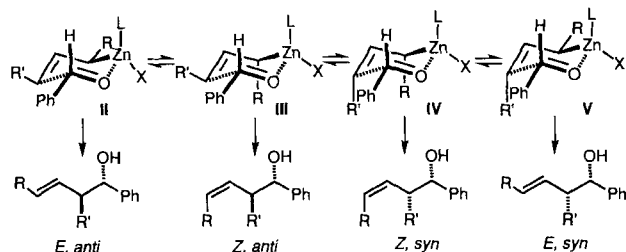


In Schema 2 sind vier Übergangszustände **II**–**V** der Addition dargestellt. Von diesen scheinen **II** und **V** aufgrund abstoßender *gauche*-Wechselwirkungen zwischen dem äquatorialen Substituenten R und den Liganden L sowie dem Gegenion  $X^-$  am  $Zn^{2+}$ -Ion ungünstig zu sein<sup>[14]</sup>. Unter den Übergangszuständen



Schema 2. Übergangszustände der Addition eines Allylzinkkomplexes an Benzaldehyd und die jeweiligen Produkte.

mit axial angeordnetem Rest R ist **III** erheblich gegenüber **IV** begünstigt, da bei diesem eine 1,3-diaxiale Wechselwirkung zwischen R und R' auftritt<sup>[16]</sup>. Daher verläuft die Addition selektiv über **III** und liefert (*Z*)-*anti*-Produkte. Die Begünstigung des Phenylrests in der Rolle von R' statt in der von R könnte auf eine Resonanzstabilisierung zurückzuführen sein und die Bevorzugung der Methyl- gegenüber der Isopropylgruppe als R' auf die schwächere sterische Wechselwirkung mit dem Carbonyl-Kohlenstoffatom.

Die Vorteile der vorgestellten palladiumkatalysierten Allylierung bestehen in der ausgezeichneten Stereoselektivität – *syn*-Addition unter Inversion des allylischen stereogenen Zentrums im Falle der 2-Cyclohexenylverbindungen und (*Z*)-*anti*-Addition im Falle der acyclischen 1,3-disubstituierten Allylverbindungen –, in der Anwendbarkeit auf zahlreiche Allylverbindungen<sup>[17]</sup>, die leicht aus Allylalkoholen oder  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden zugänglich sind, sowie in der Einfachheit der Reaktionsführung.

Eingegangen am 10. Oktober 1994 [Z 7389]

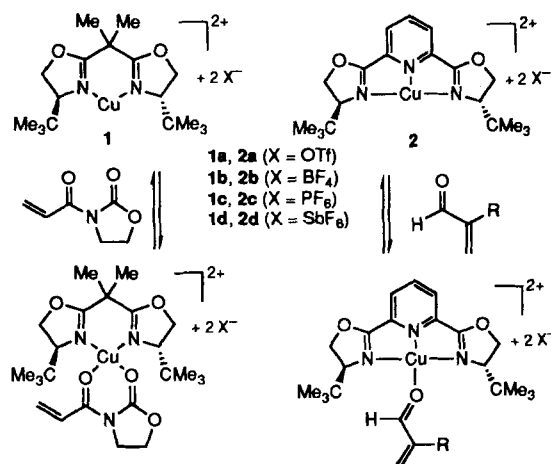
**Stichworte:** Allylierungen ·  $\pi$ -Allylpalladiumverbindungen · Umpolungen · Zinkverbindungen

- [9] H. Kurosawa, A. Urabe, K. Miki, N. Kasai, *Organometallics* **1986**, 5, 2002–2008.
- [10] Zur (*Z*)-*anti*-selektiven Addition von Allylboranen und -stannanen siehe W. R. Roush in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg: B. M. Trost, I. Fleming, C. H. Heathcock), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1.
- [11] A. Yanagisawa, K. Yasue, H. Yamamoto, *Synlett* **1993**, 686–688.
- [12] D. A. Evans, G. C. Andrews, B. Buckwalter, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 5560–5561.
- [13] T. Bando, H. Harayama, Y. Fukazawa, M. Shiro, K. Fugami, S. Tanaka, Y. Tamaru, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 1465–1474.
- [14] 1,3-Dimethylallylzinkbromid [15] reagierte mit Benzaldehyd ( $-19^\circ\text{C}$ , 2 h, THF) unter Bildung von **2d** als Stereoisomerengemisch (62:21:17) mit (*Z*)-*anti*-**2d** als Hauptprodukt. Der deutliche Unterschied hinsichtlich der Stereoselektivität (vgl. Tabelle 1, Nr. 5, 6) kann teilweise auf das andere Gegenion  $X^-$  ( $\text{PhCOO}^-$ ,  $\text{PhO}^-$ ,  $\text{EtO}^-$  oder  $\text{Et}^-$  statt  $\text{Br}^-$ ) zurückgeführt werden. Weitere Untersuchungen zum Mechanismus werden derzeit durchgeführt.
- [15] M. Bellasoued, Y. Frangin, M. Gaudemar, *Synthesis* **1977**, 205–208.
- [16] R. W. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 1147–1157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 1124–1134.
- [17] Die Allylierung gelingt unter ähnlichen Bedingungen auch mit Allylsulfiden (Y. Tamaru, A. Tanaka, unveröffentlichte Ergebnisse). Zur Allylierung mit Allylsulfonen siehe J. Clayden, M. Julia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 1095–1096.

