dd, 2 H), 1.68 (s, 6 H), 1.08 (s, 6 H), 0.80–1.80 (m, 4 H)	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, 2 H), 2.2–2.6 (m, 2 H), 0.8–1.8 (m, 16 H)	4.7 (m, 2 H), 2.3–0.8 (m, 14 H)
7	(400 MHz) 5.01 (m, 1 H, 3-H), 2.45 (m, 1 H, J=16, 8.0 und 2.2 Hz, exo-4-H), 2.35 (ddd, 1 H, J=10.0, 8.0 und 7.6 Hz, 5-H), 1.88 (d, 1 H, J=16 Hz, endo-4-H), 1.70 (ddd, 1 H, J=12.3, 7.6 und 1.7 Hz, 6-H), 1.61 (dd, 3 H, J=2.2 und 1.0 Hz), 1.50 (d, 1 H, J=12.9 Hz, 8-H), 1.28 (dd, 1 H, J=12.9 und 1.7 Hz, 8-H), 1.16 (dd, 1 H, J=12.3 und 10.0 Hz, 6-H), 1.11 (s, 3 H), 1.01 (s, 3 H), 0.98 (s, 3 H)	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, 2 H), 2.3–0.8 (m, 14 H)	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)
11	(400 MHz) 7.15, 7.29 (m, 4 H, aromat.), 5.07, 4.91 (br. s, 2 H, =CH <sub>2</sub> ), 4.07 (d, 1 H, J=8.0 Hz, 1-H), 2.90 (2 H, AB-Teil von ABX mit J <sub>AB</sub> =16.6 Hz, J <sub>AX</sub> =9.4 Hz, J <sub>BX</sub> =7.5 Hz, 6-H), 2.68 (ddd, 1 H, J=9.4, 8.0 und 7.5 Hz, 5-H), 2.28, 2.10 (2 d, J=15.2 Hz, 2 H, 3-H), 1.05 (s, 3 H), 0.96 (s, 3 H)	0044-8249/86/0404-0346 \$ 02.50/0

[\*] 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 „ $\beta$ -Effekt“<sup>[8]</sup> des Siliciums und durch zwei geminale Methylgruppen in  $\beta$ -Stellung wesentlich erleichtert wird. Damit kann die Reaktion als eine Ergänzung zu der Pd-assistierten Cycloaddition von 2-[*(Trimethylsilyl)methylallylacetaten* 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<sub>4</sub>: 7550-45-0 / PhNHMe: 100-61-8 / CH<sub>2</sub>=CBrCH<sub>2</sub>SiMe<sub>3</sub>: 81790-10-5 / Me<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>CHO: 13820-23-0 / CH<sub>2</sub>=CHCH<sub>2</sub>CMe<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Ac: 17123-68-1 / CH<sub>2</sub>=CH(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>Ac: 21889-88-3 / *o*-(Me<sub>2</sub>C=CHCH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>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. Lu, 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**. <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 152.0$  (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.

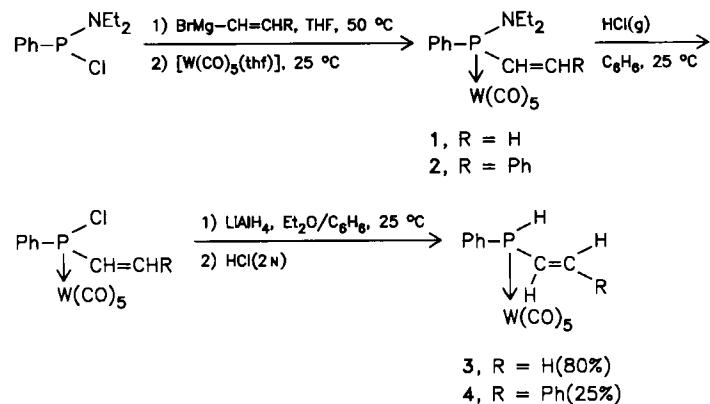
### $\eta^3$ -1-Phosphaallyleisen-Komplexe mit zusätzlicher W(CO)<sub>5</sub>-Koordination am Phosphor – der 1-Phosphaallylligand als 5e-Donor

Von François Mercier, Jean Fischer und François Mathey\*

Heterosubstituierte  $\eta^3$ -Allylübergangsmetall-Komplexe werden seit einiger Zeit intensiv bearbeitet. Eine vor zehn Jahren als  $\eta^3$ -1-Silaallyleisen-Komplex synthetisierte Verbindung<sup>[1]</sup> erwies sich später als Olefinkomplex<sup>[2]</sup>. Kürzlich gelang allerdings die Darstellung von stabilen  $\eta^3$ -1-Azaallylmolybdän<sup>[3]</sup> sowie  $\eta^3$ -1,3-Diphosphaallylcobalt-Komplexen<sup>[4]</sup>. Wir berichten nun über einen 1-Phosphaallylliganden, der als 5e-Donor  $\eta^1$ - und  $\eta^3$ -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 Cristallochimie, Institut le Bel,  
Université Louis Pasteur  
F-67070 Strasbourg (Frankreich)

Nachdem wir demonstriert hatten, daß die Selbstkondensation von sekundären Vinylphosphanen durch W(CO)<sub>5</sub>-Komplexbildung am Phosphor verhindert werden kann<sup>[5]</sup>, stellten wir die beiden sekundären Vinylphosphan-Komplexe **3** und **4** her (LiAlH<sub>4</sub> 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  $[\text{CpFe}(\text{CO})_2]_2$  ( $\text{Cp}$  = Cyclopentadienyl) in siedendem Xylo lieferte neben anderen Produkten den  $\eta^1,\eta^3$ -1-Phosphaallyl-Komplex **5**, der NMR-, IR- und massenspektroskopisch charakterisiert wurde (Tabelle 1).

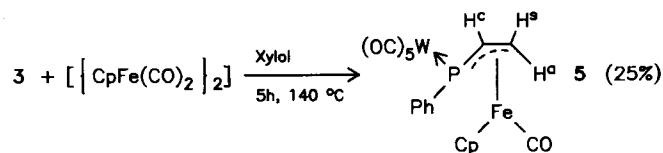


Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten von 3-8.

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