

negative Ladung am Sauerstoffatom aber größer und somit die Pd-O-Wechselwirkung stärker. In Verbindungen, in denen die Carbonylgruppe nicht an ein Metallzentrum koordiniert ist, tritt die Insertion von Kohlenmonoxid offensichtlich leicht ein.<sup>[8]</sup>

### Experimentelles

**1a–k:** Eine Lösung von 1 Äquiv.  $\text{AgBF}_4$  in Acetonitril wurde zu einer Lösung von  $[\text{PdCl}(\text{L}_2)(\text{Me})]$  und 1 Äquiv. Imin in Dichlormethan gegeben. Nach 15 min Röhren wurde das gebildete  $\text{AgCl}$  abfiltriert und der Komplex durch Entfernen des Lösungsmittels und 1 d Trocknen bei verminderter Druck isoliert.

Umsetzung von **1a–k** mit Kohlenmonoxid: Eine Lösung von 0.10 g des Komplexes (**1a–k**) in  $\text{CDCl}_3$  wurden in eine 22-mL-Parr-Bombe überführt, die dann bis zu einem Druck von ca. 3.4 bar mit CO gefüllt wurde. Nach 1 d bei Raumtemperatur wurde der Überschuss an CO abgelassen und die Lösung, falls nötig, zur Entfernung von ausgefallenem metallischen Palladium filtriert. Die Produkte wurden  $^1\text{H}$ -,  $^{31}\text{P}$ -,  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert. Die Reaktionen wurden auch mit  $^{13}\text{CO}$  durchgeführt.

Eingegangen am 29. September 1997 [Z10980]

**Stichwörter:** Acylkomplexe • Imine • Insertionen • Palladium • P-Liganden

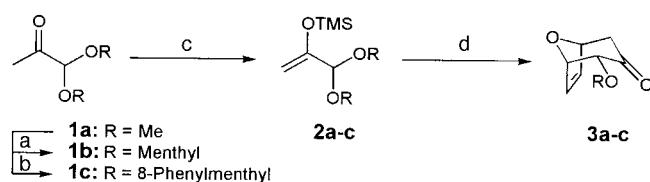
- [1] Übersichten: a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, 1987; b) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis: The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes*, Wiley, New York, 1980.
- [2] Eine Imin-Insertion wurde bereits in mehreren Reaktionen postuliert, konnte aber bislang nicht nachgewiesen werden: a) G. Vasapollo, H. Alper, *Tetrahedron Lett.* **1988**, 29, 5113–5116; b) F. Muller, G. van Koten, K. Vrieze, D. Heijdenrijk, *Organometallics* **1989**, 8, 33–40; c) A. C. Reduto dos Reis, L. S. Hegedus, *ibid.* **1995**, 14, 1586–1591.
- [3] a) G. A. Stark, J. A. Gladysz, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 5509–5513, zit. Lit.; b) M. D. Fryzuk, W. E. Piers, *Organometallics* **1990**, 9, 986–998, zit. Lit.
- [4] Übersicht: T. J. Deming, *Adv. Mater.* **1997**, 9, 299–311.
- [5] a) J. S. Brumbaugh, R. R. Whittle, M. A. Parvez, A. Sen, *Organometallics* **1990**, 9, 1735–1747; b) S. Kacker, A. Sen, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 10591–10592.
- [6] a) F. C. Rix, M. Brookhart, P. S. White, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 4746–4764; b) M. J. Green, G. J. P. Britovsek, K. J. Cavell, B. W. Skelton, A. H. White, *Chem. Commun.* **1996**, 1563–1564; c) R. van Asselt, E. E. C. G. Gielens, R. E. Rülke, K. Vrieze, C. J. Elsevier, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 977–985; d) B. A. Markies, D. Kruis, M. H. P. Rietveld, K. A. N. Verkerk, J. Boersma, H. Kooijman, M. T. Lakin, A. L. Spek, G. van Koten, *ibid.* **1995**, 117, 5263–5274; e) F. Ozawa, T. Hayashi, H. Koide, A. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1469–1470; f) W. M. Vetter, A. Sen, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 378, 485–491.
- [7] Übersichten: a) A. Sen, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 303–310; b) E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 663–681.
- [8] M. Beller, M. Eckert, F. Vollmüller, S. Bogdanovic, H. Geissler, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1534–1536; *Angew. Chem. Int. Ed. Eng.* **1997**, 36, 1494–1496.

