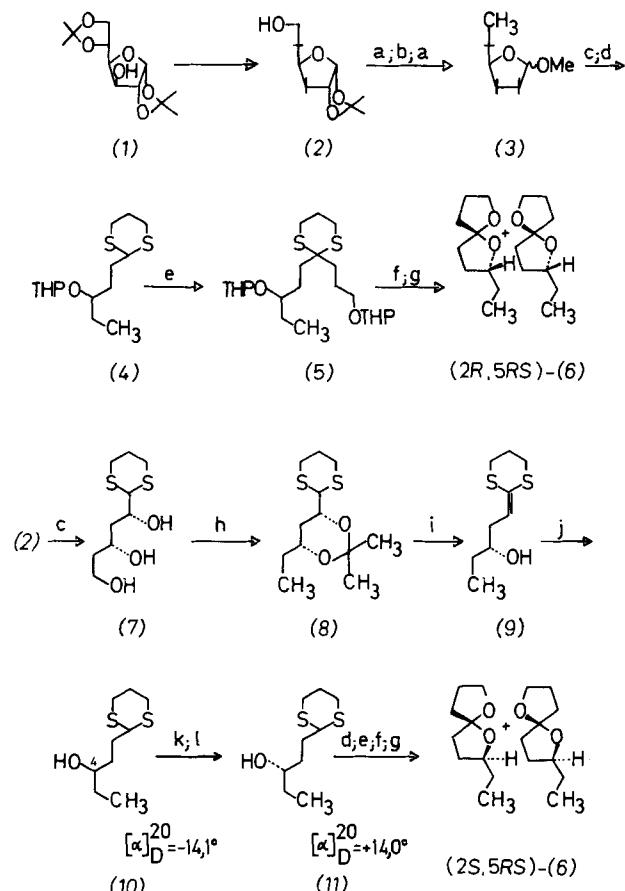


tion^[2]. Chalcogran kommt in den Käfern als Diastereomerengemisch [(2R,5R):(2R,5S) oder (2S,5R):(2S,5S) ca. 1:1] vor.

Gaschromatogramme der flüchtigen Inhaltsstoffe von *P. chalcographus* und seinem sympatrisch verbreiteten Verwandten *P. quadridens* (Htg.) sind nicht unterscheidbar^[3], obwohl die Käfer unter natürlichen Bedingungen sehr wohl zwischen den Pheromonbouquets der einzelnen Spezies differenzieren. Eine solche Artsspezifität könnte wie bei anderen Borkenkäfern^[4] auf unterschiedlicher Chiralität des Hauptpheromons beruhen.

Als Voraussetzung für die Klärung dieser Frage haben wir optisch reines (2R,5RS)-Chalcogran (2R,5RS)-(6) aus D-Glucose synthetisiert. Kohlenhydrate sind für die Synthese hochreiner optisch aktiver Naturstoffe in vielerlei Beziehung ideale Ausgangsmaterialien. Nutzt man zum Beispiel bei der Reaktion von Zuckern mit Thiolen^[5] zu Dithioacetalen 1,3-Propandithiol, so erhält man praktisch aus jedem Zucker eine nach Corey-Seebach^[6] verknüpfbare Dithianverbindung und damit eine Fülle leicht zugänglicher chiraler Synthone für die Synthese chiraler Naturstoffe. Wir haben dieses Prinzip zur Herstellung der offenkettigen, vollständig geschützten Chalcogranvorstufe (5) angewendet.

Ausgehend von D-Glucose können über die Diisopropylidenverbindung (1) die 3,5-Didesoxyverbindung (2)^[7] und die Tetradesoxyverbindung (3) synthetisiert werden (siehe Sch-



