

Journal of Organometallic Chemistry, 414 (1991) 401–409
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
JOM 21878

Asymmetrische Katalysen

LXX *. Die hochenantioselektive Co-katalysierte Homo-Diels–Alder-Reaktion von Norbornadien mit Acetylenen

Henri Brunner * und Franz Prester

*Institut für Anorganische Chemie, Universität Regensburg, Universitätsstr. 31,
W-8400 Regensburg (Deutschland)*

(Eingegangen den 21. März 1991)

Abstract

The enantioselective homo Diels–Alder reaction of norbornadiene with monosubstituted acetylenes affords optically active deltacyclenes. The catalyst is a cobalt complex, which is prepared *in situ* from $\text{Co}(\text{acac})_3$, Et_2AlCl , and optically active phosphines. With catalysts containing Norphos, a quantitative yield can be achieved for 4-phenyl- and 4-n-butyl-deltacyclene with an enantiomeric excess of more than 98%. For some catalysts the solvent has a decisive influence on the chemical and optical yield.

Zusammenfassung

Die enantioselective Homo-Diels–Alder-Reaktion von Norbornadien mit monosubstituierten Acetylenen ergibt optisch aktive Deltacyclene. Der Katalysator ist ein Kobaltkomplex, der *in situ* aus $\text{Co}(\text{acac})_3$, Et_2AlCl und optisch aktiven Phosphinen dargestellt wird. Mit Norphos-haltigen Katalysatoren kann für 4-Phenyl- und 4-n-Butyldeltacyclen bei quantitativem Umsatz ein Enantiomerenüberschuß von über 98% erreicht werden. Bei manchen Katalysatoren hat das Lösungsmittel entscheidenden Einfluß auf die chemische und optische Ausbeute.

Einleitung

Verwendet man für die $[2 + 2 + 2]$ -Cycloaddition Diene wie Norbornadien mit den Doppelbindungen in 1,4-Position, so spricht man von einer Homo-Diels–Alder-Reaktion. Bei enantioselectiver Steuerung bietet sie die Möglichkeit, in einem Schritt am Bicyclus zwei neue Ringe unter Ausbildung von sechs neuen Stereozentren zu bilden. Ohne Katalysatorzusatz gelingt die Reaktion nur mit Acetylenen,

* LXIX. Mitteilung siehe Ref. 1.

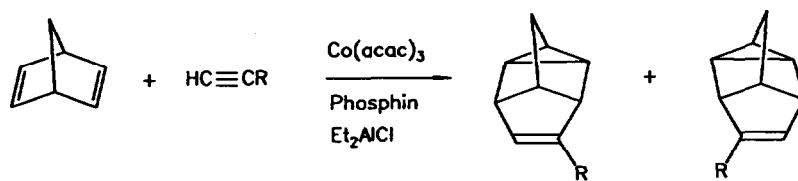
die durch stark elektronenanziehende Substituenten aktiviert sind [2,3]. Setzt man dagegen katalytisch aktive Metallkomplexe wie $\text{Co}(\text{acac})_3$ /Bisdiphenylphosphinoethan/ Et_2AlCl ein, so erhält man auch Produkte mit monosubstituierten Acetylenen wie Phenyl-, n-Butyl-, t-Butyl- und Trimethylsilylacetylen. Mit Hilfe von optisch aktiven Phosphinen als Cokatalysatoren können optisch aktive Cycloaddukte dargestellt werden [4,5].

Wir berichten in dieser Arbeit über die enantioselektive Umsetzung von Norbornadien und substituierten Acetylenen mit phosphinmodifizierten Kobalt(I)-Komplexen [6].

Katalyseansätze und Produktcharakterisierung

In Schema 1 sind die durchgeführten Reaktionen und die gebildeten Produkte dargestellt. Die polycyclischen Produkte I bis IV werden als Deltacyclene bezeichnet, die in Position 4 substituiert sind. Als Katalysatorvorstufe wird ein Kobalt(III)-Komplex, in der Regel Kobalttrisacetylacetonat, eingesetzt, der mit Diethylaluminiumchlorid zu einer Kobalt(I)-Verbindung reduziert wird. Der Katalysator ist bei Gegenwart von Phosphinliganden in Lösung stabil und führt bereits bei einer Konzentration von 0.2 Mol% zu beachtlichen Ergebnissen.

