

Anders als (3) reagieren die Lithium-Verbindungen (7) mit Aldehyden und Ketonen (8) überwiegend in γ -Stellung zu den δ -Hydroxy-enolcarbamaten (9); geringe Mengen der weniger polaren Allylisomere (10) sind chromatographisch leicht abtrennbar (Tabelle 1). Mit Ausnahme von *E*-(9e) ($^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $^3J_{1,2} = 13$ Hz) und (9g) werden *Z*-Enolester (9) erhalten [(9a), (9d) und *Z*-(9e): $^3J_{1,2} = 6$ Hz; (9b) und (9c): $^4J_{1,2} = 1.1$ Hz^[5a]]. Die reagierende Spezies (7) ist somit dort, wo es sterisch möglich ist, 1*Z*-konfiguriert^[1,2].

Wir vermuten, daß (7) als enges Ionenpaar vorliegt, in dem das Lithium-Kation durch den komplexierenden Carbamoyl-Sauerstoff am α -C-Atom festgehalten wird (Abb. 1a); als Folge davon reagiert die Carbonylverbindung (8) über einen sechsgliedrigen Übergangszustand^[8,9] (Abb. 1b) mit (7) in γ -Stellung.

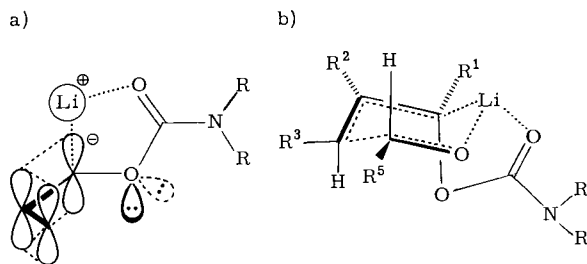
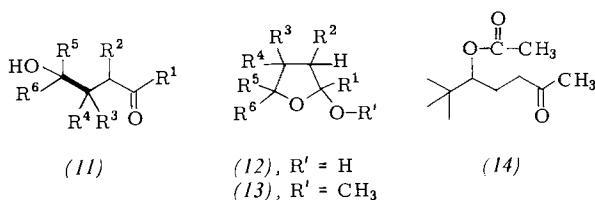


Abb. 1. a) (7) als enges Ionenpaar. b) Übergangszustand der Addition von Carbonylverbindungen an (7).

Aus (9) werden mit $\text{TiCl}_4/\text{H}_2\text{O}$ oder CH_3OH die γ -Hydroxycarbonylverbindungen (Homoaldole) (11) als Lactole (12) oder als Lactolether (13) gewonnen. Nach Schutz der Hydroxygruppe in (9) führt die Deblockierung zu präparativ nützlichen Homoaldol-Derivaten mit freier Carbonylgruppe. So ergibt das Acetat von (9b) mit 94% Ausbeute das γ -Acetoxyketon (14).



Arbeitsvorschrift

(9): Alle Operationen sind unter N_2 bei strengem Feuchtigkeitsausschluß durchzuführen! Zur Lösung von 5.00 mmol (6)^[7] und von 0.83 mL (5.50 mmol) TMEDA in 15 mL Diethylether injiziert man bei -78°C 3.40 mL (5.50 mmol) 1.60 N Butyllithium in Hexan binnen 15 min durch eine mit Trockeneis gekühlte Kanüle. Nach 0.5–5 h (Tabelle 1) werden zwischen -78 und -70°C 5.30 mmol (1.06 Äquiv.) (8) in wenig Ether zugegeben; es wird noch 2 h bei dieser Temperatur gerührt und dann mit 0.90 g (15

mmol) Eisessig neutralisiert. Nach dem Aufwärmen wird mit Ether/Wasser aufgearbeitet. Chromatographie über ca. 60 g Silicagel mit Ether/Petrolether (1:1) gibt reines (9), $R_f = 0.1$ –0.3 [(10): $R_f = 0.3$ –0.5].