## **$C_2$ -Symmetrische, kationische Kupfer(II)-Komplexe als chirale Lewis-Säuren – Einfluß des Gegenions bei enantioselektiven Diels-Alder-Reaktionen\*\***

David A. Evans\*, Jerry A. Murry, Peter von Matt, Roger D. Norcross und Scott J. Miller

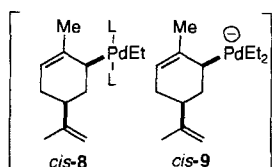
Chirale Bis(oxazolin)kupfer(II)-Komplexe **1** (Oxazolin = Dihydrooxazolin) sind gute Katalysatoren für asymmetrische Gruppentransferreaktionen wie Cyclopropanierungen<sup>[1,2]</sup> und Aziridinierungen<sup>[3,4]</sup>. Darüber hinaus ist das  $C_2$ -symmetrische Bis(oxazolin)kupfer(II)-trifluormethansulfonat **1a** (OTf = Trifluormethansulfonat = Triflat) eine sehr effektive, chirale Lewis-Säure in der Diels-Alder-Reaktion mit zweifach koordinie-



[\*] Prof. D. A. Evans, J. A. Murry, P. von Matt, R. D. Norcross, S. J. Miller  
Department of Chemistry, Harvard University  
Cambridge, MA 02138 (USA)  
Telefax: Int + 617/495-1460

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (NSF) und den National Institutes of Health (NIH) unterstützt. Wir danken für Stipendien an J. A. M. (NIH), P. v. M. (Schweizerischer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und Ciba-Geigy-Jubiläumstiftung), R. D. N. (NATO) und S. J. M. (NSF). Den NIH (BRS Shared Instrument Grant Program 1 S10 RR01748-01A1) danken wir für die NMR-Einrichtungen.

- [1] K. Yasui, Y. Goto, T. Yajima, Y. Taniseki, K. Fugami, A. Tanaka, Y. Tamaru, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 7619–7622.
- [2] M. Kato, M. Kageyama, R. Tanaka, K. Kuwahara, A. Yoshikoshi, *J. Org. Chem.* **1975**, 40, 1932–1941.
- [3] Über die Synthesen von *trans*- und *cis*-Carveol (Reinheit 100 bzw. 98%) werden wir an anderer Stelle berichten.
- [4] E. Breitmaier, *Structure Elucidation by NMR in Organic Chemistry*, Wiley, New York, **1993**.
- [5] Y. Tamaru, M. Hojo, S. Kawamura, S. Sawada, Z. Yoshida, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 4062–4072.
- [6] Über Versuche zur stereoselektiven Bildung von  $C_{sp^2}$ -Zn-Bindungen siehe R. Duddu, M. Eckhardt, M. Furlong, H. P. Knoess, S. Berger, P. Knochel, *Tetrahedron* **1994**, 50, 2415–2432; T. N. Majid, M. C. P. Yeh, P. Knochel, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 5069–5072.
- [7] F. K. Sheffy, J. P. Godschalx, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4833–4840, zit. Lit.
- [8] Die allylierende Spezies könnte auch eine  $\sigma$ -Allylpalladium(II)-Zwischenstufe wie *cis*-**8** und *cis*-**9** sein. Doch ist *cis*-**8**, wenn überhaupt, nur schwach nucleophil, wie das Reaktionsverhalten ähnlicher Komplexe vermuten läßt [9], und *cis*-**9** ist nicht zur Bildung eines cyclischen Übergangszustandes wie **1** fähig, da das Palladiumatom negativ geladen ist.



renden *N*-Acylimiden als Dienophilen<sup>[5]</sup>. Als allgemeiner anwendbare Lewis-saure, chirale Cu<sup>II</sup>-Komplexe haben wir die in Schema 1 gezeigten Kupfer(II)-Komplexe mit dreizähligen Bis(oxazolin)pyridin-Liganden, [Cu<sup>II</sup>(pybox)X<sub>2</sub>] **2**<sup>[6]</sup>, hergestellt und untersucht. Dabei stellten wir fest, daß die Gegenionen einen erheblichen Einfluß auf die Reaktivität der Lewis-Säure haben. Hier beschreiben wir die Anwendungsbreite dieser Katalysatoren in enantioselektiven Diels-Alder-Reaktionen mit ungesättigten Aldehyden und Imiden als Dienophilen.

