

## Arbeitsvorschrift

Eine Glasampulle von 15 cm Länge und 1.5 cm Durchmesser wurde durch Erhitzen im Vakuum von Feuchtigkeit befreit und unter Argon mit 0.65 g (5.1 mmol) Te gefüllt. Anschließend wurden 0.2 mL (2.1 mmol)  $\text{VOCl}_3$  mit einer Spritze eingebracht. Die Ampulle wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt, evakuert und abgeschmolzen und 5 Stunden lang bei 200 °C in einem horizontalen Rohrofen belassen. Dabei bildete sich grünes, pulverförmiges  $\text{VOCl}_2$  und schwarze Kristalle von  $\text{Te}_3\text{Cl}_2$ . Diese Produkte wurden dann bei 270 °C zusammengeschmolzen, und die Ampulle anschließend in horizontaler Lage in ein Temperaturgefälle von 190 nach 170 °C gebracht, wobei sich die Schmelze auf der heißeren Seite befand. Nach einer Woche schieden sich Kristalle von **1** in Form schwarzer, tetragonaler Stäbchen an der kälteren Ampullenseite ab. Die Ausbeute betrug ca. 70%.

Eingegangen am 14. Juli 1995 [Z 8212]

**Keywords:** Festkörperstrukturen · Hauptgruppenelementcluster · Polykationen · Tellurverbindungen

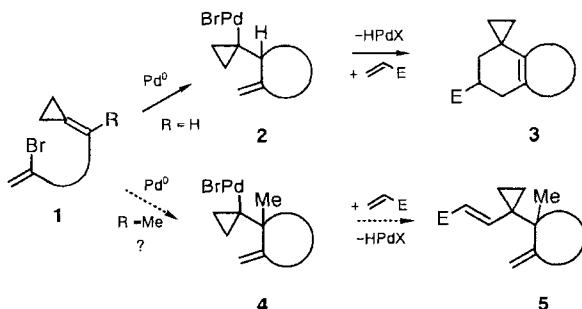
- [1] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 490; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 450.
- [2] P. Böttcher, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 759.
- [3] J. Beck, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 163.
- [4] T. W. Couch, D. A. Lokken, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 357.
- [5] J. Beck, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 23.
- [6] R. C. Burns, R. J. Gillespie, W. C. Luk, D. R. Slim, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 3086.
- [7] J. Beck, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1149; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1128.
- [8] J. Beck, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 301; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 293.
- [9] M. J. Collins, R. J. Gillespie, J. W. Kolis, J. F. Sawyer, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1987**, *43*, 2033.
- [10] J. Beck, G. Bock, *Z. Naturforsch. B* **1995**, im Druck.
- [11] J. Beck, G. Bock, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1971.
- [12] Kristallstrukturanalyse von **1**: Kristallabmessungen:  $0.45 \times 0.05 \times 0.05 \text{ mm}^3$ , Kristallsystem: tetragonal,  $I$  4/ $a$ , Gitterkonstanten:  $a = 1643.1(6)$ ,  $c = 1467.1(4)$  pm,  $V = 3960.8 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $\rho_{\text{theor.}} = 4.82 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max.}} = 56^\circ$ , Mo $\text{K}\alpha$ -Strahlung,  $\lambda = 71.073$  pm, STOE-IPDS-Flächendetektordiffraktometer,  $T = 298 \text{ K}$ , 17056 gemessene Reflexe, 2367 unabhängige Reflexe, numerische Absorptionskorrektur,  $\mu = 128.2 \text{ cm}^{-1}$ , Direkte Methoden (SHELXS 86<sup>[17]</sup>), kleinste Fehlerquadratverfeinerung basierend auf  $F^2$  (SHELXL 93<sup>[18]</sup>), 92 freie Parameter,  $R(F) = 0.048$ ,  $wR(F^2) = 0.115$ , max./min. Restelektronendichte  $+1.7/-1.7 \text{ e}/10^6 \text{ pm}^3$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-4004030 angefordert werden.
- [13] H. Hess, H. Hartung, *Z. Anorg. Allgem. Chem.* **1966**, *344*, 157.
- [14] G. Beindorf, J. Strähle, W. Liebelt, K. Dehncke, *Z. Naturforsch. B* **1980**, *35*, 522.
- [15] H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 44; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 33.
- [16] L. Pauling, *Die Natur der chemischen Bindung*, 3. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim, 1968.
- [17] G. M. Sheldrick, SHELXS 86, A Program for Crystal Structure Determination, Universität Göttingen, 1986.
- [18] G. M. Sheldrick, SHELXL 93, A Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, 1993.