### Chirale Allylkationen in Cycloadditionen an Furan – Synthese von 2-(1'-Phenylethoxy)-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on in hoher Enantiomerenreinheit\*\*

Christian B. W. Stark, Ulrike Eggert und H. Martin R. Hoffmann\*

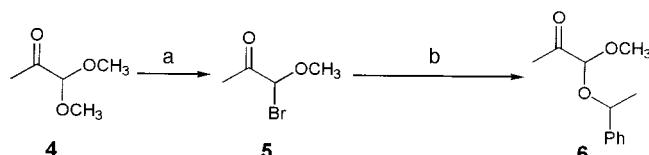
Die asymmetrische Synthese bleibt eine der wichtigen Herausforderungen der Organischen Chemie. Für Studien, die Totalsynthesen mariner Naturstoffe zum Ziel haben, benötigten wir eine einfache Route zu enantiomerenreinen 8-Oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-onen mit funktionalisierter  $\text{C}_3$ -Brücke. Es wurde bereits über einige Ansätze zur Herstellung enantiomerenreicherer sauerstoffüberbrückter Siebenringe berichtet,<sup>[1, 2]</sup> grundlegende Probleme wie die mangelnde Allgemeingültigkeit bleiben jedoch weiterhin bestehen. Die direkte Einführung eines chiralen Zentrums in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe erfordert die Generierung eines planaren Allylkations in chiraler Umgebung. Dieses chirale Carbokation<sup>[3]</sup> muß hinreichend reaktiv sein für den  $\pi$ -facialen, selektiven, externen Ablauf durch Furan.

Die Lewis-Säure-unterstützte Ionisierung des aus 1,1-Dimethoxypropan-2-on **1a** hergestellten Silylenolethers **2a** in Gegenwart von Furan lieferte racemisches 2-Methoxy-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on **3a** (Schema 1).<sup>[4]</sup> Wir beschlos-



sen, eine chirale Hilfsgruppe in die Acetalfunktion einzuführen. Erste Versuche mit  $(-)$ -Menthol und  $(-)$ -8-Phenylmenthol lieferten unbefriedigende Ergebnisse und hatten den Nachteil, daß sich die chiralen Alkohole aus den Cycloaddukten schwer abspalten ließen. Außerdem diente im Fall des Acetals **2c**  $(-)$ -8-Phenylmenthol im Zuge der Cycloaddition als teure Abgangsgruppe. Deshalb synthetisierten wir gemischte chirale Acetale mit 1-Phenylethanol, das in beiden enantiomeren Formen<sup>[5]</sup> leicht zugänglich ist (Schema 2). Da 1-Phenylethanol dazu neigt, Ether zu bilden und unter  $\text{S}_\text{N}1$ -Bedingungen (längerer Kontakt mit Säuren oder Erwärmen) zu racemisieren, wurde das Acetal unter

- [\*] Prof. H. M. R. Hoffmann, Dipl.-Chem. C. B. W. Stark, U. Eggert  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Schneiderberg 1 B, D-30167 Hannover  
Fax: (+49) 511-762-3011  
E-mail: hoffmann@ mbox.uni-hannover.de
- [\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung unserer Arbeit.



Schema 2. Synthese der gemischten Acetale **6** unter basischen Bedingungen. a) AcBr, rein, Raumtemperatur, 89%; b) 1-Phenylethanol, Et<sub>2</sub>O, nBuLi, -20°C, dann Zugabe zu **5** bei -78°C, 92% (bezogen auf wiedergewonnenes 1-Phenylethanol).

basischen Bedingungen durch Deprotonierung des Alkohols mit *n*-Butyllithium und S<sub>N</sub>2-Verdrängung des Bromid-Ions aus 1-Brom-1-methoxypropan-2-on **5** hergestellt.<sup>[6]</sup>