Wir begannen unsere Untersuchungen mit [Cu<sup>II</sup>(pybox)]-Komplexen, von denen wir annahmen, daß sie mit einfach koordinierenden Dienophilen, z. B.  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden, Komplexe bilden, in denen das Kupferatom bevorzugt quadratisch-planar koordiniert vorliegt. In der Tat zeigte sich, daß [Cu<sup>II</sup>(pybox)X<sub>2</sub>] **2** geeignete chirale Lewis-Säuren in der Cycloaddition mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden als Dienophilen sind. So lieferte die mit [Cu(pybox)(OTf)<sub>2</sub>] **2a** (5 Mol-%) katalysierte Reaktion von Methacrolein mit Cyclopentadien (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -20 °C) zum gewünschten Cycloaddukt mit hohem *exo:endo*-Verhältnis (96:4) und guter Enantioselektivität (*exo*-Addukt 85% *ee*)<sup>[7]</sup>. Allerdings war für einen vollständigen Umsatz eine lange Reaktionszeit (120 h) notwendig.

Um zu Katalysatoren mit höherer Reaktivität zu gelangen, wurden die Komplexe **2b–d** synthetisiert<sup>[6]</sup> und untersucht. Dabei wurde ein signifikanter Einfluß des Gegenions bei den Diels-Alder-Reaktionen festgestellt (Abb. 1). So war bei der Cycloaddition von Methacrolein mit Cyclopentadien, die mit **2a** (X = OTf) eine Reaktionszeit von 120 h benötigte, mit **2d** (X = SbF<sub>6</sub>) ein vollständiger Umsatz bereits nach 8 h erreicht. Daraus folgt, daß das Gegenion die Effizienz des Katalysators erheblich beeinflusst und daß sich die „nichtkoordinierenden“ Gegenionen SbF<sub>6</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup> und BF<sub>4</sub><sup>-</sup> hinsichtlich ihrer Wechselwirkung mit dem Lewis-sauren Cu<sup>II</sup>-Atom stark unterscheiden<sup>[8]</sup>.

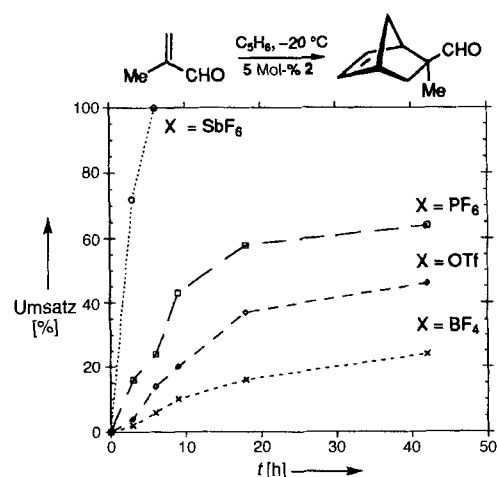


Abb. 1. Auftragung des Umsatzes [%] gegen die Reaktionszeit [h] für die durch **2** katalysierte Diels-Alder-Reaktion von Methacrolein mit Cyclopentadien bei -20 °C.

Nach diesen Ergebnissen ist unter den untersuchten Komplexen [Cu(pybox)(SbF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>] **2d** der effektivste Katalysator. Die Ergebnisse der Diels-Alder-Reaktionen von Cyclopentadien mit  $\alpha$ -substituierten  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Aldehyden unter optimierten Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Der *tert*-Butylrest des pybox-Liganden in **2** wurde ursprünglich analog zu dem in Bis(oxazolin)-Liganden wie in **1a** gewählt. Die Enantioselektivitäten der Diels-Alder-Reaktionen in Gegenwart von **2** sind dabei ähnlich hoch wie die mit anderen Katalysato-

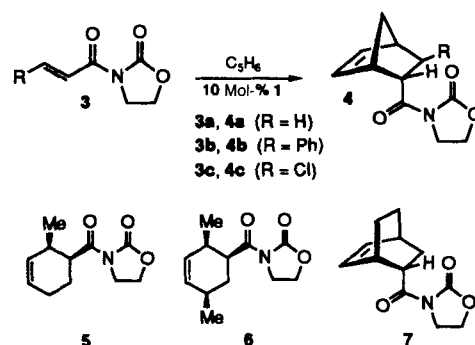
Tabelle 1. Enantioselektive, durch **2a** und **2d** katalysierte Diels-Alder-Reaktionen von  $\alpha$ -substituierten Acroleinen mit Cyclopentadien[a].

R	Katalysator	T [°C]	t [h]	<i>exo:endo</i>	<i>ee</i> [%] [b]
H	<b>2d</b>	-20	18	6:94	85
Br	<b>2a</b>	-40	60	97:3	87
Br	<b>2d</b>	-78	12	98:2	96
Me	<b>2a</b>	-20	120	96:4	85
Me	<b>2d</b>	-40	8	97:3	92

[a] Die Reaktionen wurden in 4 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit 2.0 mmol Dienophil, 2.4 mmol Cyclopentadien und 5 Mol-% Katalysator durchgeführt. Zur Bestimmung der *exo:endo*-Verhältnisse und der Enantiomerenüberschüsse siehe Lit. [10]. [b] Enantiomerenüberschuß des *exo*-Addukts.

ren<sup>[9]</sup>. Kürzlich fanden wir, daß auch Komplexe mit (*S*)-benzyl-substituiertem pybox-Ligand, der aus (*S*)-Phenylalanin hergestellt werden kann, die Diels-Alder-Reaktion mit ausgezeichneten Enantioselektivitäten katalysieren. So entstand bei der Umsetzung von  $\alpha$ -Bromacrolein mit Cyclopentadien in Gegenwart des benzylsubstituierten pybox-Liganden das Cycloaddukt mit 95% *ee*. Dieser leicht zugängliche Ligand ist daher eine interessante Alternative zu dem teureren und schwieriger aus *tert*-Butylglycin herzustellenden Liganden in **2**.

