

- [132] *N. J. Turro, W. R. Cherry, M. F. Mirbach, M. J. Mirbach*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 7388 (1977).

[133] *B. M. Trost, R. M. Cory*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 5573 (1971).

[134] a) *N. J. Turro, C. A. Renner, W. H. Waddell, T. J. Katz*, *J. Am. Chem. Soc.* **98**, 4320 (1976); b) *B. M. Trost, P. H. Scudder, R. M. Cory, N. J. Turro, V. Ramamurthy, T. J. Katz*, *J. Org. Chem.* **44**, 1264 (1979).

[135] *E. L. Allred, B. R. Beck*, *Tetrahedron Lett.* **1974**, 437.

[136] a) *N. J. Turro, K.-C. Liu, W. Cherry, J.-M. Liu, B. Jacobson*, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 555; b) *H. Quast, A. Fuss, A. Heublein*, *Angew. Chem.* **92**, 55 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19**, 49 (1980); c) *N. J. Turro, J.-M. Liu, H. D. Martin, M. Kunze*, *Tetrahedron Lett.* **1980**, 1299.

[137] *S. Masamune, H. Zenda, M. Wiesel, N. Nakatsuka, G. Bigam*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 2727 (1968).

[138] *L. A. Paquette, R. E. Wingard, Jr., R. K. Russell*, *J. Am. Chem. Soc.* **94**, 4739 (1972).

[139] a) *W. Adam, N. Carballera, O. De Lucchi*, *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 2107 (1980); b) *W. Adam, O. De Lucchi*, *ibid.* **102**, 2109 (1980); c) *Angew. Chem.*, im Druck.

[140] *S. S. Hixson, P. S. Marianó, H. E. Zimmerman*, *Chem. Rev.* **73**, 531 (1973).

[141] *A. P. Krapcho*, *Synthesis* **1978**, 77.

[142] *H. Dürr, R. Gleiter*, *Angew. Chem.* **90**, 591 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 559 (1978).

[143] *K. K.-w. Shen, R. G. Bergman*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 1655 (1977).

[144] *H. Dürr, W. Schmidt, R. Sergio*, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1974**, 1132.

[145] *G. L. Closs, W. A. Böll, H. Heyn, V. Dev*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 173 (1968).

[146] a) *T. Miyashi, Y. Nishizawa, T. Sugiyama, T. Mukai*, *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 6109 (1977); b) *Y. Nishizawa, T. Miyashi, T. Mukai*, *ibid.* **102**, 1176 (1980).

[147] *H. Tsuruta, K. Kurabayashi, T. Mukai*, *J. Am. Chem. Soc.* **90**, 7167 (1968).

[148] *J. C. Hinshaw, E. L. Allred*, *Chem. Commun.* **1969**, 72.

[149] a) *L. A. Paquette, M. J. Wyvatt, H. C. Berk, R. E. Moerch*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 5845 (1978); b) *L. A. Paquette, J. D. Kramer, P. B. Lavrik, M. J. Wyvatt*, *J. Org. Chem.* **42**, 503 (1977).

[150] *P. S. Engel, C. J. Nalepa, R. A. Leckonby, W.-K. Chae*, *J. Am. Chem. Soc.* **101**, 6435 (1979).

[151] a) *J. P. Snyder*, Ph. D. Thesis, Cornell University, Ithaca 1965; *Diss. Abstr.* **26**, 5728 (1966); b) *D. W. McNeil, M. E. Kent, E. Hedaya, P. F. D'Angelo, P. O. Schissel*, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 3817 (1971).

[152] *P. S. Engel, R. A. Hayes, L. Keifer, S. Szilagyi, J. W. Timberlake*, *J. Am. Chem. Soc.* **100**, 1876 (1978).

[153] *W. Adam, F. Mazenod*, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.

[154] *M. B. Robin*: *Higher Excited States of Polyatomic Molecules*. Vol. II. Academic Press, New York 1974, S. 68ff.