Die Reaktionen werden in THF, Benzol oder Gemischen aus beiden durchgeführt. Im Standardansatz werden 2×10^{-2} mMol Kobalttrisacetylacetonat und der 1.5fache molare Überschuß eines Chelatphosphins unter Stickstoffschutz in 1 ml Solvens gelöst. Dann gibt man je 10 mMol Norbornadien und Dienophil zu und tropft langsam, bei Benzol 1 ml und bei THF 5 ml, eine 1 M Lösung von Diethylaluminiumchlorid in Hexan zu. Dabei wechselt die Farbe der Lösung von tiefgrün nach braun, was die Bildung des katalytisch aktiven Komplexes anzeigt. Nach einigen Stunden Reaktionszeit (in der Regel 4 Stunden) bei 35°C wird die Reaktion abgebrochen. Zur Aufarbeitung wird das überschüssige Diethylaluminiumchlorid durch tropfenweise Zugabe von Isopropanol vernichtet. Danach werden alle flüchtigen Bestandteile im Hochvakuum bei Raumtemperatur abgezogen. Das Rohprodukt wird anschließend im Hochvakuum kugelrohrdestilliert, was in allen Fällen farblose Öle mit relativ hohen Siedepunkten ergibt.



- I: $\text{R} = \text{Ph}$
- II: $\text{R} = n\text{Bu}$
- III: $\text{R} = t\text{Bu}$
- IV: $\text{R} = \text{SiMe}_3$

Schema 1. [2 + 2 + 2]-Cycloaddition von Acetylenen an Norbornadien.

Die Produkte I bis IV werden durch IR-, ^1H -NMR- und Massenspektroskopie charakterisiert. Im IR-Spektrum tritt neben den erwarteten Banden eine charakteristische Absorption bei 800 cm^{-1} auf, die sich auf die Deformationsschwingung des Dreirings im Molekül zurückführen läßt. Im ^1H -NMR-Spektrum erscheinen die drei Methinprotonen aus dem Cyclopentenring im Bereich von 2 bis 3 ppm als breite Singulets. Das olefinische Protonensignal tritt in allen Fällen als doppeltes Dublett bei ca. 6 ppm auf. Die restlichen Gerüstprotonen fallen für II bis IV mit den Wasserstoffatomen der Substituenten im Bereich unter 2 ppm zusammen. Im EI-Massenspektrum treten neben den Fragmentpeaks die jeweiligen Molekülionen auf.

Enantiomerenanalytik

Die Bestimmung der chemischen und optischen Ausbeuten erfolgt durch Gaschromatographie. Da es sich bei den Deltacyclenen um reine Kohlenwasserstoffe handelt, werden peralkylierte Cyclodextrinsäulen [7,8] benützt, deren Trennwirkung auf dem Einschluß der Moleküle in den Hohlraum des Cyclodextrinrings beruht. Die Produkte I und II können auf einer perpentylierten β -Cyclodextrinsäule in die Enantiomeren getrennt werden, für III und IV ist eine Aufspaltung weder mit der permethylierten noch mit der perpentylierten Phase möglich. Die Ermittlung der chemischen Ausbeute erfolgt mit Hilfe eines internen Standards, über den Vergleich der Peakflächen von Produkt und Standard in Eichgemischen.

4-Phenyldeltacyclen (I)

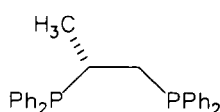
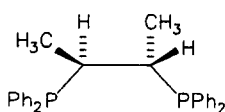
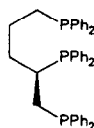
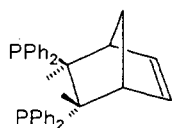
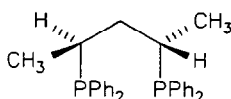
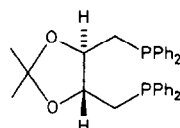
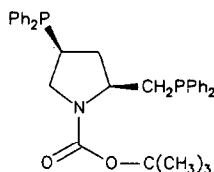
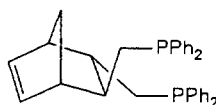
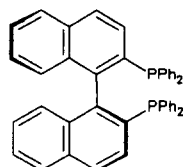
4-Phenyldeltacyclen (I) kann bei 80°C im Hochvakuum destilliert werden. Die optischen und chemischen Ausbeuten von 4-Phenyldeltacyclen werden auf der perpentylierten β -Cyclodextrinphase bei einer Säulentemperatur von 104°C bestimmt.