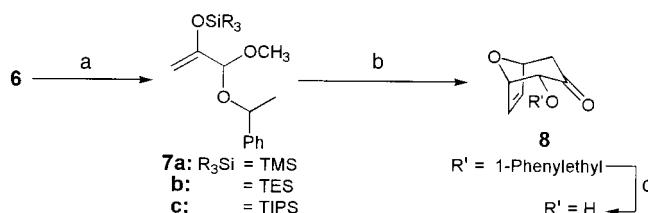
Das resultierende  $\alpha$ -Ketoacetal **6**<sup>[7]</sup> wurde in die Trialkylsilylenolether **7a–c** überführt (Tabelle 1). Der einfache Trimethylsilylenolether **7a** konnte nicht gereinigt werden, und die

Tabelle 1. Einfluß des Trialkylsilyl-Substituenten in den Enolethern **7a–c** auf die Cycloaddition an Furan.

Nr.	7	Ausb. [%] an <b>8</b>	$\alpha:\beta^{[a]}$	de [%]
1	<b>a</b>	28–48	2.0:1–4.3:1	33–62
2	<b>b</b>	58	5.3:1	68
3	<b>c</b>	35	5.5:1	69

[a] Zur Definition von  $\alpha$  und  $\beta$  siehe Abb. 1 unten.

Cycloaddition an Furan verlief mit schwankender Diastereoselektivität und in nicht reproduzierbarer Ausbeute (Tabelle 1, Nr. 1; Schema 3). Der Triethylsilylenolether **7b** war vielversprechender und wurde detailliert untersucht (Tabelle 2 und 3).



Schema 3. Lewis-Säure-unterstützte diastereoselektive [4+3]-Cycloaddition. a) LDA, R<sub>3</sub>SiCl, THF, -78°C, 70–85%; b) Furan, TMSOTf, Bedingungen siehe Tabellen 2, 3; c) Kieselgel, DCM, 9N HCl, Rückfluß, 5 h, 60%. TES = Triethylsilyl, TIPS = Triisopropylsilyl.

Es ist bekannt, daß stereochemische Ergebnis einer asymmetrischen Transformation durch Änderung der Temperatur beeinflußt wird, und zwar verbessert eine Temperaturerniedrigung oft die Diastereomerenüberschüsse, jedoch können Reaktionsgeschwindigkeit und Ausbeute abnehmen. In der Tat stieg das Diastereomerenverhältnis des Cycloaddukts **8** beim Senken der Temperatur von -20 auf -95°C von 2.9:1 auf 7.5:1. Erfreulicherweise sank die Ausbeute dabei nicht, sondern verbesserte sich von 55 auf respektable 67% (Tabelle 2, Nr. 2).<sup>[8]</sup> Was das Lösungsmittel betrifft, so wurden mit sauerstoffhaltigen Lösungsmitteln wie Diethylether und THF unbefriedigende, mit Dichlormethan (DCM) hingegen gute Resultate erhalten. Eine weitere Verringerung der Lösungsmittelpolarität (Wechsel von DCM zu DCM/Pentan)

Tabelle 2. Einfluß der Temperatur auf die Cycloaddition von **7b** an Furan.<sup>[a]</sup>

Nr.	T [°C]	Ausb. [%] an <b>8</b>	$\alpha:\beta^{[b]}$	de [%]
1	-20	55	2.9:1	49
2	-78	58	5.3:1	68
3	-95	67	7.5:1	76

[a] Reaktionszeit  $t = 10$  min. [b] Siehe Abb. 1.

erlaubte es, die Temperatur auf -110°C zu senken, wodurch ein de-Wert von 78% erreicht wurde, jedoch bei gesenkener chemischer Ausbeute (Tabelle 3, Nr. 7).

Tabelle 3. Einfluß des Lösungsmittels auf die Cycloaddition von **7b** an Furan.

Nr.	Lösungsmittel	t [min]	Ausb. [%] an <b>8</b> <sup>[a]</sup>	$\alpha:\beta^{[b]}$	de [%]
1	Diethylether	90	10	1.2:1	10
2	THF	90	14	1.3:1	13
3	Pentan	60	21	2.1:1	36
4	Furan (rein) <sup>[c]</sup>	30	54	2.9:1	49
5	Nitromethan	10	36	4.1:1	61
6	DCM	10	67	7.5:1	76
7	DCM/Pentan <sup>[d]</sup>	10	37	8.2:1	78

[a]  $\alpha$ -Methoxyketon **8** ( $R' = Me$ ) wurde als Nebenprodukt gebildet. [b] Siehe Abb. 1. [c] Bei -78°C. [d] Bei -110°C. Alle anderen Experimente wurden bei -95°C durchgeführt.