## Ungewöhnliche intra- und intermolekulare palladiumkatalysierte Kupplungsreaktionen mit tetrasubstituierten Alkenen vom Methylen-cyclopropan-Typ\*\*

Stefan Bräse und Armin de Meijere\*

Professor Rolf Huisgen zum 75. Geburtstag gewidmet

Im Bestreben, Anwendbarkeit und Grenzen einer kürzlich entwickelten Domino-Sequenz, bestehend aus einer intramolekularen Heck- und einer nachfolgenden intermolekularen Diels-Alder-Reaktion<sup>[1]</sup>, auszuloten, haben wir mit Erfolg 2-Brom-1,6-diene des Typs **1** mit Methylencyclopropan-Endgruppen verwendet. Solche Verbindungen **1** mit  $R = H$  reagieren in der üblichen Weise zu vicinalen Exodimethylencycloalkanen, welche Dienophile wie Methylacrylat glatt zu anellierten Produkten **3** cycloaddieren<sup>[1b]</sup> (Schema 1). Eine andere Situation ergibt sich bei **1** mit  $R = \text{Me}$ , weil dann das intermediäre Cyclopropyl-palladiumbromid **4** wohl kaum eine  $\beta$ -Hydrideliminierung zu einem Cyclopropen eingehen, sondern es vielmehr vorziehen dürfte, mit dem Methylacrylat zu kuppeln.

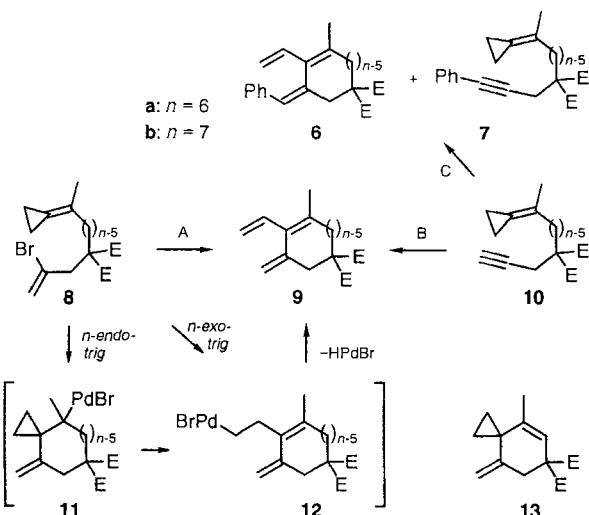


Schema 1.  $E = \text{CO}_2\text{Me}$ .