Als Kokatalysatoren werden die Diphosphine (+)-Propfos [9], (–)-Chiraphos [10], (+)-1,2,5-Phos [11], (+)-Norphos [12,13], (–)-BDPP [14], (–)-Diop [15], (–)-BPPM [16], (–)-Meno [17] und (+)-Binap [18] eingesetzt. In Schema 2 sind diese Liganden dargestellt.

Wenn man Propfos als chirale Hilfskomponente einsetzt, wird je nach Lösungsmittel eine andere Produktkonfiguration bevorzugt gebildet. In Benzol oder benzolhaltigen Solvensgemischen liegt sowohl die optische als auch die chemische Ausbeute im unteren Bereich. Dabei ist das Enantiomer mit positivem Drehsinn begünstigt (Tab. 1, Nr. 1, 2). In THF dagegen läßt sich die Induktion bis 80% ee steigern, allerdings liegt nun das andere Enantiomer im Überschuß vor. Der Umsatz ändert sich nicht merklich (Nr. 3).

Zur Verbesserung der chemischen Ausbeuten gibt es zwei Möglichkeiten. Erhöht man in Benzol die Katalysatorkonzentration um das Fünffache auf 1 Mol%, so ergibt dies einen beträchtlichen Anstieg der chemischen Ausbeute (Nr. 4). Eine Verlängerung der Reaktionszeit auf 40 Stunden erweist sich aber als die bessere Wahl. Während die Induktion unverändert bleibt, kann die chemische Ausbeute bis zum quantitativen Umsatz gesteigert werden (Nr. 5).

Chiraphos wäre bezogen auf die optische Ausbeute ein geeigneter Ligand. Der Umsatz dagegen ist außerordentlich niedrig (Nr. 6). Versuche, die Ausbeute durch

**(+)-Prophos****(-)-Chiraphos****(+)-1,2,5-Phos****(+)-Norphos****(-)-BDPP****(-)-Diop****(-)-BPPM****(-)-Meno****(+)-Binap**

Schema 2. Verwendete Phosphinliganden.

Verlängerung der Reaktionszeit oder Erhöhung der Reaktionstemperatur zu steigern, führen zu einer Verringerung der Induktion (Nr. 7, 8).

Mit dem Triphosphin 1,2,5-Phos ist in THF die optische Ausbeute mit 84.1% zwar hoch, die chemische Ausbeute liegt aber nur im Prozentbereich (Nr. 9).

Am deutlichsten kann man den Einfluß des Lösungsmittels beim Einsatz des Kobalt/Norphos-Katalysators erkennen (Tab. 2). In Benzol erreicht der Umsatz mit 20% nach 6 Stunden einen Grenzwert, der auch mit längerer Reaktionszeit nicht

Tabelle 1

Prophos, Chiraphos und 1,2,5-Phos als Liganden in der Reaktion zu 4-Phenyldeltacyclen (Standardansatz, wenn nicht anders angegeben)

Nr.	Ligand	Solvens	Reaktionszeit (h)	Ausbeute (%)	% ee (Drehsinn)	Anzahl Katalysen
1	Prophos	C ₆ H ₆	4	7.0–7.5	18.5–20.3(+)	3
2	Prophos	C ₆ H ₆ /THF ^a	4	6.8–7.3	12.1–12.5(+)	2
3	Prophos	THF	4	7.0–9.8	79.5–80.9(–)	3
4	Prophos	C ₆ H ₆	4	41.2	9.1(+)	1 ^b
5	Prophos	THF	40	> 99	78.9–79.7(–)	2
6	Chiraphos	THF	4	0.2–0.4	95.5–96.0(+)	2
7	Chiraphos	THF	40	39.9	60.7(+)	1
8	Chiraphos	THF	4	1.8	75.0(+)	1 ^c
9	1,2,5-Phos	THF	4	0.8	84.1(+)	1

^a 1:1. ^b 1 Mol% Katalysator. ^c Reaktionstemperatur 50 °C.