Schema 1. a) In THF: NaH; CS₂; CH₃I zum Xanthogenat. (n-Bu)₃SnH-Reduktion in siedendem Toluol; Azobisisobutyronitril als Radikalkettenstarter. Säulen-chromatographie. b) Methanol/HCl ca. 3%. Rohsirup weiterverarbeitet. c) 1,3-Propandithiol in CHCl₃/MeOH 98:2 v/v; BF₃·Et₂O-Katalyse. d) 3,4-Dihydro-2H-pyran in Dioxan, HOTs-Katalyse. e) In THF: 1.1 Äquiv. BuLi ($-70 \rightarrow -20^\circ\text{C}$); 1.5 h; bei -70°C Br-(CH₂)₃-OTHP gelöst in THF zutropfen. f) 8 Äquiv. Collidin-HCl und 4 Äquiv. HgO in 60 ml MeOH/H₂O 2:1 v/v unter Rückfluß; ca. 1 h. g) H⁺. h) Aceton, CuSO₄, H₂SO₄ als Katalysator, ca. 1 h; TsCl/Pyridin; LiAlH₄-Reduktion. i) In THF: 2.2 Äquiv. BuLi ($-20^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$). j) In THF: 1 Äquiv. LiAlH₄, Rückfluß. k) In THF: (10) und 1.1 Äquiv. PPh₃ vorgeben; 2.2 Äquiv. Benzoesäure und 2.4 Äquiv. Azodicarbonsäure-diethylester zusammen gelöst in THF zutropfen. l) MeO⁻ in MeOH.

ma 1). Umsetzung von (3) mit 1,3-Propandithiol ergibt den offenkettigen, optisch aktiven Dithianalkohol, der als Tetrahydropyranyl-(THP)-Derivat (4) mit THP-geschütztem 3-Brom-1-propanol nach Corey-Seebach^[6] zur offenkettigen, blockierten (2R)-Chalcogran-Vorstufe (5) verknüpft werden kann. Spaltung des Dithians zum Keton^[8] und Entfernung der THP-Schutzgruppen im sauren Medium führen unter spontaner Cyclisierung zum gewünschten Diastereomerengemisch (2R,5RS)-(6) (siehe Schema 1). Nach gaschromatographischer Reinigung beträgt der Drehwert $[\alpha]_D^{20} = +18.4$ ($c=3.7$ in Pentan)^[9].

Bessere Ausbeuten an (ungeschütztem) (4) [d. h. ca. 70 % (10) statt ca. 30% (4)], ergibt die alternative Reaktionsfolge, die von der Didesoxyverbindung (2) ausgeht. (2) kann direkt in das offenkettige Thioacetal (7) umgewandelt werden, das seinerseits die Isopropylidenverbindung (8) liefert. Eliminierung mit Butyllithium führt zum Ketenthioacetal (9)^[10], das zu (10) hydriert werden kann^[11].

Der offenkettige Alkohol (10) mit (R)-Konfiguration an C-4 lässt sich in ein Benzoat mit (S)-Konfiguration umwandeln^[12]. Nach Abspaltung der Estergruppierung deutet ein Vergleich der Drehwerte $[\alpha]_D^{20} = -14.1$ für (10) und +14.0 für (11) auf vollständige Inversion an C-4. (11) wurde in analoger Sequenz wie (ungeschütztes) (4) zu (2S,5RS)-Chalcogran umgesetzt (siehe Schema 1).

Eingegangen am 12. September 1979,
ergänzt am 17. April 1980 [Z 523]

- [1] W. Francke, V. Heemann, B. Gerken, J. A. A. Renwick, J. P. Vité, Naturwissenschaften 64, 590 (1977).
- [2] W. Francke, G. Hindorf, W. Reith, Angew. Chem. 90, 915 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 892 (1978); W. Francke, W. Reith, G. Bergström, J. Tengö, Naturwissenschaften 67, 199 (1980); R. Baker, R. Herbert, Ph. E. Howse, O. T. Jones, W. Francke, W. Reith, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1980, 52.
- [3] 50-m-Kapillaren mit WG 11 und Marlophen 87 als stationäre Phasen unter Temperaturprogramm von 60–150 °C mit 3 °C/min.
- [4] E. L. Plummer, T. E. Stewart, K. Byrne, G. T. Pearce, R. M. Silverstein, J. Chem. Ecol. 2, 307 (1976).
- [5] E. Fischer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27, 673 (1894).
- [6] D. Seebach, Synthesis 1969, 17.
- [7] D. H. R. Barton, S. W. McCombie, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1975, 1574; A. Zobacova, V. Hermankova, Z. Kefurtova, J. Jary, Coll. Czech. Chem. Commun. 40, 3505 (1975).
- [8] H. Redlich, H.-J. Neumann, H. Paulsen, Chem. Ber. 110, 2911 (1977).
- [9] Vgl. auch L. R. Smith, H. J. Williams, R. M. Silverstein, Tetrahedron Lett. 1978, 3231; K. Mori, M. Sasaki, S. Tamada, T. Sugano, S. Masuda, Tetrahedron 35, 1601 (1979).
- [10] T. van Es, Carbohydr. Res. 32, 370 (1974); D. Horton, J. D. Wander, ibid. 13, 33 (1970).
- [11] M. Y. H. Wong, E. R. Gray, J. Am. Chem. Soc. 100, 3548 (1978).
- [12] G. Grynkiewicz, H. Burzynska, Tetrahedron 32, 2109 (1976).