Um diese Hypothese zu prüfen, wurde das Bromdiен **8a**<sup>[2]</sup> unter den beschriebenen Bedingungen<sup>[1a]</sup> ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$ ) mit Methylacrylat umgesetzt. Dabei wurde allerdings kein Kupplungsprodukt **5** erhalten, vielmehr nahm die Reaktion einen komplett anderen Verlauf. Unter typischen Heck-Bedingungen ( $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ,  $\text{PPh}_3$ ,  $\text{NEt}_3$ )<sup>[3]</sup> (A in Schema 2) entstand ein neuartiges Produkt in 72 % Ausbeute, das als das gekreuzt konjugierte Trien **9a** identifiziert wurde<sup>[4]</sup>. Das homologe 2-Brom-1,7-dien **8b** reagierte zum Siebenring-Analogon **9b** in 53 % Ausbeute. Allerdings lieferte das entsprechende 2-Brom-1,5-dien kein Cyclisierungsprodukt, sondern ging bei 60 °C, auch ohne Palladium<sup>[5]</sup>, eine Cope-Umlagerung ein. Unter den Bedingungen der Cycloisomerisierung nach Trost<sup>[6]</sup> (B in Schema 2) ergaben das 1,6- und das 1,7-Enin **10a** bzw. **10b** die Dendralene<sup>[7]</sup> **9a** bzw. **9b** in 78 bzw. 100 % Ausbeute. In Gegenwart von Iodbenzol entstand aus dem Enin **10a** unter Heck-Bedingungen (C in Schema 2) das phenylsubstituierte (*Z*)-Dendralen **6a** (45%) und das phenylsubstituierte Enin **7a** (42%).

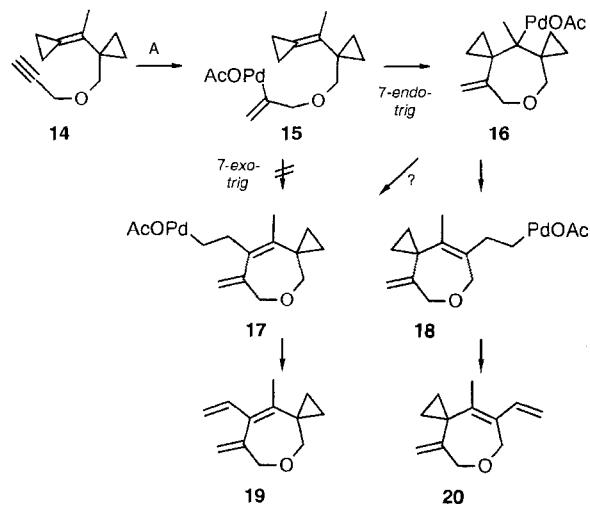
[\*] Prof. Dr. A. de Meijere, Dipl.-Chem. S. Bräse  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen  
Telefax: Int. + 551/399475

[\*\*] Cyclopropyl Building Blocks for Organic Synthesis, 32. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, der Volkswagen-Stiftung und dem Fonds der Chemischen Industrie sowie den Firmen BASF, Bayer, Degussa, Hoechst und Hüls AG (Chemikalien) unterstützt. S. B. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium. – 31. Mitteilung: Lit. [17e]; 30. Mitteilung: Lit. [17f].



Schema 2. A)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2, \text{PPh}_3, \text{NEt}_3, \text{DMF}, 100^\circ\text{C}, 12\text{ h}$ ; B)  $[\text{Pd}_2(\text{dba})_3] \cdot \text{CHCl}_3, \text{P}(o\text{Tol})_3, \text{HOAc}, \text{PhH}, 20^\circ\text{C}, 12\text{ h}$ ; C)  $\text{PhI}, \text{Pd}(\text{OAc})_2, \text{PPh}_3, \text{NEt}_3, \text{DMF}, 100^\circ\text{C}, 12\text{ h}$ ; E =  $\text{CO}_2\text{Me}, \text{CO}_2\text{Et}$ .