Wegen der bei [Cu(pybox)X<sub>2</sub>] **2** festgestellten Korrelation zwischen der Reaktivität des Katalysators und der Koordinationsfähigkeit des Gegenions untersuchten wir die Bis(oxazolin)-kupfer(II)-katalysierten Diels-Alder-Reaktionen von Acrylimiden **3** erneut. Das Bis(oxazolin)kupfer-triflat **1a** war ursprünglich mit der Absicht ausgewählt worden, daß das Imid-Dienophil nacheinander beide elektronegativen Triflat-Liganden vom Metallatom verdrängt und so das zweizählige Dienophil die Lewis-Säure chelatisieren kann<sup>[5]</sup>. Wird diese Chelatisierung des Metallatoms vom Triflat-Gegenion unterdrückt, liegt ein Komplex mit einer anderen Koordinationsgeometrie vor, der eine vermutlich schlechtere Enantioselektivität aufweist. Daher wurden die Komplexe **1b–d** hergestellt und als Katalysatoren in der Diels-Alder-Reaktion des Acrylimids **3a** (R = H) mit Cy-



clopentadien untersucht (Tabelle 2). Wie die Komplexe mit dem dreizähligen Liganden wiesen dabei auch die Katalysatoren **1a–d** deutlich unterschiedliche Aktivitäten auf. Wieder war der Komplex mit SbF<sub>6</sub><sup>-</sup> als Gegenion der effektivste Katalysator. So war die Geschwindigkeit der Diels-Alder-Reaktion von **3a** mit Cyclopentadien katalysiert durch **1d** (X = SbF<sub>6</sub>) annähernd 20mal höher (-78 °C, 99% *ee*) als die der gleichen Reaktion mit dem weniger effizienten Triflat **1a**. Daraufhin wurde der Bis-

Tabelle 2. Enantioselektive, durch **1a** (X = OTf) oder **1d** (X = SbF<sub>6</sub>) katalysierte Diels-Alder-Reaktionen der Imid-Dienophile **3a–c** mit Dien[e].

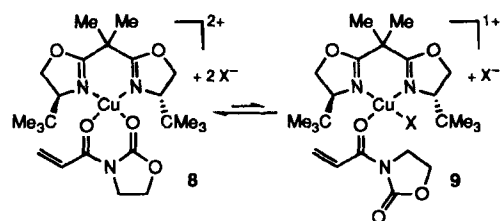
Dieno- phil	R	Dien	Kata- lysat or	<i>t</i> [h]	Ausb. [%] [b]	<i>endo:exo</i> [c]	<i>endo ee</i> [%] [d]	Pro- dukt
<b>3b</b>	Ph		<b>1a</b>	24	85	90:10	99	<b>4b</b>
			<b>1d</b>	24	96	91:9	96	<b>4b</b>
<b>3c</b>	Cl		<b>1a</b>	24	<10	93:7	53	<b>4c</b>
			<b>1d</b> [e]	24	96	86:14	95	<b>4c</b>
<b>3a</b>	H		<b>1a</b>	12	72	75:25 [f]	86	<b>5</b>
			<b>1d</b>	12	70	91:9 [f]	94	<b>5</b>
<b>3a</b>	H		<b>1a</b>	36	66	78:22	84	<b>6</b>
			<b>1d</b>	12	59	77:23	93	<b>6</b>
<b>3a</b>	H		<b>1a</b>	48	90	98:2	82	<b>7</b>
			<b>1d</b>	5	90	95:5	93	<b>7</b>

[a] Alle Reaktionen wurden in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.3 M) bei 25 °C mit 10 Mol-% Katalysator durchgeführt. [b] Ausbeute an isoliertem Produkt. [c] Bestimmt durch <sup>1</sup>H-NMR und/oder GC bzw. HPLC. [d] Enantiomerenüberschuß des *endo*-Addukts; bestimmt durch HPLC oder GC mit chiralen Säulen. [e] Siehe Experimentelles. [f] Verhältnis von **5** zu allen anderen Isomeren.

(oxazolin)kupfer(II)-Komplex **1d** in Diels-Alder-Reaktionen von mehreren cyclischen und acyclischen Dienen getestet, um seine Anwendungsbreite zu klären.