4,5-Benzotricyclo[4.1.0.0^{1,3}]hept-4-en^[**]

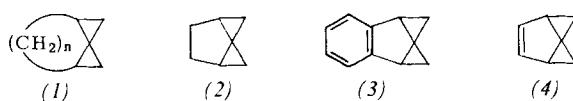
Von Udo H. Brinker und Joachim Streu^[*]

Intramolekulare Additionen von Carbenen an C=C-Doppelbindungen sind oft der entscheidende Reaktionsschritt beim Aufbau ungewöhnlicher, hochgespannter Kohlenwasserstoffe^[1]. Nach diesem Prinzip lassen sich gespannte Polycyclen mit integrierter Bicyclo[1.1.0]butan-^[2] und Spiroopen-tan-Einheit (1) ($n=2, 3$)^[3] herstellen. Tricyclo[4.1.0.0^{1,3}]heptan (2)^[3a,b] verfügt über eine hohe Winkelspannung, die sich in seinem thermischen Verhalten widerspiegelt^[4]. In den

[*] Dr. U. H. Brinker, cand. chem. J. Streu
Abteilung für Chemie der Universität
Universitätstraße 150, D-4630 Bochum 1

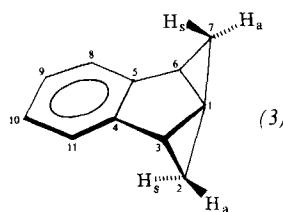
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Der Firma Degussa (Frankfurt) danken wir für Chemikalien, Dr. W. Dietrich für die ¹³C- und 250-MHz-¹H-NMR-Spektren der Titelverbindung, Dipl.-Chem. U. Günther für die Analyse von deren ¹H-NMR-Spektrum und Prof. Klärner für Diskussionsbeiträge.

noch nicht bekannten ungesättigten Kohlenwasserstoffen (3) und (4)^[5] besteht erstmals die Möglichkeit der Wechselwirkung der Cyclopropanringe der Spiropentan-Einheit mit dem aromatischen bzw. olefinischen π -Elektronensystem.



Wir berichten über eine einfache Synthese und einige Eigenschaften von 4,5-Benzotricyclo[4.1.0.0^{1,3}]hept-4-en (3), dem ersten Beispiel dieser Klasse von Kohlenwasserstoffen.

Addition von Dibromcarben an *o*-Divinylbenzol ergibt *o*-(2,2-Dibromcyclopropyl)styrol (5)^[6]. Umsetzung von (5) mit Methylolithium (Molverhältnis 1:1, Ether) bei -50°C führt nur zum Gemisch der Kohlenwasserstoffe (3) und (7) (35:65) in einer isolierten Ausbeute von 90–95%. Das Produktverhältnis von (3) und (7) zeigt eine ähnliche Temperaturabhängigkeit, wie sie bereits Skattebøl bei der Umsetzung von 1,1-Dibrom-2-(3-butienyl)cyclopropan mit Methylolithium beobachtete^[3a,b]. Mit steigender Temperatur unter sonst gleichen Bedingungen wird die Reaktion selektiver [(3) und (7) bei $25^{\circ}\text{C} = 15:85$]. Unter der Voraussetzung, daß die konkurrierenden Reaktionen von (6), d. h. die intramolekulare Addition des Cyclopropylidens^[7] an die Vinylgruppe zu (3) und die Cyclopropyliden-Allen-Umlagerung zu (7), aus der gleichen Zwischenstufe erfolgen, deutet dieses Ergebnis darauf hin, daß die Temperaturabhängigkeit des Produktverhältnisses von (3) und (7) durch eine niedrige isoselektive Temperatur^[8] bestimmt wird; T_{iso} wird auf -80°C geschätzt.



