

beispielsweise werden in der Thietan-Reihe nur Enantiomerenreinheiten bis zu 17% erzielt^[17].

Ein eingegangen am 13. Juli 1979 [Z 317]

- [1] Paterno-Büchi-Reaktion: H. Meier in *Houben-Weyl-Müller: Methoden der Organischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. IV/5b, S. 838, Thieme, Stuttgart 1975.
 [2] (1a): $[\alpha]_{D}^{20} = -50.2^{\circ}$ (Aceton).
 [3] Hanau TQ 150 Quecksilber-Mitteldruckbrenner hinter Pyrex.
 [4] Diastereomerengemisch (3a): $K_p = 140-145^{\circ}\text{C}$ (Bad)/0.005 mbar; IR (CCl₄): 1722 cm^{-1} (C=O).
 [5] (3a), Hauptkomponente: $F_p = 79-80^{\circ}\text{C}$ (aus 80proz. Ethanol); $[\alpha]_{D}^{20} = -70.9^{\circ}$ (Aceton); ¹H-NMR (90 MHz, CCl₄, TMS): $\delta = 0.30-2.07$ (m, 18H), 0.83, 1.21, 1.28, 1.37 (4 s, 4 CH₃), 4.39-4.67 (m, 1H), 7.12-7.32 (m, 3 aromat. H), 7.43-7.55 (m, 2 aromat. H).
 [6] (4a): $K_p = 140-150^{\circ}\text{C}$ (Bad)/0.005 mbar; IR (CCl₄): 1729 cm^{-1} (C=O); ¹H-NMR (C₆H₆): $\delta = 2.84, 3.20$ (2 s, 2 OCH₃ von Hauptprodukt), 2.82, 3.23 (2 s, 2 OCH₃), 4.38, 4.55 (AB, $J = 6.7$ Hz, CH₂ von Hauptprodukt), 4.38, 4.58 (AB, $J = 6.7$ Hz, CH₂).
 [7] H. Gotthardt, W. Lenz, *Tetrahedron Lett.* 1979, 2879.

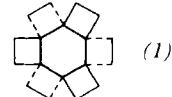
Multiple Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Umlagerungen an einem Pentaspirohexadecanol^[**]

Von Lutz Fitjer und Detlef Wehle^[*]

Professor Wolfgang Lüttke zum 60. Geburtstag gewidmet

Polycyclische Kohlenwasserstoffe, bei denen ein Zentralring der Kantenzahl m ($m = 4, 6, 8 \dots$) mit m peripheren Ringen der Kantenzahl n ($n = 3, 4, 5 \dots$) so verknüpft ist, daß jede Kante des Zentralringes zugleich Kante eines peripheren Ringes ist ($[m.n]$ Coronane^[1]), sind bisher nicht bekannt. Diese Verbindungen besitzen eine ungewöhnliche Topologie und lassen interessante chemische und physikalisch-chemische Eigenschaften erwarten. Zu ihrer Synthese bieten sich Umlagerungskaskaden^[2] als bisher nicht genutzte Möglichkeiten zum Aufbau sich wiederholender Teilstrukturen an.

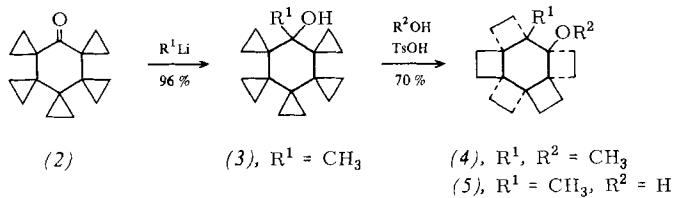
Wir berichten hier über die Auslösung einer Kaskade von Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Umlagerungen an 16-Methyl-pentaspiro[2.0.2.0.2.0.2.0.2.1]hexadecan-16-ol (3) als einer möglichen Schlüsselsequenz zur Synthese des [6.4]Coronans (1).