Tabelle 2

Norphos als Ligand in der Reaktion zu 4-Phenyldeltacyclen (Standardansatz, wenn nicht anders angegeben)

Nr.	Ligand	Solvens	Reaktionszeit (h)	Ausbeute (%)	% ee (Drehsinn)	Anzahl Katalysen
1	Norphos	C ₆ H ₆	1	8.8	98.4(+)	1
2	Norphos	C ₆ H ₆	2	18.0–18.4	97.0–97.1(+)	2
3	Norphos	C ₆ H ₆	4	16.7–20.0	97.0–99.1(+)	3
4	Norphos	C ₆ H ₆	6	20.0	95.0(+)	1
5	Norphos	C ₆ H ₆ /THF ^a	4	37.0	97.6(+)	1
6	Norphos	THF	2	70.4–71.2	99.4–99.6(+)	3
7	Norphos	THF	3	81.8–83.8	99.4–99.6(+)	2
8	Norphos	THF	4	> 99	98.4–99.6(+)	5

^a 1:1.

überschritten werden kann (Nr. 1, 2). Der Enantiomerenüberschuß liegt in jedem Fall über 95%, fällt aber mit längerer Reaktionszeit geringfügig ab (Nr. 3, 4). In einem 1:1-Gemisch aus THF und Benzol lassen sich die Ausbeuten nahezu verdoppeln (Nr. 5). Mit THF als Solvens ist die Ausbeute bereits nach 2 Stunden wesentlich höher als in Benzol (Nr. 6). Innerhalb von 4 Stunden läuft die Reaktion quantitativ ab. Das erhaltene Produkt ist mit minimal 98.4% ee in allen Fällen nahezu enantiomerenrein (Nr. 7, 8).

Nahezu optisch reines 4-Phenyldeltacyclen läßt sich auch mit BDPP erhalten. Nach 4 Stunden Reaktionszeit liegt das (+)-Enantiomer in einer optischen Reinheit von über 99% ee vor, gleichgültig ob Benzol, Benzol/THF 1:1 oder THF als Lösungsmittel verwendet wird (Tab. 3, Nr. 1–3). Die chemischen Ausbeuten für 4-Phenyldeltacyclen bewegen sich allerdings nur um 25%. Mit der Verlängerung der Reaktionszeit kann man den Umsatz nur unwesentlich steigern, die optische Ausbeute fällt dagegen stark ab (Nr. 4).

Tabelle 3 zeigt, daß sich eine Vergrößerung des von Kobalt und Ligand gebildeten Chelatrings negativ auf die Deltacyclenbildung auswirkt. Mit allen siebenring-

Tabelle 3

Sechs- und siebenringbildende Liganden in der Reaktion zu 4-Phenyldeltacyclen (Standardansatz, wenn nicht anders angegeben)

Nr.	Ligand	Solvens	Reaktionszeit (h)	Ausbeute (%)	% ee (Drehsinn)	Anzahl Katalysen
1	BDPP	C ₆ H ₆	4	24.4–25.0	99.4(+)	2
2	BDPP	C ₆ H ₆ /THF ^a	4	25.2–25.6	99.2–99.6(+)	2
3	BDPP	THF	4	25.0–25.8	99.3–99.4(+)	3
4	BDPP	THF	40	29.8	66.8(+)	1
5	Diop	C ₆ H ₆	4	25.4–27.2	18.5–20.3(–)	3
6	Diop	C ₆ H ₆ /THF ^a	4	–	–	2
7	Diop	THF	4	–	–	2
8	BPPM	C ₆ H ₆ /THF ^a	4	8.0–8.2	9.8(+)	2
9	Meno	C ₆ H ₆ /THF ^a	4	8.7–9.0	61.4–61.7(–)	2
10	Meno	THF	4	9.6	51.7(–)	1
11	Meno	THF	40	29.6	51.0(–)	1
12	Binap	C ₆ H ₆ /THF ^a	4	–	–	2

^a 1:1.

Tabelle 4

Variation der Phosphinliganden in der Reaktion zu 4-n-Butyldeltacyclen (Standardreaktion, wenn nicht anders angegeben)

Nr.	Ligand	Solvens	Reaktionszeit (h)	Ausbeute (%)	% ee (Drehsinn)	Anzahl Katalysen
1	Norphos	C ₆ H ₆ /THF ^a	4	28.9–30.0	97.9–98.0(+)	4
2	Norphos	THF	4	24.6–24.9	97.9–98.1(+)	2
3	Norphos	THF	4	> 99	97.6–98.0(+)	5 ^b
4	Prophos	C ₆ H ₆	4	70.0–70.4	6.7–7.0(+)	1
5	Prophos	THF	4	8.9–9.1	76.7–76.9(–)	2
6	Prophos	THF	4	26.4–27.3	78.9–80.3(–)	3 ^b
7	Diop	C ₆ H ₆ /THF ^a	4	25.8–26.2	–	2
8	Diop	THF	4	20.6–21.6	27.4–27.7(+)	3
9	Chiraphos	THF	4	20.0–20.9	19.6–20.1(–)	2
10	BDPP	C ₆ H ₆ /THF ^a	4	58.8–59.6	47.8–47.9(–)	2
11	Meno	THF	4	85.8	22.2(–)	1