Bei Raumtemperatur wird neben (3) und (7) in Spuren auch das Alkin (8) gefunden, das sich unter den basischen Bedingungen durch Isomerisierung des Allens (7) gebildet haben kann^[9]. In Gegenwart von überschüssigem Methylolithium entsteht (9), wahrscheinlich durch Methylierung des Benzylanions von (8)^[9]. Temperaturen zwischen -55 und -90°C begünstigen die Bildung von *o*-(2-Bromcyclopropyl)- und *o*-(2-Brom-2-methylcyclopropyl)styrol(en). Diese Produkte dürften durch Protonierung bzw. Methylierung der durch Halogen-Metall-Austausch in (5) gebildeten Zwischenstufe entstanden sein.

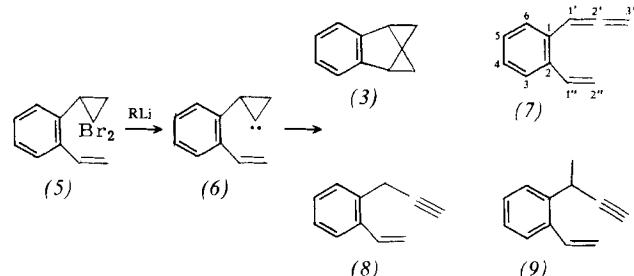
Die Trennung von (3) und (7) mit den üblichen Standard-Chromatographie-Methoden (LC, DC, GC, HPLC) erwies sich als schwierig. Die Reinsubstanzen können jedoch folgendermaßen erhalten werden: Nach Umsetzung der Mischung von (3) und (7) in flüssigem Ammoniak mit Natriumamid (3 Äquivalente) wird (3) von einem etwa gebildeten Natriumacetylid destillativ abgetrennt. Die Umsetzung der Mischung mit einer gesättigten ethanolischen Silbernitratlösung ermöglicht die Gewinnung von (7) in reiner Form. In diesem Fall reagiert offenbar nur (3) zu höhersiedenden Produkten, von denen (7) destillativ abgetrennt werden kann (siehe Tabelle 1)^[10].

(3)^[10] kristallisiert in farblosen, gegen Luftsauerstoff empfindlichen Nadeln vom $\text{Fp} = 13.5\text{--}15.5^{\circ}\text{C}$ (Pantan). Aufgrund der C_2 -Symmetrie ist das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum einfach (Tabelle 1). Die aromatischen Protonen bilden ein AA'BB'-,

Tabelle 1. Einige spektrale Daten der Verbindungen (3) und (7).

(3), $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 250 MHz): $\delta = 7.24$ (2H, H-9, 10), 7.03 (2H, H-8, 11), $J_{9,10} = 7.45$ Hz, $J_{8,9} = 7.38$ Hz, $J_{8,10} = 1.42$ Hz, $J_{8,11} = 0.58$ Hz, 1.74 (2H, H-3, 6), 1.66 (2H, H-2 _a , 7 _a), 1.28 (2H, H-2 _a , 7 _a), $J_{3,2a} = J_{6,7a} = 6.7$ Hz, $J_{3,2a} = J_{6,7a} = 3.3$ Hz, $J_{2a,2a} = J_{3a,7a} = -4.4$ Hz; $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 22.63 MHz): $\delta = 149.0$ (C-4, 5), 126.0 (C-8, 9, 10, 11), 25.1 (C-3, 6), 19.1 (C-1), 15.7 (C-2, 7); MS (70 eV): $m/e = 143$ (15%, $M^+ + 1$), 142 (100, M^+), 141 (73, $M^+ - 1$), 115 (11), 91 (6); UV (<i>n</i> -Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 209$ nm ($\epsilon = 59\,500$), 230 (8400 sh), 275 (2900), 283 (3200)
(7), $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 60 MHz): $\delta = 5.04$ (d, $J_{1',3'} = 7$ Hz, 2H, H-3'), 5.28 (dd, $J_{2',E,1'} = 11$ Hz, $J_{2',E,2'} = 1.5$ Hz, 1H, H-2'E), 5.56 (dd, $J_{2',Z,1'} = 17.5$ Hz, 1H, H-2'Z), 6.43 (t, $J_{1',3} = 7$ Hz, 1H, H-1'), 6.76–7.56 (m, 5H, H-1'', 3, 4, 5, 6); IR (CCl_4): $\nu = 1940 \text{ cm}^{-1}$ (C=C=C); UV (<i>n</i> -Hexan): $\lambda_{\text{max}} = 228$ nm ($\epsilon = 38\,000$), 258 (3200)