Diese überraschend einfache Bildung von gekreuzt konjugierten Trienen **9** ist auch mechanistisch interessant. Sie könnte aus dem Angriff eines  $\sigma$ -Alkenylpalladium-Intermediats wie **15** auf die tetrasubstituierte Doppelbindung der gespannten Methylenecyclopropaneinheit resultieren<sup>[8]</sup>, wobei in einer *n-endo-trig*-Cyclisierung ein  $\sigma$ -Alkylpalladium-Intermediate **11** vom Neopentyltyp entstünde<sup>[9]</sup>. Eine anschließende Cyclopropylcarbinyl-Homoallyl-Umlagerung<sup>[10]</sup> ergäbe **12** und eine nachfolgende  $\beta$ -Hydrideliminierung schließlich **9** (Schema 2). Alternativ könnte eine *n-exo-trig*-Cyclisierung von **8** unter Angriff an der Cyclopropyl- $\sigma$ -Bindung<sup>[11]</sup> direkt zu **12** führen. Eine sorgfältige Analyse der Reaktionsmischung ausgehend von **8a** ergab allerdings, daß das 8-Methylenspiro[2.5]octen-4-en **13** als Nebenprodukt (22 % Ausbeute) gebildet wurde, und dieses muß aus dem Intermediate **11a** und kann nicht aus **12a** durch direkte  $\beta$ -Hydrideliminierung entstanden sein. Um den Mechanismus weiter zu prüfen, wurde das Modell-Enin **14**<sup>[2]</sup> mit einer zusätzlichen Cyclopropylgruppe den Cycloisomerisierungs-Bedingungen nach Trost unterworfen (Schema 3). Die Tatsache, daß dabei lediglich **20** (45 % Ausbeute) und das dimere intermolekulare Kupplungsprodukt aus zwei Molekülen **14** (9 %)<sup>[12]</sup> in geringer Menge isoliert wurden, beweist, daß kein direkter *7-exo-trig*-



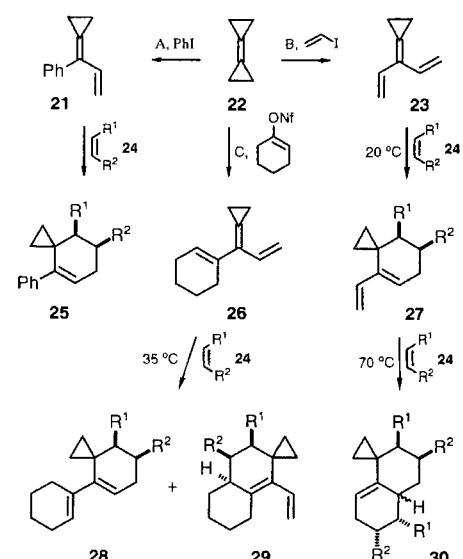
Ringschluß<sup>[9c]</sup> zum Intermediate **17** auftrat, weil das zum Dendralen **19** hätte führen müssen. Dabei bleibt allerdings unverstanden, warum im Intermediate **16** selektiv eine der beiden Spirocyclopropangruppen unter Bildung von **18** und nicht alternativ auch die andere unter Bildung von **17** geöffnet wird.

Dendralene des Typs **9** dürften brauchbare Intermediate für die organische Synthese sein, da sie gute Kandidaten für Domino-Diels-Alder-Reaktionen sind<sup>[13]</sup>, die in bemerkenswert wenigen Schritten zu komplexen Molekülgerüsten führen können. Die Anwendungsbreite dieses neuen Zugangs zu gekreuzt konjugierten Doppelbindungssystemen läßt sich noch beträchtlich erweitern, indem man die Sequenz aus palladiumvermittelter Addition, Umlagerung und Eliminierung intermolekular mit Bicyclopolyiden **22**<sup>[14]</sup> als Acceptor-Alken nutzt. In einer intermolekularen Kupplung reagiert **22** unter Heck-Bedingungen mit Iodbenzol zum erwarteten Produkt **21** in 57 % Ausbeute, das allerdings in reiner Form leicht polymerisiert. Mit Dienophilen entstehen aus **21** regioselektiv Spiro[2.5]octene **25** in mäßigen bis guten Ausbeuten (Tabelle 1). Das chirale, nicht-racemische *N*-Acryloylcampheksultam **24c**<sup>[15]</sup> ergab nur ein Diastereomer des Spirooctens **25c** (*dr* > 20:1). Diese Reaktionssequenz kann als Eintopf-Operation durchgeführt werden. So gab eine Mischung aus **22**, Iodbenzol und einem der Dienophile **24a–c** unter Heck-Bedingungen (A in Schema 4) die je-

Tabelle 1. Eine dominoartige Kaskade aus intermolekularer Kupplung von Bicyclopolyiden **22** mit Aryl- und Alkenylhalogeniden sowie Sulfonaten und Diels-Alder-Reaktion(en).