Wir erhielten (3)^[3] in 96% Ausbeute durch Umsetzung von Pentaspiro[2.0.2.0.2.0.2.0.2.1]hexadecan-16-on (2)^[4] mit Methylolithium in Ether. Beim Erhitzen auf 60 °C in methanolischer Lösung mit katalytischen Mengen *p*-Toluolsulfinsäure lagert sich (3) in 24-48 h über vier gaschromatographisch nachweisbare Zwischenstufen^[5] in einen durch präparative Gaschromatographie^[5] isolierbaren Feststoff um, dem wir aufgrund seiner Bildungsweise^[6] sowie seiner physikalischen Daten^[7] die Struktur eines 1-Methoxy-2-methyl-hexacyclo[12.2.0.0^{2,5}.0^{5,8}.0^{8,11}.0^{11,14}]hexadecans (4) zuordnen. Bei der Umlagerung unter sonst gleichen Bedingungen in Aceton/Wasser (8:2) entstand der Alkohol (5)^[8].

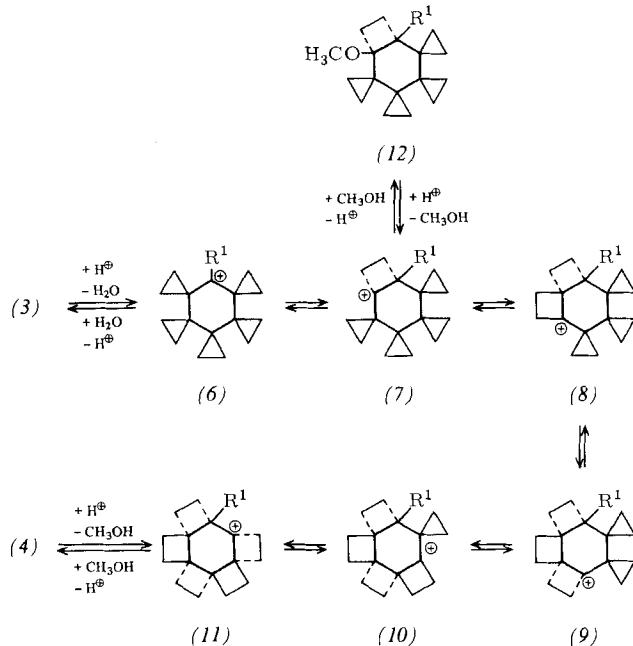
[*] Priv.-Doz. Dr. L. Fitjer, D. Wehle
 Organisch-chemisches Institut der Universität
 Tammanstraße 2, D-3400 Göttingen

[**] Polyspirane, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – Als 1. und 2. Mitteilung sollen gelten: L. Fitjer, *Angew. Chem.* 88, 803, 804 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 762, 763 (1976).



- (2) (3), $R^1 = \text{CH}_3$ (4), $R^1, R^2 = \text{CH}_3$
 (5), $R^1 = \text{ClI}_3, R^2 = \text{H}$

Für die Bildung von (4) und von (5) ist eine fünffache Cyclopropylmethyl-Cyclobutyl-Umlagerung über die ionischen Zwischenstufen (6)-(11) anzunehmen^[6,9]. Zur Absicherung des vorgeschlagenen Reaktionsverlaufes haben wir die Methanolyse von (3) unterbrochen, das unverbrauchte (3) auf begleitende Umlagerungsprodukte geprüft sowie das erste gaschromatographisch nachweisbare Zwischenprodukt^[5] isoliert und charakterisiert. Da sich das zurückgewonnene (3) als einheitlich erwies und dem ersten gaschromatographisch nachweisbaren Zwischenprodukt^[5] die Struktur (12)^[10] zu kommt, kann als sicher gelten, daß die Umlagerung (3) → (4) ohne vorherige Addition von Methanol an (6) über die Zwischenstufe (7) verläuft. Bei den verbleibenden drei Zwischenprodukten^[5], die zeitlich später als (12) auftreten, darf es sich demnach um die Methylether von (8), (9) und (10) handeln.