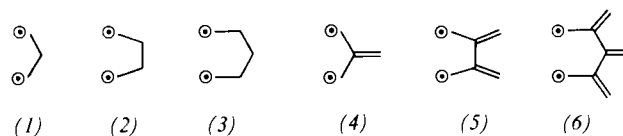
Eingegangen am 31. Juli 1981 [Z 920]

- [1] a) D. A. Evans, G. C. Andrews, B. Buckwalter, J. Am. Chem. Soc. 96, 5560 (1974); b) D. A. Evans, D. J. Baillargeon, J. V. Nelson, *ibid.* 100, 2242 (1978); c) W. Oppolzer, P. H. Briner, R. L. Snowden, *Helv. Chim. Acta* 63, 967 (1980); d) J. Hartmann, R. Muthukrishnan, M. Schlosser, *ibid.* 57, 2261 (1974).
- [2] Durch Deprotonierung: a) W. C. Still, T. L. Macdonald, J. Am. Chem. Soc. 96, 5561 (1974); b) J. Org. Chem. 41, 3620 (1976).
- [3] Aus Acylsilanen: A. Hosomi, H. Hashimoto, H. Sakurai, J. Org. Chem. 43, 2551 (1978); b) I. Kuwajima, M. Kato, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 708; c) H. J. Reich, R. E. Olson, M. C. Clark, J. Am. Chem. Soc. 102, 1423 (1980).
- [4] Zu einer Ausnahme vgl. M. Yamaguchi, T. Mukaiyama, *Chem. Lett.* 1979, 1279.
- [5] a) Wittig-Umlagerung: V. Rautenstrauch, G. Büchi, H. Wüst, J. Am. Chem. Soc. 96, 2576 (1974), *zit. Lit.*; b) Brook-Umlagerung: Lit. [3] und A. G. Brook, *Acc. Chem. Res.* 7, 77 (1974); Umlagerung von (Aroyloxy)allyl-Anionen: P. Beak, L. G. Carter, J. Org. Chem. 46, 2363 (1981).
- [6] Nachweis und Nutzung in situ erzeugter Anionen (7): D. Hoppe, R. Hunko, A. Brönneke, *Angew. Chem.* 92, 637 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 625 (1980).
- [7] Mit 1.5 Äquiv. Pyridin (ohne Solvens, 5–12 h, 80 – 100°C) oder [(6f)] aus dem Lithiumalkoholat nach: L. E. Overman, C. B. Campbell, F. M. Knoll, J. Am. Chem. Soc. 100, 4822 (1978).
- [8] Zur *threo*-selektiven Homoaldol-Reaktion mit Dialkylaluminium-Verbindungen: D. Hoppe, F. Lichtenberg, *Angew. Chem. im Druck*.
- [9] Analog zur Aldol-Reaktion von Lithium-*E*- und *Z*-Enolaten, vgl. W. A. Kleschick, C. T. Buse, C. H. Heathcock, J. Am. Chem. Soc. 99, 247 (1977).

Erster Nachweis eines π -gekoppelten 1,5-Diradikals durch Cycloaddition^[**]

Von Gerd Kaupp und Inge Zimmermann^[*]

Diradikale wie (1), (2), (3)^[1] usw., die eine homologe Reihe bilden, sind von der homologen Reihe π -gekoppelter Diradikale (4)^[2], (5)^[3], (6) usw. zu unterscheiden. Wir



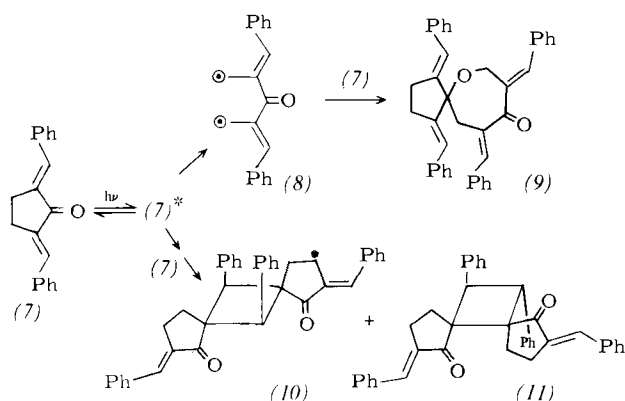
berichten über eine Cycloaddition des ersten π -gekoppelten 1,5-Diradikals. Die Bildung von (8) und seine Cycloaddition an eine Ketogruppe konkurriert erfolgreich mit $[2\pi + 2\pi]$ -Dimerisierungen von elektronisch angeregtem (7).

Werden Kristalle des aus Cyclopentanone und Benzaldehyd leicht zugänglichen und als kosmetisches Lichtschutzmittel (UV-A-Bereich) verwendbaren Dienons (7)^[4] belichtet, so entsteht über eine Fünfringspaltung und Cycloaddition an die $\text{C}=\text{O}$ -Gruppe eines zweiten Moleküls (7) der Spiroheterocyclus (9). Daneben dimerisiert (7) über die exocyclischen Doppelbindungen zu den Dispirocyclobutanen (10) und (11). Das Produktverhältnis (9):(10):(11) (26:38:8) ist unabhängig davon, ob (7) langsam aus Methanol oder schnell aus Dichlormethan kristallisiert, und

[*] Prof. Dr. G. Kaupp, I. Zimmermann
Chemisches Laboratorium der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Wissenschaftlichen Gesellschaft Freiburg im Breisgau unterstützt. Dr. D. Hunkler danken wir für die NMR-Spektren.

ob bei der Belichtung Luft ausgeschlossen wird oder nicht. In Lösung (Dichlormethan; $\lambda > 380$ nm) entsteht bei Bestrahlung von (7) weder (9) noch (10), sondern fast nur das Kopf-Kopf-Dimer (11)^[5].