Substrat	Dienophil	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Produkt	Ausb. [a] [%]
PhI	<b>24a</b>	H	$\text{CO}_2\text{Me}$	<b>25a</b>	61 [b]
PhI	<b>24b</b>	$\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{CO}_2\text{Me}$	<b>25b</b>	55 [c]
PhI	<b>24c</b>	H	$\text{COR}^* [d]$	<b>25c</b>	49 [b]
$\text{C}_6\text{H}_5\text{ONf}$ [e]	<b>24b</b>	$\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{CO}_2\text{Me}$	<b>28b/29b</b>	41 [c]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ [f]	<b>24a</b>	H	$\text{CO}_2\text{Me}$	<b>27a</b>	63 [c]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	<b>24a</b>	H	$\text{CO}_2\text{Me}$	<b>30a</b>	59 [b, g]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	<b>24b</b>	$\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{CO}_2\text{Me}$	<b>27b</b>	60 [c]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	<b>24b</b>	$\text{CO}_2\text{Me}$	$\text{CO}_2\text{Me}$	<b>30b</b>	49 [b, h]
$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$	<b>24c</b>	H	$\text{COR}^* [d]$	<b>27c</b>	35 [c]

[a] Isoliertes Material. [b] Eintopf, ein Schritt. [c] Eintopf, zwei Schritte. [d] **24c** = *N*-Acryloyl-(*S*)-campheksultam. [e] 1-Cyclohexenylonafluorbutansulfonat. [f] Vinyliodid. [g] Mischung aus zwei Regioisomeren mit je vier Diastereomeren. [h] Mischung aus zwei Diastereomeren.



Schema 4. A)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2, \text{PPh}_3, \text{NEt}_3, \text{DMF}, 80^\circ\text{C}, 4\text{ h}$ ; B)  $\text{Pd}(\text{OAc})_2, \text{PPh}_3, \text{NEt}_3, \text{DMF}, 75^\circ\text{C}, 20\text{ h}$ ; C)  $[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4], \text{MeCN}, 75^\circ\text{C}, 4\text{ h}$ ;  $\text{ONf} = \text{OSO}_2\text{nC}_4\text{F}_9$ ; für weitere Einzelheiten siehe Tabelle 1.

weilige Spiro[2.5]octene **25a–c** in guten Ausbeuten (61–65%); durch direkte Kupplung von Iodbenzol mit Methylacrylat **24a** entstand Zimtsäuremethylester nur in Spuren. Dies zeigt, daß **22**, obwohl es ein tetrasubstituiertes Alken ist, in der intermolekularen Heck-Reaktion reaktiver ist (ca. 10mal) als ein Acrylat<sup>[16]</sup>. Unter geeigneten Bedingungen (C in Schema 4) reagierte auch Cyclohexenylonaflat mit **22** zum erwarteten Dendralen **26** in 41 % Ausbeute. Die Diels-Alder-Reaktion von **26** mit Dimethylmaleat bei 35 °C führte zu den beiden möglichen Monoaddukten **28** und **29** im Verhältnis 2:1 (79 % Gesamtausbeute bezogen auf **26**). Es ist bemerkenswert, daß die höher substituierte Dien-Einheit in **26** mit ähnlicher Geschwindigkeit reagiert wie die andere. Vinyliodid und **22** gaben das recht empfindliche, neuartige Dendralen **23** in 43 % Ausbeute. Nach Zusatz von einem der Dienophile **24a–c** zur Reaktionsmischung vor der Aufarbeitung wurden die Monoaddukte **27a–c** bei Raumtemperatur isoliert. Erhitzt man eine Mischung aus **22**, Vinyliodid und einem der Dienophile **24a, b** in Gegenwart des Palladiumkatalysators, erhielt man direkt die Bisaddukte **30a, b**.