^a 1:1. ^b 1 Mol% Katalysator.

bildenden Liganden bleibt die chemische Ausbeute im unteren Bereich (Nr. 5–12). Akzeptable Enantiomerenüberschüsse werden nur mit Meno erreicht. Dabei läßt sich in THF der Umsatz von unter 10% auf 30% steigern, wenn die Reaktionszeit von 4 auf 40 Stunden verlängert wird (Nr. 11, 12). Binap bleibt unter den gegebenen Reaktionsbedingungen unreaktiv (Nr. 12). Erwähnenswert ist der Lösungsmiteleinfluß bei der Verwendung von Diop als Cokatalysator. Wenn THF als Solvens benutzt wird, sei es in reiner Form oder im Gemisch mit Benzol, kann keine Produktbildung beobachtet werden. In Benzol nimmt die Ausbeute Werte im Bereich von knapp 30% an, die optische Ausbeute bleibt noch etwas niedriger (Nr. 5–7).

4-n-Butyldeltacyclen (II)

Wird als Dienophil statt Phenylacetylen 1-Hexin eingesetzt, so erhält man mit den Kobalt/Phosphin-Katalysatoren optisch aktives 4-n-Butyldeltacyclen (II), das bei 80 °C im Ölpumpenvakuum destilliert werden kann. Für die Analytik von II kann wie für I die perpentylierte β -Cyclodextrinsäule benutzt werden. Die optimale Trennwirkung erreicht man bei einer Säulentemperatur von 65 °C.

Im folgenden werden nur noch Liganden eingesetzt, die bereits bei der Bildung von 4-Phenyldeltacyclen zu guten Ergebnissen führten. Die Katalyseansätze werden 4 Stunden bei 35 °C gerührt, anschließend wird wie vorher beschrieben aufgearbeitet.

Die Ansätze mit Norphos zeigen die besten Ergebnisse. Aus Tabelle 4 ist jedoch ersichtlich, daß die Reaktion zu 4-n-Butyldeltacyclen unempfindlich auf einen Lösungsmittelwechsel von Benzol zu THF reagiert (Nr. 1, 2). Obwohl die optischen Ausbeuten sehr hoch sind, liegt die chemische Ausbeute nach 4 Stunden noch unter 30%. Bei Erhöhung der Katalysatorkonzentration von 0.2 Mol% auf 1 Mol% können diese Ergebnisse entscheidend verbessert werden. 4-n-Butyldeltacyclen entsteht wiederum mit einem optischen Überschuß von über 97% ee in quantitativer Ausbeute (Nr. 3).

Mit dem Kobaltkatalysator und Prophos als Ligand tritt beim Übergang von Benzol zu THF als Solvens eine Konfigurationsumkehr des Produktes II ein. Führt man die Reaktion in Benzol durch, so wird das (+)-drehende Enantiomer in geringem Überschuß gebildet (Nr. 4). Mit 1 Mol% Katalysator entsteht II in einer Ausbeute von ca. 70%. Ersetzt man Benzol durch THF, so erhält man in weitaus höherer optischer Ausbeute (–)-4-n-Butyldeltacyclen (Nr. 5). Durch die Steigerung der Katalysatorkonzentration kann die chemische Ausbeute auf 27% verbessert werden, wobei die optische Induktion knapp unter 80% ee liegt (Nr. 6).

Überraschenderweise stellt sich heraus, daß Diop die Reaktion von Norbornadien mit 1-Hexin auch in THF katalysiert. Bei der Synthese der Phenylverbindung I waren selbst Ansätze, die THF im Lösungsmittelgemisch mit Benzol enthielten, unreaktiv. Diop ist aber auch hier als Cokatalysator nicht besonders geeignet. Sowohl die chemische als auch die optische Ausbeute liegt unter 30% (Nr. 7, 8). Chiraphos verhält sich ähnlich (Nr. 9), während mit BDPP die optische Induktion und mit Meno die chemische Ausbeute ansteigt (Nr. 10, 11).