Es fällt auf, daß die Diels-Alder-Reaktion der in Tabelle 2 aufgeführten Diene durch den reaktiveren Katalysator **1d** signifikant verbessert werden konnte. Die Cycloaddition der weniger reaktiven  $\beta$ -substituierten Dienophile **3b** (R = Ph) und **3c** (R = Cl) – eines potentiell nützlichen Acetylen-Äquivalents – mit Cyclopentadien bei Raumtemperatur lieferten die Cycloaddukte **4b** bzw. **4c** mit exzellenten Selektivitäten (95–96 % *ee*). Der Komplex **1d** ist auch ein ausgezeichnete Katalysator für weniger reaktive Diene: Die beiden acyclischen Diene 1,3-Pentadien und 2,4-Hexadien sowie Cyclohexadien reagieren in Gegenwart von **1d** bei Raumtemperatur mit dem Imid **3a** zu den entsprechenden Cycloaddukten **5**, **6** bzw. **7** in guten Ausbeuten und mit Enantioselektivitäten von 93–94 %.

In allen Beispielen wies **1d** eine höhere asymmetrische Induktion auf als der Triflat-Komplex **1a**. Die Richtung der asymmetrischen Induktion kann ausgezeichnet mit einem Katalysator-Dienophil-Komplex **8**<sup>[5]</sup> mit quadratisch-planarer Koordina-



tionsphäre des Kupferatoms erklärt werden, wobei das chelatisierende Dienophil in der *s-cis*-Konformation vorliegt. Die niedrigeren Enantioselektivitäten mit **1a** könnten auf einen konkurrierenden, weniger stark organisierten Komplex wie **9** zurückzuführen sein, in dem das Dienophil nur einfach an das Metallatom gebunden ist.

Wir konnten somit eine gute Basis für die Konstruktion maßgeschneiderter chiraler Lewis-Säuren schaffen, die auf der Koordination kationischer Cu<sup>II</sup>-Komplexe beruht. Diese sind dabei hinreichend Lewis-acide, um synthetisch nützliche Diels-Alder-Reaktionen effizient zu katalysieren. Darüber hinaus konnten wir erstmals die Bedeutung des Gegenions bei der Verwendung von kationischen Metall-Komplexen als Lewis-Säuren dokumentieren. Weitere Untersuchungen zum Anwendungsbereich der vorgestellten Komplexe als chirale Lewis-Säuren werden derzeit durchgeführt.