Methylenyclopropane sind also nicht nur hervorragende Reaktionspartner in intramolekularen [3 + 2]-Cycloadditionen<sup>[17a–c]</sup> und Pauson-Khand<sup>-[17d, e]</sup> sowie Diels-Alder-Reaktionen<sup>[17e, f]</sup>, sondern auch in Reaktionskaskaden aus Kupplungsreaktionen vom Heck-Typ und anschließenden Diels-Alder-Cycloadditionen.

Eingegangen am 23. Juni 1995 [Z 8127]

**Stichworte:** Cyclopropane · Dendralene · Kaskadenreaktionen · Palladiumverbindungen

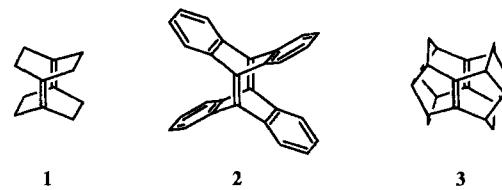
- [1] a) F. E. Meyer, K. H. Ang, A. G. Steinig, A. de Meijere, *Synlett* **1994**, 191–193; b) K. H. Ang, S. Bräse, A. G. Steinig, F. E. Meyer, A. Llebaria, K. Voigt, A. de Meijere, unveröffentlicht.
- [2] Die Methylenyclopropane **8**, **10** und **14** wurden in Anlehnung an bekannte Verfahren unter Anwendung einer Wittig-Olefinition synthetisiert: a) G. Fournet, G. Balme, J. J. Barieux, J. Gore, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 5821–5832; oder durch palladiumkatalysierte Substitutionen an 1-Ethenylcyclopropylhalogeniden: b) G. McGaffin, S. Michalski, A. Stolle, S. Bräse, J. Salaün, A. de Meijere, *Synlett* **1992**, 558–560.
- [3] a) R. F. Heck, *Acc. Chem. Res.* **1979**, *12*, 146–151; b) *Org. React.* **1982**, *27*, 345–390; c) *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London, 1985; d) A. de Meijere, F. E. Meyer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2473–2506; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2379–2411.
- [4] Alle neuen Produkte wurden durch IR-, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie sowie durch MS vollständig charakterisiert. Die Summenformeln der Verbindungen wurden durch Elementaranalyse oder Hochauflösungs-Massenspektrometrie bestätigt.
- [5] Über eine beschleunigte Cope-Umlagerung von 1,5-Hexadienen mit Methylenyclopropan-Endgruppen wurde berichtet: D. Kaufmann, A. de Meijere, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 1128–1138.
- [6] B. M. Trost, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 34–42.
- [7] Gekreuzt konjugierte Triene wie **7** werden als Anfangsglieder einer Reihe von gekreuzt konjugierten Polyenen aufgefaßt, die als „Dendralene“ bezeichnet werden. Übersichtsartikel: H. Hopf, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 947–958; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 947–958.
- [8] Eine erhöhte Reaktivität der Doppelbindung in Methylenyclopropanen wurde häufig festgestellt: a) P. Binger, H. M. Büch, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *135*, 77–151, zit. Lit.; b) A. Stolle, H. Becker, J. Salaün, A. de Meijere, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3517–3524.
- [9] Zu dieser Bezeichnung von Cyclisierungstypen siehe: a) J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 734–736; Beispiel für eine metallvermittelte endo-trig-Cyclisierung: b) V. H. Rawal, C. Michoud, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 5583–5584. c) Da das quartäre Kohlenstoffatom in einer Methylenyclopropan-Einheit eher sp- als sp<sup>2</sup>-hybridisiert ist, sollte man eine Cyclisierung, bei der eine solche Einheit inkorporiert wird, eher mit n-exo-dig kennzeichnen.
- [10] Die leicht eintretenden Ringöffnungsreaktionen von Cyclopropylcarbinylmetall- zu Homoallylmetall-Verbindungen sind gut dokumentiert: a) M. S. Silver, P. A. Shafer, J. E. Nordlander, C. Rüchardt, J. D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2646–2647; b) P. A. Wender, H. Takahashi, B. Witulski, *ibid.* **1995**, *117*, 4720–4721; neuerer Übersichtsartikel: G. Dyker, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2407–2408; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2223–2233.
- [11] Additionen an die proximale C–C- $\sigma$ -Bindung von Methylenyclopropanen sind unter Nickel(0)-Katalyse erreicht worden: siehe Lit. [8a].