4-t-Butyldeltacyclen (III) und 4-Trimethylsilyldeltacyclen (IV)

Aus Norbornadien und 3,3-Dimethylbutin wird 4-t-Butyldeltacyclen (III) gebildet, das im Hochvakuum bei 50°C destilliert wird. Mit dem Kobalt/Norphos-Katalysator muß die Reaktionszeit auf 20 Stunden erhöht werden, um eine Ausbeute von 40% zu erlangen. 4-Trimethylsilyldeltacyclen (IV) wird aus Trimethylsilylacetylen und Norbornadien synthetisiert. Mit Norphos als Cokatalysator in THF kann IV nach 4 Stunden in 28% Ausbeute isoliert werden. Es destilliert bei 70°C im Hochvakuum.

Die Produkte 4-t-Butyldeltacyclen (III) und 4-Trimethylsilyldeltacyclen (IV) werden in der üblichen Weise dargestellt und charakterisiert. Eine Enantiomerenentrennung auf einer der peralkylierten Cyclodextrinsäulen gelingt jedoch nicht.

Experimentelles

Alle Reaktionen werden in einer Atmosphäre von getrocknetem und nachgereinigtem Stickstoff durchgeführt. Benzol und THF wurden in Umlaufapparaturen über Na/K-Legierung getrocknet und stickstoffgesättigt. Die Lösung von Diethylaluminiumchlorid in Hexan wurde in einer Flasche mit Serumkappe aufbewahrt und mit einer Spritze entnommen. Zur ¹H-NMR-Spektroskopie diente ein Gerät Bruker WM 250 (250 MHz). Die gaschromatographischen Messungen wurden an einem Gerät Perkin Elmer F20 mit einer 40 Meter langen Lipodex C-Säule vorgenommen. Das Gerät arbeitet mit einem Flammenionisationsdetektor (FID), für die Auswertung wird ein Spectra Physics Integrator verwendet.

Katalyseansätze

Allgemeine Arbeitsvorschrift: 7.1 mg (2.0×10^{-2} mMol) Kobalttrisacetylacetonat und 3.0×10^{-2} mMol eines Chelatphosphins werden in einem Schlenkrohr stickstoffgesättigt und in 1 ml Solvens gelöst. Anschließend gibt man 1.0 ml (10.0 mMol) Norbornadien und 10.0 mMol Acetylen zu. Je nach Lösungsmittel tropft man eine 1 M Lösung von Diethylaluminiumchlorid in Hexan zu (Benzol: 1 ml;

THF: 5 ml). Die Ansätze werden 4 h auf 35°C thermostatisiert. Danach werden 5 ml Isopropanol zugetropft. Die flüchtigen Bestandteile werden im Hochvakuum abgezogen. Den zähflüssigen Rückstand destilliert man im Hochvakuum in einer Kugelrohrapparatur.

4-Phenyldeltacyclen (I). Sdp. 80°C/Hochvakuum; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, int. TMS): 7.03–7.41 ppm (5H, m), 6.28 ppm (1H, dd, *J* = 3.1 Hz), 2.92 ppm (1H, s, breit), 2.58 ppm (1H, s, breit), 2.01 ppm (1H, s, breit), 1.59 ppm (1H, m), 1.46 ppm (2H, d, *J* = 1.3 Hz), 1.32 ppm (1H, q, *J* = 0.6 Hz), 1.30 ppm (1H, q, *J* = 0.6 Hz); [α]₂₀^D = 56.4 (CHCl₃, *c* 1); Elementaranalyse: Gef.: C, 92.84; H, 7.42; C₁₅H₁₄ (194.27) ber.: C, 92.74; H, 7.26%.

4-n-Butyldeltacyclen (II). Sdp. 80°C/Ölpumpenvakuum; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, int. TMS): 5.67 ppm (1H, dd, *J* = 3.0 Hz), 2.51 ppm (1H, s, breit), 2.39 ppm (1H, s, breit), 2.13 ppm (2H, t, *J* = 7.0 Hz), 1.97 ppm (1H, s, breit), 0.85–1.65 (12H, m); [α]₂₀^D = 0.85 (CHCl₃, *c* 1); Elementaranalyse: Gef.: C, 89.37; H, 10.44; C₁₃H₁₈ (174.24) ber.: C, 89.59; H, 10.41%.