## ZUSCHRIFTEN

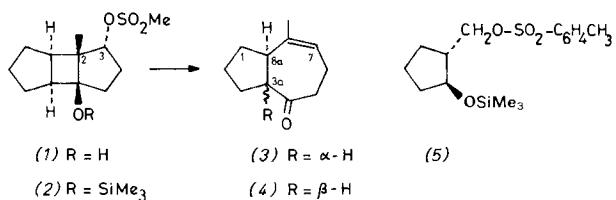
Zuschriften sind kurze vorläufige Berichte über Forschungsergebnisse aus allen Gebieten der Chemie. Vom Inhalt der Arbeiten muß zu erwarten sein, daß er aufgrund seiner Bedeutung, Neuartigkeit oder weiten Anwendbarkeit bei sehr vielen Chemikern allgemeine Beachtung finden wird. Autoren von Zuschriften werden gebeten, bei Einsendung ihrer Manuskripte der Redaktion mitzuteilen, welche Gründe in diesem Sinne für eine dringliche Veröffentlichung sprechen. Die gleichen Gründe sollen im Manuskript deutlich zum Ausdruck kommen. Manuskripte, von denen sich bei eingehender Beratung in der Redaktion und mit auswärtigen Gutachtern herausstellt, daß sie diesen Voraussetzungen nicht entsprechen, werden den Autoren mit der Bitte zurückgesandt, sie in einer Spezialzeitschrift erscheinen zu lassen, die sich direkt an den Fachmann des behandelten Gebietes wendet.

## **Fluoridinduzierte Fragmentierung von Trimethylsilyloxy-sulfonaten zu *cis*-verknüpften Hexahydroazulenonen<sup>[\*\*]</sup>**

Von *Lutz-F. Tietze* und *Ulrich Reichert*<sup>[\*]</sup>

Spaltungsreaktionen vom Typ der heterolytischen Fragmentierung<sup>[1]</sup> haben große Bedeutung bei der stereoselektiven Synthese von Olefinen<sup>[2]</sup>, der Herstellung cyclischer Verbindungen mittlerer Ringgrößen<sup>[3]</sup> sowie der Bildung substituierter Ringsysteme definierter Konfiguration<sup>[4]</sup>. Allgemein und einfach anwendbar ist die baseinduzierte Fragmentie-

nung der Monosulfonate von 1,3-Diolen. Dieses Verfahren hat jedoch den großen Nachteil, daß im stark basischen Reaktionsmedium Kondensationen<sup>[4]</sup> und Isomerisierungen in  $\alpha$ -Stellung zur neu gebildeten Carbonylgruppe auftreten können<sup>[5]</sup>. So entsteht bei Fragmentierung von Verbindungen des Strukturtyps (1) mit Kalium-*tert*-butanolat oder Kaliumhydroxid hauptsächlich der thermodynamisch stabilere *trans*-verknüpfte Bicyclus vom Typ (4). Die fluoridinduzierte Fragmentierung<sup>[6]</sup> des Silylethers (2) führt dagegen ausschließlich zum *cis*-verknüpften Hexahydroazulenon (3). (3) entspricht der Teilstruktur der Sesquiterpene vom Typ des Eregoyazins<sup>[7]</sup>.

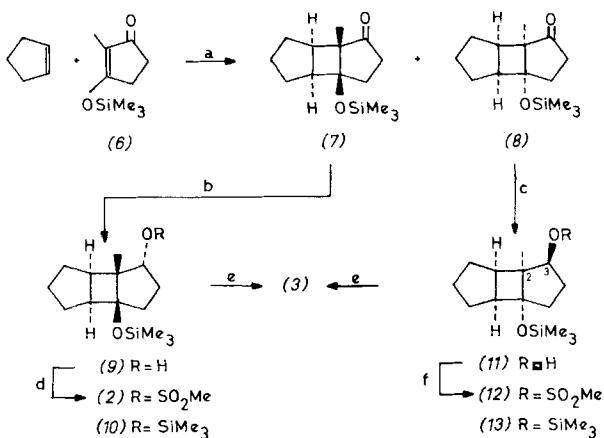


Zur Synthese von (2) wurde ein 35:1-Gemisch von Cyclopenten und dem Trimethylsilylether (6), der durch Reaktion von 2-Methylcyclopantan-1,3-dion mit Hexamethyldisilazan/Imidazol mit 91% Ausbeute hergestellt werden kann, photochemisch bei  $-60^{\circ}\text{C}$  umgesetzt (Schema 1). Man erhielt nach Chromatographie die Cyclobutan-Derivate (7) und (8) im Verhältnis von ca. 3:2 (Gesamtausb. 52%). (7) bzw. (8) wurden mit  $\text{LiAlH}_4$  zu den kristallinen Alkoholen (9) ( $\text{Fp} = 74^{\circ}\text{C}$ ) bzw. (11) ( $\text{Fp} = 71^{\circ}\text{C}$ )<sup>[8a]</sup> reduziert, die durch Reaktion mit Methansulfonylchlorid die Sulfonate (2) und (12)<sup>[8b]</sup> ergaben. Aufgrund der starken sterischen Abschirmung der Hydroxygruppe verlief die Reaktion bei (11) sehr langsam und war auch nach 100 h noch nicht vollständig.