Nach diesen Vorversuchen mit racemischem 1-Phenylethanol (Tabellen 1–3) waren die Cycloadditionen, die mit enantiomerenreinem (*S*)-(–)-1-Phenylethanol durchgeführt wurden, ebenso erfolgreich. Die Umwandlung des  $\alpha$ -Bromethers **5** in das gemischte Acetal **6** und die folgende Cycloaddition zu **8** veränderte nicht das asymmetrische Zentrum des chiralen Auxiliars. Es ist vorteilhaft, daß sich die Addukte bei der Aufarbeitung leicht trennen lassen und nach Chromatographie das enantiomerenreine  $\alpha$ -Stereoisomer liefern.<sup>[9]</sup> Bemerkenswerterweise ist die Umgebung des Kohlenstoffatoms C2 konformativ eingeschränkt und befindet sich in unmittelbarer Nähe zum Kohlenstoffatom C1' des chiralen Auxiliars. Die Unterschiede der Diastereomere werden folglich maximiert.

Die Stereoselektivität resultiert vermutlich aus der bevorzugten  $\pi$ -facialen Abschirmung des Allylkations durch den Phenylring des chiralen Auxiliars. Im Übergangszustand befindet sich das reaktive Allylkation zwischen einem 4 $\pi$ - und einem 6 $\pi$ -System. Eine wichtige intramolekulare Wechselwirkung besteht vermutlich zwischen dem Siliciumatom und dem Ethersauerstoffatom der chiralen Hilfsgruppe (Abb. 1, unterbrochene Linie). Die im günstigen und ungünstigen Weg involvierten Carbokationen sind strukturell identisch, unterscheiden sich aber in der Konformation. Für den favorisierten Weg wird diejenige Konformation des Kations angenommen, in der die C1'-Methylgruppe die sterisch am wenigsten gehinderte Position besetzt, d.h., sie ist von der Triethylsilylgruppe abgewandt (Abb. 1). Die absolute Konfiguration am Kohlenstoffatom C2<sup>[9]</sup> im Hauptprodukt der Cycloaddition stimmt mit diesem Modell überein.

Zusammenfassend haben wir eine einfache Route zu 2-(1-Phenylethoxy)-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on mit hohen

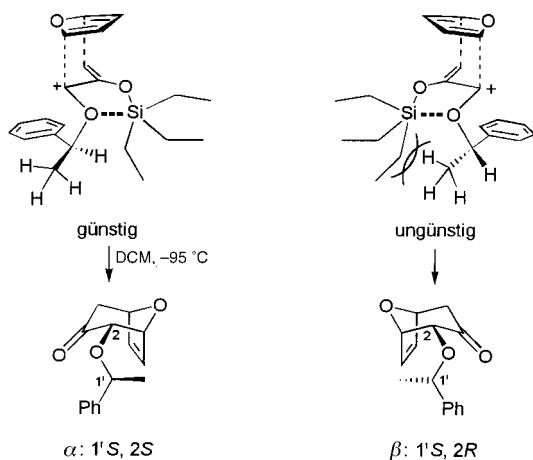


Abb. 1. Mögliche Wege zu den diastereomeren Produkten der Cycloaddition von **7b** an Furan.

chemischen Ausbeuten und Diastereomerenüberschüssen entwickelt; enantiomerenreine Verbindungen ließen sich durch einfache Chromatographie erhalten. 1-Phenylethanol fungierte dabei sowohl als chirales Auxiliar wie auch als Schutzgruppe. Derzeit untersuchen wir Anwendungen dieser neuen diastereo- und enantioselektiven [4+3]-Cycloaddition in der Naturstoffsynthese<sup>[10]</sup> und die Ausweitung dieses Konzepts.