4-t-Butyldeltacyclen (III). Sdp. 50°C/Hochvakuum; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, int. TMS): 5.61 ppm (1H, dd, *J* = 3.0 Hz), 2.56 ppm (1H, s, breit), 2.50 ppm (1H, s, breit), 1.88 ppm (1H, s, breit), 1.46 ppm (2H, t, 1.4 Hz), 1.28 ppm (1H, m), 1.19 ppm (1H, m), 1.08 ppm (9H, s); Elementaranalyse: Gef.: C, 89.54; H, 10.38; C₁₃H₁₈ (174.27) ber.: C, 89.59; H, 10.41%.

4-Trimethylsilyldeltacyclen (IV). Sdp. 70°C/Hochvakuum; ¹H-NMR (250 MHz, CDCl₃, int. TMS): 6.37 ppm (1H, dd, *J* = 2.8 Hz), 2.66 ppm (1H, s, breit), 2.55 ppm (1H, s, breit), 1.88 ppm (1H, s, breit), 1.57 ppm (1H, m), 1.50 ppm (2H, t, *J* = 1.4 Hz), 1.19 ppm (1H, m), 1.13 ppm (1H, m), 0.14 ppm (9H, s); Elementaranalyse: Gef.: C, 75.58; H, 9.62; C₁₂H₁₈Si (190.36) ber.: C, 75.25; H, 9.53%.

Analytik

Die chemischen und optischen Ausbeuten werden auf einer 40 m langen perentylierten β -Cyclodextrinsäule bestimmt. Dazu löst man das destillierte Produkt in 2 ml absolutem Methylenchlorid und gibt den internen Standard zu.

4-Phenyldeltacyclen (I). Säulentemperatur: 104°C, Injektortemperatur: 180°C, Detektortemperatur: 200°C, Fluß: 4–5 ml H₂ bei 1.7 bar. Die Retentionszeiten betragen 7.7 min für Naphthalin (interner Standard) sowie 124.7 min und 128.2 min für (–)- und (+)-4-Phenyldeltacyclen.

4-n-Butyldeltacyclen (II). Säulentemperatur: 65°C, Injektortemperatur: 180°C, Detektortemperatur: 200°C, Fluß: 3–4 ml H₂ bei 1 bar. Dabei ergeben sich die Retentionszeiten 10.3 min für Biphenyl (interner Standard) sowie 78.3 min und 80.8 min für (–)- und (+)-4-n-Butyldeltacyclen.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, für die Unterstützung dieser Arbeit.

Literaturverzeichnis

- 1 H. Brunner, K. Amberger, T. Wischert und J. Wiehl, Bull. Soc. Chim. Belg., im Druck.
- 2 A.T. Blomquist und Y.C. Meinwald, J. Am. Chem. Soc., 81 (1959) 667.

- 3 H.K. Hall, *J. Org. Chem.*, 25 (1960) 42.
- 4 H. Brunner, M. Muschiol und F. Prester, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 680; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 653.
- 5 M. Lautens, J.C. Lautens und A.C. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, 112 (1990) 5627.
- 6 F. Prester, Dissertation, Universität Regensburg, 1991.
- 7 V. Schurig und H.-P. Nowotny, *Angew. Chem.*, 102 (1990) 969; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 29 (1990) 939.
- 8 W.A. König, *Nachr. Chem. Tech. Lab.*, 37 (1989) 471.
- 9 M.D. Fryzuk und B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, 100 (1978) 5491.
- 10 M.D. Fryzuk und B. Bosnich, *J. Am. Chem. Soc.*, 99 (1977) 6262.
- 11 H. Brunner und H.J. Lautenschlager, *Synthesis*, (1989) 706.
- 12 H. Brunner und W. Pieronczyk, *Angew. Chem.*, 91 (1977) 655; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 18 (1979) 620.
- 13 H. Brunner, W. Pieronczyk, B. Schönhammer, K. Streng, I. Bernal und J. Korp, *Chem. Ber.*, 114 (1981) 1137.
- 14 J. Bakos, I. Toth, B. Heil und L. Marko, *J. Organomet. Chem.*, 279 (1985) 23.
- 15 H.B. Kagan und T.P. Dang, *Chem. Commun.*, (1971) 481.
- 16 K. Achiwa, *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (1976) 8265.
- 17 P. Aviron-Violet, Y. Golleuille und J. Varagnet, *J. Mol. Catal.*, 5 (1979) 41.
- 18 A. Miyashita, A. Yasuda, H. Takaya, K. Toriumi, T. Ho, T. Suchi und R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.*, 102 (1980) 7932.