die Dreiring-Protonen ein ABX-System. Die detaillierte Analyse beider Systeme ermöglicht nur die exakte Bestimmung der Parameter der aromatischen Protonen. Protonen und Kopplungskonstanten des ABX-Systems können unter der Annahme zugeordnet werden, daß die benzyllischen



Wasserstoffatome H-3 und H-6 bei tieferem Feld in Resonanz treten als H-2_a und H-7_a auf. Für diese Zuordnung ergibt sich die Protonensequenz in Tabelle 1. Das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum weist nur fünf Signale auf, die durch „off-resonance“-Entkopplung zugeordnet werden können (Tabelle 1). Die Symmetrie von (3) spiegelt sich in der Bandenarmut seines IR-Spektrums wider. Die UV-Banden sind gegenüber entsprechenden Banden von Modellverbindungen wie 2,3-Benzobicyclo[4.1.0]hept-2-en^[11] und 2,3-Benzobicyclo[3.1.0]hex-2-en^[11] um 4–9 bzw. 5–11 nm bathochrom verschoben. (3) ist thermisch wenig stabil; seine Halbwertszeit beträgt bei 56°C in CCl_4 ca. 40 min.

Eingegangen am 3. März 1980 [Z 525]

- [1] a) W. Kirmse: Carbene Chemistry. 2. Aufl. Academic Press, New York 1971; A. P. Krapcho, Synthesis 1978, 77; b) A. Greenberg, J. F. Lieberman: Strained Organic Molecules. Academic Press, New York 1978; A. de Meijere, Angew. Chem. 91, 867 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 809 (1979).
- [2] D. M. Lemal, F. Menger, G. W. Clark, J. Am. Chem. Soc. 85, 2529 (1963).
- [3] a) L. Skattebøl, Chem. Ind. (London) 1962, 2146; b) J. Org. Chem. 31, 2789 (1966); c) M. S. Baird, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1974, 197; d) G. Becher, L. Skattebøl, Tetrahedron Lett. 1979, 1261.
- [4] Z. Smith, B. Andersen, S. Bunce, Acta Chem. Scand. A 31, 557 (1977); (2) isomerisiert zu 3-Methenyl-1,5-hexadien mit einer um 20 bis 22 kcal/mol geringeren Aktivierungsenergie ($E_A = 35.56 \pm 0.25$ kcal/mol, $\lg A = 14.21 \pm 0.12$) als Spiropentan: H. M. Frey, R. G. Hopkins, L. Skattebøl, J. Chem. Soc. B 1971, 539.
- [5] (4) ist formal das Produkt der intramolekularen Addition von *cis*-2-(1,3-Butadienyl)cyclopropyliden: U. H. Brinker, I. Fleischhauer, Angew. Chem. 91, 424 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 396 (1979).
- [6] L. Skattebøl, J. Org. Chem. 29, 2951 (1964).
- [7] Die intramolekularen Reaktionen der auf metallorganischem Weg erzeugten Cyclopropyliden-Bromolithium-Carbenoide stimmen weitgehend mit denen freien Cyclopropylidene überein: W. M. Jones, U. H. Brinker in A. P. Marchand, R. E. Lehr: Pericyclic Reactions. Vol. I. Academic Press, New York 1977.
- [8] B. Giese, Angew. Chem. 89, 162 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 125 (1977).
- [9] E. V. Dehmow, G. C. Ezimora, Tetrahedron Lett. 1971, 563, 1599.
- [10] Korrekte Elementaranalysen wurden für die Verbindungen (3), (7) und (9) erhalten.
- [11] A. L. Goodman, R. H. Eastman, J. Am. Chem. Soc. 86, 908 (1964); R. C. Hahn, P. H. Howard, S.-M. Kong, G. A. Lorenzo, N. L. Miller, ibid. 91, 3558 (1969).