### Experimentelles

Allgemeine Vorschrift für die asymmetrische [4+3]-Cycloaddition des Silylenethers **7b** an Furan: 12.9 g (40.0 mmol) (–)-**7b** (erhalten aus (S)-(–)-Phenylethanol) und 2.80 mL (2.72 g, 40.0 mmol) Furan wurden in 400 mL wasserfreiem DCM (0.1M) gelöst. Nach Abkühlen auf –95°C wurde TMSOTf (0.72 mL, 4.0 mmol, 0.1 Äquiv.) tropfenweise zugefügt. Nach zehnminütigem Rühren wurde die Reaktionsmischung in gesättigte NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gegossen und mit DCM extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>) und im Vakuum eingeengt. Säulenchromatographie (Diethylether/Petrolether 1:3) lieferte das (–)- $\alpha$ : (5.78 g, 23.7 mmol, 59.1 % Ausbeute) und das (–)- $\beta$ -Produkt (0.77 g, 3.15 mmol, 7.9% Ausbeute) als farblose Feststoffe (zur Definition von  $\alpha$  und  $\beta$  siehe Abb. 1). (–)- $\alpha$ : Schmp. 87–89°C;  $[\alpha]_D = -166.7^\circ$  ( $c = 1.0$  in CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 7.27$ –7.41 (m, 5H; Ph), 6.38 (dd,  $J = 5.8$ , 1.6 Hz, 1H; H-7), 6.28 (dd,  $J = 5.8$ , 1.6 Hz, 1H; H-6), 4.94 (dd,  $J = 4.8$ , 1.6 Hz, 1H; H-5), 4.83 (q,  $J = 6.4$  Hz, 1H; PhCH), 4.70 (dd,  $J = 4.8$ , 1.6 Hz, 1H; H-1), 3.94 (d,  $J = 4.8$  Hz, 1H; H-2ax), 2.69 (dd,  $J = 15.6$  Hz, 4.8 Hz, 1H; H-4ax), 2.33 (d,  $J = 15.6$  Hz, 1H; H-4eq), 1.45 (d,  $J = 6.4$  Hz, 3H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 205.8$ , 143.3, 134.5, 132.0, 128.6, 127.9, 126.4, 82.8, 80.2, 79.2, 78.3, 45.9, 24.2; IR (CHCl<sub>3</sub>):  $\nu = 3022$ , 2980, 1724, 1452, 1328, 1264, 1176, 1144, 1100, 1076, 1044, 1008, 968; MS (70°C):  $m/z$  (%): 244 (2) [M<sup>+</sup>], 216 (12), 215 (28), 161 (12), 148 (25), 140 (94), 105 (100), 97 (50), 77 (94); HRMS: ber. für C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>3</sub>: 244.1100, gef.: 244.1100. (–)- $\beta$ : Schmp. 90–92°C;  $[\alpha]_D = -93.9^\circ$  ( $c = 0.95$  in CHCl<sub>3</sub>); <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 7.25$ –7.36 (m, 5H; Ph), 6.39 (dd,  $J = 6.4$ , 1.7 Hz, 1H; H-7), 6.31 (dd,  $J = 6.4$ , 1.7 Hz, 1H; H-6), 5.06 (dd,  $J = 4.8$ , 1.7 Hz, 1H; H-1), 4.98 (d,  $J = 4.8$  Hz, 1H; H-5), 4.76 (q,  $J = 6.4$  Hz, 1H; PhCH), 4.08 (d,  $J = 4.8$  Hz, 1H; H-2ax), 2.66 (dd,  $J = 15.2$ , 4.8 Hz, 1H; H-4ax), 2.35 (d,  $J = 15.2$  Hz, 1H; H-4eq), 1.50 (d,  $J = 6.4$  Hz, 3H; CH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>, TMS):  $\delta = 202.9$ , 143.5, 134.7, 131.8, 128.5, 127.8, 126.4, 82.7, 78.9, 78.3, 77.1, 45.7, 24.0.