### Experimentelles

Durch **2d** katalysierte Diels-Alder-Reaktion von Methacrolein mit Cyclopentadien: In einem trockenen Kolben wurden in Inertgasatmosphäre CuBr<sub>2</sub> (22 mg, 0.10 mmol), AgSbF<sub>6</sub> (69 mg, 0.20 mmol) und 2,6-Bis(4-*tert*-butyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)pyridin (33 mg, 0.10 mmol) gegeben. Der Kolben wurde mit einem Septum verschlossen und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 mL) zugespritzt. Diese heterogene Mischung wurde 6 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend durch Watte filtriert. Das klare, blaugrüne Filtrat wurde auf –40 °C gekühlt und mit Cyclopentadien (158 mg, 2.4 mmol, 164  $\mu$ L) und Methacrolein (140 mg, 2.0 mmol, 166  $\mu$ L) versetzt. Die Reaktion wurde kontrolliert, indem jeweils ein 100  $\mu$ L-Aliquot durch Kieselgel filtriert (2 mL Et<sub>2</sub>O als Eluent), das Lösungsmittel des Eluats im Vakuum entfernt und in CDCl<sub>3</sub> aufgenommene Rückstand <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch analysiert wurde. Bei  $\geq 95\%$  Umsatz wurde das Reaktionsgemisch über eine kurze Kieselgelsäule (Et<sub>2</sub>O) gereinigt und das Eluat eingeengt, worauf (1*R*,2*S*,4*R*)-2-Methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-carboxaldehyd als farbloses Öl erhalten wurde. – *R*<sub>f</sub> = 0.50 (Hexan/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 2/3); [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = +21.4 (*c* = 2.3 in EtOH); IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 2973, 2870, 2705, 1720, 1448, 1333, 1119 cm<sup>–1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 9.69 (s, 1 H, CHO), 6.29 (dd, *J* = 5.6, 3.0 Hz, 1 H, 6-H), 6.11 (dd, *J* = 5.6, 3.0 Hz, 1 H, 5-H), 2.89 (br. s, 1 H, 1-H), 2.82 (br. s, 1 H, 4-H), 2.25 (dd, *J* = 11.9, 3.8 Hz, 1 H, 3-H<sub>X</sub>H<sub>Y</sub>), 1.39 (m, 2 H, 7-H<sub>2</sub>), 1.01 (s, 3 H, Me), 0.76 (d, *J* = 11.9 Hz, 1 H, 3-H<sub>X</sub>H<sub>Y</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 205.8, 139.5, 133.1, 53.9, 48.5, 47.6, 43.2, 34.6, 20.0; HR-MS (EI): ber. für C<sub>9</sub>H<sub>12</sub>O 136.0893, gef. 136.0888. Das *exo:endo*-Verhältnis wurde durch GC-Analyse bestimmt (DB-1701, 110 °C, 5 psi, *t*<sub>r</sub>(*exo*) = 5.40, *t*<sub>r</sub>(*endo*) = 6.01 min). Der Enantiomerenüberschuß des *exo*-Addukts wurde nach Acetalisierung gaschromatographisch ermittelt: Das Cycloadditionsprodukt (14 mg, 0.10 mmol) wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (0.5 mL) gelöst und mit (–)-(2*R*,4*R*)-Pentandiol (20 mg, 0.20 mmol) und einigen Kristallen *p*-TsOH versetzt. Nach 6 h Rühren bei Raumtemperatur war die Reaktion beendet (DC). Das Produktgemisch wurde durch wenig Kieselgel (Et<sub>2</sub>O) filtriert und durch Kapillar-GC analysiert (s.u.). Um eine kinetische Trennung bei der Acetalbildung auszuschließen, wurde die Reaktion mit (+)-(2*S*,4*S*)-Pentandiol wiederholt, wobei der gleiche Enantiomerenüberschuß (GC;  $\pm 2\%$ ) bestimmt wurde. Durch Flash-Chromatographie wurde (4*R*,6*R*,1'*R*,2'*S*,4'*R*)-4,6-Dimethyl-2-(2-methylbicyclo[2.2.1]hept-5-en-2-yl)-1,3-dioxan (*R*<sub>f</sub> = 0.42, EtOAc/Hexan 1/4) rein erhalten. – IR (Film):  $\tilde{\nu}$  = 3058, 2969, 1449, 1375, 1334, 1240, 1136, 1058, 1004 cm<sup>–1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.13–6.07 (m, 2 H, 5'-H, 6'-H), 4.69 (s, 1 H, 1-H), 4.32–4.28 (m, 1 H, 4-H), 3.91–3.84 (m, 1 H, 6-H), 2.73 (br. s, 1 H, 1'-H), 2.65 (br. s, 1 H, 4'-H), 1.76–1.55 (m, 3 H, 7-CH<sub>2</sub>, 3'-H<sub>X</sub>H<sub>Y</sub>), 1.36 (d, *J* = 7.0 Hz, 3 H, 4-CH<sub>3</sub>), 1.28–1.33 (m, 2 H, 5-CH<sub>2</sub>), 1.20 (d, *J* = 6.2 Hz, 3 H, 6-CH<sub>3</sub>), 0.86 (s, 3 H, 2'-CH<sub>3</sub>), 0.74 (dd, *J* = 2.7, 12.0 Hz, 1 H, 3'-H<sub>X</sub>H<sub>Y</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 137.2, 135.7, 99.5, 67.9, 67.7, 47.9, 47.4, 45.5, 37.2, 36.9, 21.9, 18.8, 17.3; HR-MS (EI): ber. für C<sub>14</sub>H<sub>24</sub>O<sub>2</sub> 222.1625; gef. 222.1620; GC (DB-1701, 110 °C, 5 psi): *t*<sub>r</sub>(Nebenisomer) = 29.89, *t*<sub>r</sub>(Hauptisomer) = 30.63 min.

Durch **1d** katalysierte Diels-Alder-Reaktion des  $\beta$ -Chlorimids **3c** mit Cyclopentadien: Zunächst wurde eine Lösung von **1d** (X = SbF<sub>6</sub>) durch Mischen von CuCl<sub>2</sub> (766 mg, 5.7 mmol), 2,2-Bis(4-*tert*-butyl-4,5-dihydrooxazol-2-yl)propan (1.89 g, 6.3 mmol) und AgSbF<sub>6</sub> (3.92 g, 11.4 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (57 mL), 8 h Rühren bei Raumtemperatur und Filtrieren durch Celite hergestellt. Eine Lösung von **3c** (10.96 g, 62.4 mmol) in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (60 mL) wurde anschließend über eine Kanüle zum Filtrat getropft, wobei mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 mL) nachgespült wurde. Unmittelbar anschließend wurde Cyclopentadien (49.4 g, 744 mmol, 62 mL) zugespritzt und die resultierende Lösung 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Reaktionsgemisch wurde anschließend direkt auf eine kurze Kieselgelsäule (6  $\times$  6 cm) gegeben und mit 1 L EtOAc/Hexan (1/1) eluiert. Nach Einengen wurde das Reaktionsprodukt analysiert: Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum zeigte vollständigen Umsatz zu **4c** (>98 %) an. Das *exo:endo*-Verhältnis sowie der Enantiomerenüberschuß wurden durch GC-Analyse an einer chiralen Säule bestimmt: *endo:exo*-Verhältnis 87:13 (*endo*-Isomer 96 % *ee*; chiraldex-G-TA-Säule, 150 °C, 20 psi; *t*<sub>r</sub>(*endo*, Hauptenantiomer) = 47.40, *t*<sub>r</sub>(*endo*, Nebenantiomer) = 57.62, *t*<sub>r</sub>(*exo*, Enantiomer 1) = 50.27, *t*<sub>r</sub>(*exo*, Enantiomer 2) = 51.85 min). Die Reinigung durch Flash-Chromatographie (8  $\times$  32 cm Kieselgel, EtOAc/Hexan 3/7) gab 14.45 g (59.8 mmol, 96 %) **4c** als weißen Feststoff. Einmalige Umkristallisation aus EtOAc/Hexan lieferte enantiomerenreines **4c**. – [ $\alpha$ ]<sub>D</sub> = –113 (*c* = 1.10 in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>); IR (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\tilde{\nu}$  = 3000, 1781, 1699, 1480, 1387 cm<sup>–1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 6.23 (dd, 1 H, *J* = 5.6, 3.3 Hz, CH=CH), 5.90 (dd, 1 H, *J* = 5.6, 2.7 Hz, CH=CH), 4.41 (t, 2 H, *J* = 7.8 Hz, OCH<sub>2</sub>), 4.24 (m, 1 H, CH), 4.13 (m, 1 H, CH), 4.05–3.87 (m, 2 H, NCH<sub>2</sub>), 3.39 (br.