Umsetzung von (2) und (12) mit Kaliumfluorid in Gegenwart von [18]Krone-6 in Dichlormethan ergab mit 78% bzw. 76% Ausbeute den *cis*-verknüpften Bicyclus (3) als einziges Produkt. Zur Synthese von (3) ist die Trennung von (7) und (8) also nicht erforderlich. Die Bildung der (Z)-C=C-Doppelbindung in (3) ist in Einklang mit der *trans*-Anordnung der Substituenten an C-2 und C-3 in (2) und in (12).

[\*] Prof. Dr. L.-F. Tietze, Dipl.-Chem. U. Reichert  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.



Schema 1. a: Quecksilberhochdrucklampe, Quarzapparatur, 4 h, -60°C; Chromatographie an Silicagel mit Ether/Pentan (1:3); 31% (7),  $R_F$ =0.56; 21% (8),  $R_F$ =0.58. - b: LiAlH<sub>4</sub>, Ether, 3 h, 42°C (83%). - c: LiAlH<sub>4</sub>, Ether, 3 h, 42°C (90%). - d: MeSO<sub>2</sub>Cl, Pyridin, Dimethylaminopyridin (DMAP) [9], 8 h, 20°C (86%). - e: KF, [18]Krone-6, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 4 h, 20°C (78/76%). - f: MeSO<sub>2</sub>Cl, Pyridin, DMAP [9], 100 h, 20°C (68%). Die Ausbeuten beziehen sich auf isolierte und analysenreine Produkte.

Unter den Reaktionsbedingungen isomerisierte (3) auch nach 48 h nicht. Behandlung von (3) mit Kalium-*tert*-butanolat führte dagegen zu einem 1:4-Gemisch von (3) und (4). Die Strukturen von (3) und (4) sind in Einklang mit den analytischen Daten (vgl. <sup>[10]</sup>).

Versuche mit anderen nucleofugen Gruppen verliefen weniger einheitlich. So ergab (9) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid/Pyridin direkt zu 50% das Fragmentierungsprodukt (3) und zusätzlich 35% (10); aus (11) wurden 46% (3) und 35% (13) erhalten. Es ist anzunehmen, daß primär wenigstens teilweise die Trifluormethansulfonate entstanden sind, die durch nucleophilen Angriff des ebenfalls gebildeten Trifluormethansulfonat-Ions an der Silylgruppe zu (3) fragmentieren. Bei dieser Reaktion freigesetzter Trifluormethansulfinsäure-trimethylsilylester könnte dann nicht umgesetztes (9) bzw. (11) zu (10) bzw. (13) silylieren.

- [2] Beispiele aus dem Bereich der Naturstoffsynthese sind u. a.: E. J. Corey, R. B. Mitra, H. Uda, J. Am. Chem. Soc. 86, 485 (1964); R. Zurflüh, E. N. Wall, J. B. Sidall, J. A. Edwards, ibid. 90, 6224 (1968).
- [3] Durch Doppelfragmentierung ist auch ein Zugang zu Makroliden möglich: a) D. Sternbach, M. Shibuya, F. Jaisli, M. Bonetti, A. Eschenmoser, Angew. Chem. 91, 670 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 634 (1979); b) M. Shibuya, F. Jaisli, A. Eschenmoser, ibid. 91, 672 (1979) bzw. 18, 636 (1979); c) siehe Zitat 3 in [3a].
- [4] a) G. Kinast, L.-F. Tietze, Chem. Ber. 109, 3626 (1976); b) L.-F. Tietze, G. Kinast, H. C. Uzar, Angew. Chem. 91, 576 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 541 (1979).
- [5] B. D. Challand, H. Hikino, G. Kornis, G. Lange, P. de Mayo, J. Org. Chem. 34, 794 (1969).
- [6] Die fluoridinduzierte Fragmentierung einer Trimethylsilyl-Kohlenstoffverbindung wurde bereits beschrieben: H. Gerlach, Helv. Chim. Acta 60, 3039 (1977).
- [7] W. Vichnewski, J. Org. Chem. 42, 3910 (1977), zit. Lit.
- [8] a) Die relative Konfiguration an C-3 in (9) und (11) wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch unter Verwendung des Verschiebungsreagens Yb(fod)<sub>3</sub> bestimmt; b) die isomeren Methansulfonate (2) und (12) zersetzen sich in reiner Form bei Raumtemperatur. Nach 48 h konnte aus dem schwarzen Öl mit 16% Ausb. ein Gemisch von (3) und (4) isoliert werden.
- [9] G. Hofle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, Angew. Chem. 90, 602 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 569 (1978).
- [10] <sup>1</sup>H-NMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): (3):  $\delta$ =5.56 (m, 7-H), 3.55 [m,  $J_{3a,8a}$ =9.5 Hz (durch Entkopplungsexperiment ermittelt, Einstrahlung bei  $\delta$ =1.63), 3a-H], 2.77 (m, 8a-H), 2.55 (br. s, 5-H<sub>2</sub>), 1.70 (s, CH<sub>3</sub>), 2.40-1.30 (m, 8 aliphat. H). (4):  $\delta$ =5.56 (m, 7-H), 3.04 (m, 3a-H), 2.95-2.65 (m, 8a-H), 2.39 (br. s, 5-H<sub>2</sub>), 1.78 (s, CH<sub>3</sub>), 2.40-1.30 (m, 8 aliphat. H).
- [11] Synthese durch Umsetzung von *trans*-(2-Hydroxycyclopentylmethyl)-*p*-toluolsulfonat [4a] mit Trimethylsilylchlorid in Pyridin/Ether; Ausb. 82%.