Diese Ergebnisse lassen eine eingehendere Prüfung von Umlagerungskaskaden zur Darstellung von [m.n]Coronanen als durchaus lohnend erscheinen. So sollte durch Variation von R^1 die Anellierung eines weiteren Ringes an (11) und damit eine Synthese des [6.4]Coronans (1) möglich werden, während über eine an m und n orientierte Anpassung des zur Umlagerung verwendeten Polyspirans auch andere [m.n]Coronane zugänglich erscheinen.

Ein eingegangen am 7. August 1979 [Z 318]

- [1] Definitionsgemäß gilt der vorgeschlagene Trivialname [m.n]Coronane (lat. corona = Kranz, Krone) nur für solche Verbindungen, für die zentrosymmetrische Formen denkbar sind.
 [2] Unter einer Umlagerungskaskade verstehen wir eine im Sinne von Grund und Folge verknüpfte Kette von Umlagerungen.
 [3] (3), $F_p = 276-278^{\circ}\text{C}$ (Kapillare); IR (CCl₄): $\nu_{\text{O-H}} = 3634, \nu_{\text{C-H}} = 3076, 3005 \text{ cm}^{-1}$; ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃, CHCl₃, int.): $\delta = 1.53$ (s, 3H, CH₃), 0.60 bis 1.00 (m, 21H); ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃): $\delta = 1.17, 1.35, 1.78$ (C_{ax}), 7.84, 10.97, 12.60 (C_{app}), 25.12 (CH₃), 25.74, 26.91, 30.09 (C_{quat}), 71.81 (C-16); MS: 244 (M^+ , 2%), 216 ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 100%).
 [4] L. Fitjer, *Angew. Chem.* 88, 804 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 763 (1976).