d, 1 H,  $J = 1.4$  Hz, Brückenkopf-H), 3.06 (br. s, 1 H, Brückenkopf-H), 2.10 (br. d, 1 H,  $J = 9.1$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 1.72 (dd, 1 H,  $J = 9.0, 1.7$  Hz,  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 172.0, 153.2, 136.2, 134.4, 62.1, 58.8, 54.8, 52.4, 48.1, 46.9, 42.8$ ; HR-MS (EI): ber. für  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_3\text{Cl}$  241.0506; gef. 241.0494.

Eingegangen am 25. November 1994 [Z 7503]

**Stichworte:** Asymmetrische Synthesen · Chelatliganden · Diels-Alder-Reaktionen · Kupferverbindungen · Lewis-Säuren

- [1] a) D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. M. Hinman, M. M. Faul, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 726–728; b) D. A. Evans, K. A. Woerpel, M. J. Scott, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 439–441; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 430–432.
- [2] Für ähnliche Arbeiten siehe a) R. E. Lowenthal, S. Masamune, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 6005–6008; b) D. Müller, G. Umbricht, B. Weber, A. Pfaltz, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 232–240.
- [3] D. A. Evans, M. M. Faul, M. T. Bilodeau, B. A. Anderson, D. M. Barnes, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5328–5329.
- [4] Ein weiterer chiraler  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Komplex, der ebenfalls ein effizienter enantioselektiver Katalysator für Aziridinierungen ist, wurde beschrieben: Z. Li, K. R. Conser, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 5326–5327.
- [5] D. A. Evans, S. J. Miller, T. Lectka, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6460–6461.
- [6] Zu  $[\text{Rh}(\text{pybox})]$ - und  $[\text{Ru}(\text{pybox})]$ -Komplexen als Katalysatoren in der Hydrosilylierung von Ketonen und der Cyclopropanierung von Olefinen siehe a) H. Nishiyama, Y. Itoh, H. Matsumoto, S. Park, K. Itoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2223–2224, zit. Lit.; b) H. Nishiyama, M. Kondo, T. Nakamura, K. Itoh, *Organometallics* **1991**, *10*, 500–508; die Synthese von pybox ist mit allen experimentellen Einzelheiten in dieser Arbeit beschrieben.
- [7] Die absolute Konfiguration von allen in dieser Arbeit erwähnten Verbindungen wurde durch unabhängige asymmetrische Synthese (D. A. Evans, K. T. Chapman, J. Bisaha, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1238–1256) oder durch Vergleich der optischen Drehwerte mit publizierten Daten bestimmt.
- [8] Es wurde schon früher gezeigt, daß das Tetrafluoroborat-Gegenion  $\text{Cu}^{\text{II}}$ -Amin-Komplexe stark koordiniert: D. S. Brown, J. D. Lee, B. G. A. Melsom, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1968**, *24*, 730–734.
- [9] a) E. P. Kündig, B. Bourdin, G. Bernardinelli, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1931–1934; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1856–1858; b) J. Bao, W. D. Wulff, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 3814–3815; c) K. Maruoka, N. Murase, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 2938–2939; d) K. Ishihara, Q. Gao, H. Yamamoto, *ibid.* **1993**, *58*, 6917–6919; e) E. J. Corey, T.-P. Loh, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8966–8967; f) K. Furuta, S. Shimizu, Y. Miya, H. Yamamoto, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1481–1483.
- [10] Die *exo:endo*-Verhältnisse wurden durch GC-Analyse bestimmt (DB-1701,  $110^\circ\text{C}$ , 5 psi). Acrolein:  $t_r$ (Hauptprodukt) = 5.32,  $t_r$ (Nebenprodukt) = 5.92 min; Methacrolein:  $t_r$ (Nebenprodukt) = 4.74,  $t_r$ (Hauptprodukt) = 5.27 min; Bromacrolein:  $t_r$ (Edukt) = 2.33,  $t_r$ (Hauptprodukt) = 9.59,  $t_r$ (Nebenprodukt) = 10.76 min. Die Enantiomerenüberschüsse für das Acrolein- und das Methacrolein-Addukt wurden nach der Umsetzung zu den Acetalen des (*R,R*)-Pentandiols durch GC-Analyse bestimmt (DB-1701,  $110^\circ\text{C}$ , 5 psi). Acetal des Acrolein-Addukts:  $t_r$ (Hauptprodukt) = 28.15,  $t_r$ (Nebenprodukt) = 28.91 min; Acetal des Methacrolein-Addukts:  $t_r$ (Hauptprodukt) = 29.89,  $t_r$ (Nebenprodukt) = 30.55 min. Der Enantiomerenüberschuß des Bromacrolein-Addukts wurde durch GC-Analyse des Dimethylacetals (chiraldex-G-TA,  $110^\circ\text{C}$ , 5 psi;  $t_r$ (Nebenprodukt) = 62.95,  $t_r$ (Hauptprodukt) = 64.43 min) und durch  $^{19}\text{F}$ -NMR-Analyse des entsprechenden  $\alpha$ -Methoxy- $\alpha$ -trifluormethylphenyllessigsäureesters (Mosher-Esters) bestimmt.