Eingegangen am 12. November 1997 [Z11154]

**Stichwörter:** Carbokationen • Chirale Auxiliare • Cycloadditionen • Polycyclen • Synthesemethoden

- [1] a) A. Köver, H. M. R. Hoffmann, *Tetrahedron* **1988**, *44*, 6831; b) H. M. R. Hoffmann, D. Wagner, R. Wartchow, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2131.
- [2] a) M. Lautens, R. Aspiotis, J. Colucci, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10930; b) H. M. L. Davies, G. Ahmed, M. R. Churchill, *ibid.* **1996**, *118*, 10774; c) M. A. Walters, H. R. Arcand, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 1478; d) M. Harmata, D. E. Jones, *ibid.* **1997**, *62*, 1578; e) A. S. Kende, H. Huang, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 3353.
- [3] Zur stereoselektiven Generierung und zum Abfang eines chiralen und enantiomerenreinen Brückenkopf-Carbokations in der biomimetischen Caryophyllen-Chemie siehe: C. E. Sowa, U. Eggert, H. M. R. Hoffmann, *Tetrahedron* **1993**, *49*, 4183; U. Vogt, U. Eggert, A. M. Z. Slawin, D. J. Williams, H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1530; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1456.
- [4] D. H. Murray, K. F. Albizati, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4109; siehe auch: T. Sasaki, Y. Ishibashi, M. Ohno, *ibid.* **1982**, *23*, 1693.
- [5] H. Danda, T. Nagatomi, A. Maehara, T. Umemura, *Tetrahedron* **1991**, *47*, 8701. Die benötigte Lipase PS wurde freundlicherweise von der Firma Amano zur Verfügung gestellt.
- [6] a) K. Schank, A. Weber, *Chem. Ber.* **1972**, *105*, 2188; b) B. Föhlisch, D. Krimmer, E. Gehrlach, D. Käshammer, *ibid.* **1988**, *121*, 1585.
- [7] Das  $\alpha$ -Ketoacetal **6** wurde als Diastereomerengemisch isoliert. Diese Verbindungen wurden nicht getrennt, da das acetalische Stereozentrum bei der Bildung des intermediären Silyloxyallylkations verloren geht.
- [8] Weniger als 0.1 Äquiv. TMSOTf sind ausreichend für diese Umwandlung; siehe auch Lit.[4].
- [9] Durch den Mosher-Ester des entschütten Cycloaddukts (Schema 3) und ebenso durch Vergleich mit einer unabhängig hergestellten Probe von (–)-2-Hydroxy-8-oxabicyclo[3.2.1]oct-6-en-3-on bestimmt: I. C. Rose, Dissertation, Universität Hannover, **1997**.
- [10] T. F. J. Lampe, H. M. R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 7695, zit. Lit.; J. M. Weiss, H. M. R. Hoffmann, *Tetrahedron: Asymmetry* **1997**, *8*, 3913.

### Redoxaktive Nanoröhren aus Vanadiumoxid

Michael E. Spahr, Petra Bitterli, Reinhard Nesper,\* Martin Müller, Frank Krumeich und Hans-Udo Nissen

Professor Roald Hoffmann zum 60. Geburtstag gewidmet

Materialien mit nanometergroßen Strukturen („Nanostrukturen“), die als intermediär zwischen Mikro- und molekularen Strukturen angesehen werden, gewinnen immer mehr Aufmerksamkeit von wissenschaftlicher und industrieller Seite. Gut definierte, einheitliche nanometergroße Objekte lassen sich nur schwer erzeugen, weil bis heute weder die für die Mikrotechnologie typischen physikalischen Methoden noch die geplante chemische Synthese diesen Bereich gut erschließen können. Da chemische Reaktivität und physikalische Eigenschaften im Nanobereich empfindlich von der Größe der Strukturen bestimmt werden, sind solche Materi-

[\*] Prof. Dr. R. Nesper, Dipl.-Chem. M. E. Spahr  
Laboratorium für Anorganische Chemie der ETH-Zürich  
Universitätstrasse 6, CH-8092 Zürich (Schweiz)  
Fax: (+ 41) 1-632-1111  
E-mail: nesper@inorg.chem.ethz.ch

Dr. M. Müller  
Laboratorium für Elektronenmikroskopie I der ETH-Zürich  
Dr. F. Krumeich, Prof. Dr. H.-U. Nissen  
Laboratorium für Festkörperphysik der ETH-Zürich