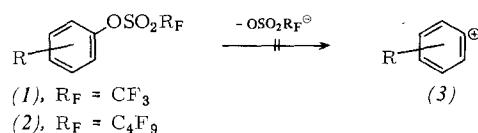
- [5] $2.5\text{ m} \times \frac{1}{4}''$ Allglassystem, 10% OV 210 auf Varaport 30, 60/80 mesh, 160°C ; relative Retentionszeiten gaschromatographisch nachweisbarer Produkte in der Reihenfolge ihres Auftretens: 1.85 (3), 1.52 (2), 1.37, 1.29, 1.15, 1.00 (4).
- [6] Vgl. hierzu die Ergebnisse der säurekatalysierten Umlagerung von Spiro[2.4]heptan-4-ol: *M. Hanack, H.-J. Schneider, Justus Liebigs Ann. Chem. 686, 8 (1965).*
- [7] (4), $\text{Fp} = 80\text{--}100^\circ\text{C}$ (Kapillare); IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{H}) = 2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CCl_4 , TMS ext.): $\delta = 1.20$ (s, 3H, CH_3), 1.20–2.20 (m, 20H), 3.06 (s, 3H, OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.90, 18.61, 21.78, 22.07, 22.46, 22.53, 23.98, 27.32, 29.17, 33.10, 36.29$ ($\text{C}_{\text{sek.}}$, CH_3), 50.69 (OCH_3), 57.34, 57.78, 58.82 (C-5, 8, 11), 65.07, 65.77 (C-2, 14), 92.40 (C-1); MS: 258 (M^+ , 9%), 230 ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 100%).
- [8] (5), $\text{Fp} = 252\text{--}256^\circ\text{C}$ (Kapillare); IR (CCl_4): $\nu(\text{O}=\text{H}) = 3618$, $\nu(\text{C}=\text{H}) = 2800\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 , int.): $\delta = 0.80\text{--}2.30$ (m, 21H, unterlegt mit einem s), 1.40 (s, 3H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 16.18, 18.36, 21.83, 21.98, 22.42, 27.27, 29.10, 30.47, 32.40, 40.36$ ($\text{C}_{\text{sek.}}$, CH_3), 57.44, 57.49, 58.77 (C-5, 8, 11), 64.87, 66.07 (C-2, 14), 88.52 (C-1); bei Erhöhung der Auflösung auf 0.10 Hz wird das Signal bei $\delta = 22.42$ in zwei intensitätsgleiche Signale mit einer Frequenzdifferenz von 0.17 Hz aufgelöst; MS: 244 (M^+ , 4%), 216 ($M^+ - \text{C}_2\text{H}_4$, 88%), 3,5-Dinitrobenzoat: $\text{Fp} = 132\text{--}135^\circ\text{C}$.
- [9] Das in (7)–(11) als Teilstruktur enthaltene 1-Methylcyclobutyl-Kation ist um >2 kcal/mol stabiler als das in (6)–(10) enthaltene 1-Methyl-cyclopropylmethyl-Kation: *R. P. Kirchen, T. S. Sorensen, J. Am. Chem. Soc. 99, 6687 (1977).*
- [10] (12), $\text{Fp} = 240\text{--}244^\circ\text{C}$ (Kapillare); IR (KBr): $\nu(\text{C}=\text{H}) = 3077, 3000, 2937, 2820\text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (60 MHz, CDCl_3 , CHCl_3 int.): $\delta = -0.50$ bis 1.00 (m, 16H, Cyclopropan- CH_2), 1.12 (s, 3H, CH_3), 1.25–1.80 (m, 4H, Cyclobutan- CH_2), 3.20 (s, 3H, OCH_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (25.2 MHz, CDCl_3): $\delta = 4.49, 5.17, 5.73, 6.74, 8.14, 8.57, 8.81, 11.57$ (Cyclopropan- $\text{C}_{\text{sek.}}$), 20.77, 24.94, 25.12 (Cyclobutan- $\text{C}_{\text{sek.}}$, CH_3), 22.15, 24.42, 24.56, 26.06 (C_{piro}), 48.36 (CCH_3), 52.24 (OCH_3), 81.51 (COCH_3); MS: 258 (M^+ , 19%), 243 (20%), 230 (76%), 215 (92%), 202 (100%).

Entstehung von Phenylkationen bei der Solvolysen eines Dieninyl-trifluormethansulfonats^[**]

Von Michael Hanack und Ulrich Michel[†]

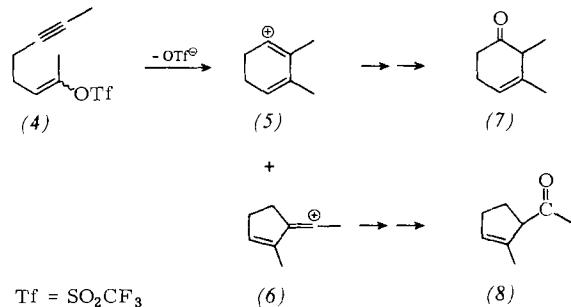
Professor Wolfgang Lüttke zum 60. Geburtstag gewidmet

Phenylkationen (3) lassen sich durch Solvolysen von Arylestern auch bei Verwendung der Superabgangsgruppen Triflat (Trifluormethansulfonat) und Nonaflat (Nonafuorbutansulfonat) nicht erzeugen; Aryl triflate (1) und -nonaflates (2) reagieren in nucleophilen Lösungsmitteln nur unter Spaltung der $\text{O}=\text{S}$ -Bindung^[1].

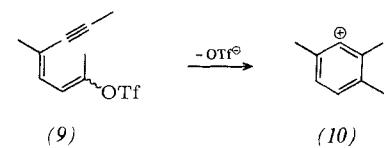


Das Phenylkation ist, wie Rechnungen gezeigt haben, 29 bzw. 4 kcal/mol stabiler als das Methyl- bzw. Vinylkation, aber 11 bzw. 18 kcal/mol weniger stabil als das Ethyl- bzw. 1-Methylvinylkation^[2]. Ein experimentell überzeugender Nachweis von Phenylkationen (3) gelang bei der Dediazierung von Aryldiazoniumsalzen^[3].