- [12] Intermolekulare Kupplungen in palladiumkatalysierten Enin-Cycloisomerisierungen traten in wenigen Fällen auf: B. M. Trost, C. Chan, R. Ruhter, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3486–3487.
- [13] Übersichtsartikel über sequentielle Reaktionen: a) L.-F. Tietze, U. Beifuß, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 137–170; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 131–164. Solche Domino-Diels-Alder-Reaktionen wurden als „transmissive Cycloadditionen“ bezeichnet: b) O. Tsuge, E. Wada, S. Kanemasa, *Chem. Lett.* **1983**, 1525–1528.
- [14] Bicyclopolylen **22** ist in drei einfachen Schritten in präparativen Mengen erhältlich: A. de Meijere, S. I. Kozhushkov, T. Späth, N. S. Zefirov, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 502–505.
- [15] W. Oppolzer, C. Chapuis, G. Bernardinelli, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 1397–1401.
- [16] Bezuglich des ersten Beispiels für eine intermolekulare Heck-Reaktion mit einem tetrasubstituierten Alken siehe: G. Dyker, J. Körning, P. G. Jones, P. Bubenitschek, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1805–1807; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1733–1735.
- [17] a) R. T. Lewis, W. B. Motherwell, M. Shipman, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 948–950; b) S. A. Bapuji, W. B. Motherwell, M. Shipman, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7107–7710; c) H. Corlay, R. T. Lewis, W. B. Motherwell, M. Shipman, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 3303–3318; d) Lit. [8b]; e) S. Bräse, S. Schömenauer, G. McGaffin, A. Stolle, A. de Meijere, *Chem. Eur. J.* **1996**, im Druck; f) T. Heiner, S. Michalski, K. Gerke, G. Kuchta, M. Buback, A. de Meijere, *Synlett* **1995**, 355–357.

## Oxidative Transformationen eines pyramidalisierten 1,5-Diens \*\*

Gerald Dyker\*, Jutta Körning, Peter G. Jones und Peter Bubenitschek

Bei pyramidalisierten Alkenen<sup>[1]</sup> befinden sich die olefinischen Kohlenstoffatome nicht in der Ebene der an sie gebundenen drei Atome. Die Abweichung von der idealen Geometrie für CC-Doppelbindungen kann dabei erheblich sein. Die pyramidalisierten 1,5-Diene **1**<sup>[2]</sup> und **2**<sup>[3]</sup> sowie die Käfigverbindung **3**<sup>[4]</sup> nehmen



eine Sonderstellung ein: Zu den für pyramidalisierte Alkene typischen besonderen Reaktivität gesellen sich zusätzliche Reaktionsmöglichkeiten durch die transanulare Wechselwirkung der parallel ausgerichteten  $\pi$ -Orbitale. Der kürzeste transanulare Abstand beträgt bei **2** lediglich 242 pm bei einem Pyramidalisierungswinkel  $\Phi$  von 35°<sup>[1b, 3]</sup>; dadurch werden transanulare Additionsreaktionen ermöglicht<sup>[3c]</sup>.

[\*] Dr. G. Dyker<sup>[1+]</sup>, Dipl.-Chem. J. Körning  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
Hagenring 30, D-38106 Braunschweig  
Telefax: Int. + 49 531/391-53 88

Prof. Dr. P. G. Jones, Dipl.-Chem. P. Bubenitschek  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
der Technischen Universität Braunschweig

[+] Neue Anschrift:  
FB6 – Organische Chemie, Universität-GH Duisburg  
Lotharstraße 1, D-47048 Duisburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.