## Neuartige „ $\pi$ -Boot“-Käfigverbindungen als potentielle Cryptanden\*\*

Rolf Gleiter\*, Kirstin Hövermann, Joachim Ritter und Bernhard Nuber

Professor Paul von Ragué Schleyer  
zum 65. Geburtstag gewidmet

Seit der Entdeckung der Komplexeigenschaften von Kronenethern wurden sowohl diese als auch ihre polycyclischen Verwandten, die Cryptanden, eingehend untersucht<sup>[1]</sup>. Insbesondere stickstoffhaltige Cryptanden dienen aufgrund ihrer funktionellen und geometrischen Eigenschaften als ausgezeichnete Wirte für Metall-Kationen, organische Kationen, neutrale Verbindungen und Anionen<sup>[2]</sup>.

Bislang wurden aliphatische und aromatische Spezies als verbrückende Einheiten verwendet. Die aromatischen Einheiten eignen sich zur Komplexbildung von neutralen organischen Molekülen, besonders wenn  $\pi$ , $\pi$ -Wechselwirkungen zwischen Wirt und Gast möglich sind. Daher wurden zahlreiche Cryptanden mit verschiedenartigen  $\pi$ -Systemen im Hinblick auf ihre  $\pi$ -Komplexeigenschaften studiert<sup>[3,4]</sup>.

Überraschenderweise kennt man nur wenige Cryptanden, in denen Alkineinheiten – kombiniert mit Heteroatomen – als Bausteine verwendet wurden<sup>[5,6]</sup>. Unsere Synthese von *N,N'*-Dialkyl-1,6-diazacyclodeca-3,8-diinen **1a–g**<sup>[7,8]</sup> brachte uns auf die Idee, die Diazacyclodecadiindyl-Einheit **2** als Bauelement für neuartige Cryptanden einzusetzen (Abb. 1). Jede Einheit enthält ein Paar stark miteinander wechselwirkender paralleler Dreifachbindungen als  $\pi$ -System und zwei Aminfunktionen als Verknüpfungspunkte.

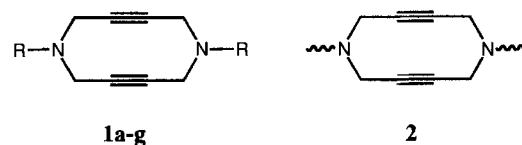


Abb. 1. a, R = Me; b, R = Et; c, R = *i*Pr; d, R = *t*Bu; e, R = *p*-Tolyl; f, R = Ac; g, R = H.

Nach Röntgenstrukturuntersuchungen<sup>[7,8]</sup> können **1a–g** als elongierte Piperazine betrachtet werden, sind aber konformativ beweglicher als Piperazin, da die Dreifachbindungen die Pitzer-Spannung zwischen den Methylengruppen herabsetzen. Daraus ergibt sich für **1a–g** ein nur geringer energetischer Unterschied zwischen Boot- und Sesselkonformation der cyclischen Diene. Dynamische NMR-Experimente und semiempirische Berechnungen bestätigen diese Annahme<sup>[8,9]</sup>.

Durch intra- und intermolekulare Verbrückung von **1g** eröffnen sich zahlreiche Möglichkeiten, neuartige Käfigverbindungen aufzubauen. Aufgrund seiner Strukturparameter erschien uns das 2-Butin-1,4-diyl-Fragment für eine intramolekulare

[\*] Prof. Dr. R. Gleiter, K. Hövermann, Dipl.-Chem. J. Ritter  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg  
Telefax: Int. + 6221/56-4205

Dr. B. Nuber  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), dem Fonds der Chemischen Industrie, der BASF Aktiengesellschaft (Ludwigshafen) und der Studienstiftung des Deutschen Volkes (Promotionsstipendium für J. R.) gefördert. Wir danken Frau Dr. M. Rentzea und Frau C. Bernd für FAB<sup>+</sup>-spektrometrische Untersuchungen.