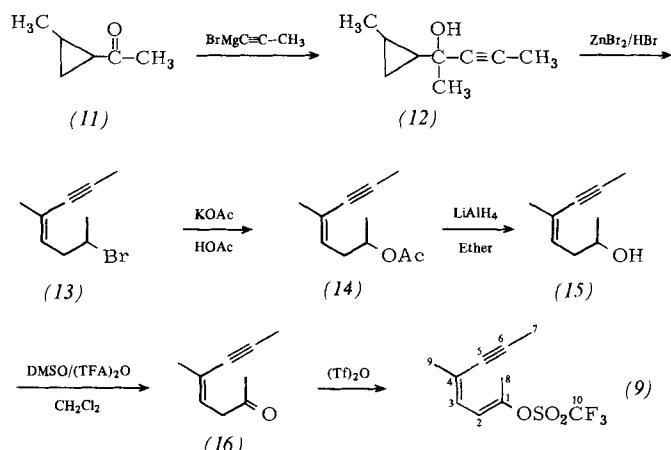
Wir berichten über erste Versuche, Phenylkationen auf einem prinzipiell neuen Weg zu erzeugen. Wie wir schon früher fanden, können durch Solvolysen entstandene Vinylkationen unter Beteiligung einer Dreifachbindung reagieren. So ergab die Solvolysen von 1-Methyl-1-hepten-5-inyltriflat (4) in wässrigem Trifluorethanol die Ketone (7) und (8) durch Substitution der cyclischen Vinylkationen (5) bzw. (6)^[4].



Wir versuchten, ein (4) entsprechendes Dieninyltriflat zu solvolysieren, um zu prüfen, ob es zu aromatischen Verbindungen cyclisiert. Wenn das der Fall ist, könnte ein Phenylkation als Zwischenstufe postuliert werden.



Für das Dieninyltriflat ist eine *cis*-substituierte $\text{C}^3=\text{C}^4$ -Doppelbindung notwendig. Als Dienin-Derivat wählten wir 1,4-Dimethyl-1,3-heptadien-5-inyltriflat (9), das vergleichsweise einfach zugänglich ist^[5] (siehe Schema 1).



Schema 1. Synthese von (9) [6]. Alle Zwischenprodukte wurden eindeutig charakterisiert. DMSO: Dimethylsulfoxid; (TFA)₂O: Trifluoressigsäureanhydrid; (Tf)₂O: Trifluormethansulfonsäureanhydrid.

Das Dieninyltriflat (9) wurde in Lösungsmitteln verschiedener Ionisierungsstärke und Nucleophilie solvolysiert; die Zusammensetzung der Solvolyseprodukte wurde durch Kapillargaschromatographie, durch ^1H - und $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektroskopie der abgetrennten Produkte sowie durch Vergleich mit authentisch synthetisierten Präparaten bestimmt (Tabelle 1).

Die Produkte in Tabelle 1 sind charakteristisch für die Solvolysen von (9) unter Bildung eines Vinylkations; dieses kann durch Eliminierung zum Diin (17) oder durch Substitution mit dem Lösungsmittel zum Ether (18a) oder über das Enol (18b) zum Keton (16) reagieren. Die Bildung des Phenols (19b) oder der Phenylether (19a) und (19c) deutet auf die Beteiligung der Dreifachbindung bei der Solvolysen hin: Dabei entsteht als Zwischenstufe das Phenylkation (10), dessen Substitution durch das Lösungsmittel zu (19a), (19b) oder (19c) führt. Die Produktzusammensetzung zeigt die für

[*] Prof. Dr. M. Hanack, Dipl.-Chem. U. Michel
Institut für Organische Chemie der Universität
Lehrstuhl für Organische Chemie II
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.