### Die Diagonalwechselwirkung im Vierring. Experimenteller Nachweis einer dominierenden circumanularen Konjugation: 5,6-Dimethylenbicyclo[2.1.1]hexan<sup>[\*\*]</sup>

Von Hans-Dieter Martin, Mirjana Eckert-Maksić und Bernhard Mayer<sup>[\*]</sup>

Professor Alfred Roedig zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Diagonalwechselwirkung im Vierring mit ihren chemischen<sup>[11]</sup> und spektroskopischen<sup>[21]</sup> Konsequenzen ist eine der interessantesten Transanularbeziehungen. Aus UV- und

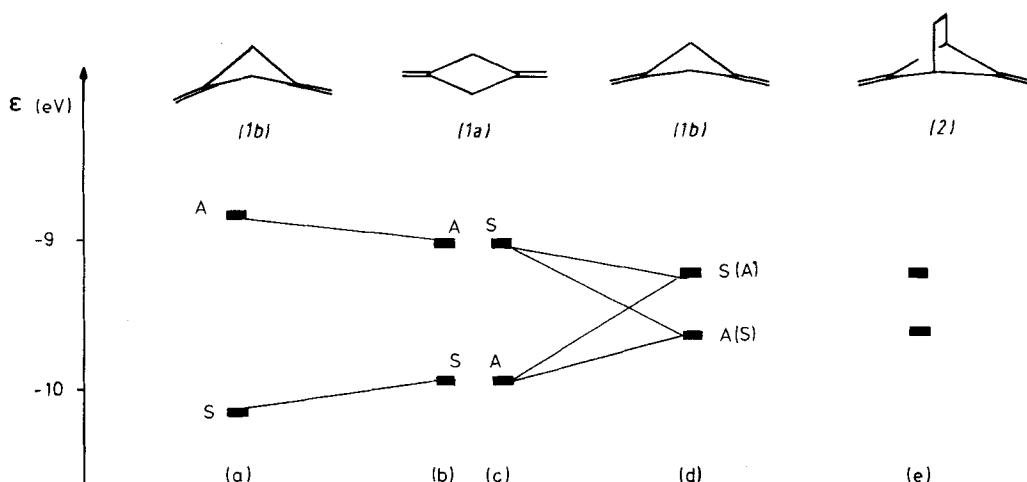


Abb. 1. Orbitalkorrelationsdiagramm. (a)-(e) siehe Text.

Der Anwendungsbereich der beschriebenen Fragmentierungsreaktion scheint auf gespannte cyclische Systeme beschränkt zu sein. So setzt sich der Silylether (5)<sup>[11]</sup> mit Kaliumfluorid/[18]Krone-6 innerhalb von 24 h bei 20°C nicht um.

Eingegangen am 13. Mai 1980 [Z 568]

[1] C. A. Grob, P. W. Schiess, Angew. Chem. 79, 1 (1967); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 6, 1 (1967); C. A. Grob, ibid. 81, 543 (1969) bzw. 8, 535 (1969), zit. Lit.

[\*] Prof. Dr. H.-D. Martin, Dipl.-Chem. B. Mayer  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg  
Dr. M. Eckert-Maksić  
z. Zt. Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg

[\*\*] 37. Mitteilung über Kleine Ringe. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Prof. Dr. R. Gleiter für die Bereitstellung des PE-Spektrometers. - 36. Mitteilung: H.-D. Martin, C. Heller, B. Mayer, H.-D. Beckhaus, Chem. Ber. 113, 2589 (1980).