Struktur und Zusammensetzung der Dimere (9), (10) (spiegelsymmetrisch) und (11) (rotationssymmetrisch) gehen aus der Elementaranalyse sowie ihren IR-, UV- und ¹H-NMR-Spektren (Tabelle 1) hervor. (10) und (11) unterscheiden sich charakteristisch von ihrem zentrosymmetrischen Stereoisomer^[6].

Tabelle 1. Schmelzpunkte, IR-, UV- und 250 MHz-¹H-NMR-Daten der Verbindungen (9), (10) und (11).

Verb.	Fp [°C]	¹ H-NMR (CDCl ₃ , δ -Werte, J [Hz])	UV (CH ₂ Cl ₂) λ_{\max} [nm] (log ϵ)	IR (KBr) [cm ⁻¹] $\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=C}}$
(9)	284–285	7.42–7.26 (10H, m); 7.17–6.91 (14H, m); 4.18 (2H, s); 2.39 (4H, s); 1.84 (2H, s)	308 (4.51), 314 (sh)	1720, 1700	1625
(10)	256–257	7.58 (2H, t, J=2.5); 7.55–7.49 (4H, m); 7.44–7.34 (6H, m); 7.33–7.19 (6H, m); 7.09–7.03 (4H, m); 4.43 (2H, s); 2.74–2.65 (4H, d AA'BB', J=2.5); 2.43–2.35 (4H, BB'AA')	314 (4.74), 320 (sh)	1690	1610
(11)	156–157	7.53 (2H, t, J=2.5); 7.45–7.14 (20H, m); 4.62 (2H, s); 2.81–2.67 (2H, m); 2.58–2.47 (2H, m); 2.45–2.26 (2H, m); 1.65–1.36 (2H, m)	303 (4.66), 315 (sh), 322 (sh)	1695	1625

[a] Zentrosymmetrisches Stereoisomer von (10) und (11): Fp = 250.5–251.5 °C; δ = 7.34 (22H, m); 4.50 (2H, s); 3.1–2.6 (6H, m); 2.0–1.5 (2H, m) [6].

Es ist ungewöhnlich, daß die Belichtung von kristallinem (7) stereoselektiv mehrere Produkte in ähnlichen Ausbeuten ergibt (vgl. z. B. ^[6]; weitere Produkte, die in Ausbeuten <4% entstehen, wurden nicht untersucht). Die auch präparativ ergiebige Bildung von (9) ist das erste Beispiel der Addition einer π -Bindung an eine Fünfring- σ -Bindung. Da derartige $[2\sigma + 2\pi]$ -Additionen meist nur unter Beteiligung von Cyclopropan-Derivaten – über Intermediate vom Typ (1) oder (4) – gelingen^[2,7], ist anzunehmen, daß nach der Lichtabsorption das kurzlebige Diradikal (8) in Nachbarschaft zu offenbar günstig orientierten Abfängermolekülen (7) gebildet wird. (8) muß keine Solvathülle durchdringen, bevor es von (7) unter Bildung von (9) abgefangen wird. Dies und die Tatsache, daß keine E/Z-Isomerisierungen beobachtet werden, legt nahe, weitere (auch homologe) intermolekulare Diradikal-Additionen dieser Art zu versuchen. Dazu gehören auch die intermolekularen $[2\sigma + 2\pi]$ -Additionen von Alkenen an nicht zusätzlich gespannte Cyclopropan-Derivate^[1d,2] oder Cyclopropan selbst^[1e], die in Lösung scheiterten.

Arbeitsvorschrift

1.04 g (2.0 mmol) (7) werden mit wenig Dichlormethan gleichmäßig auf der Innenwand eines verspiegelten Dewargefäßes (Durchmesser 14 cm, Höhe 20 cm) verteilt. Man erhitzt 1 h auf 80 °C und belichtet den Kristallfilm anschließend 3.5 h von innen bei 30–35 °C mit einem Quecksilberhochdruckbrenner (Hanovia, 450 W) durch

eine 5proz. Lösung von Benzophenon in Benzol (5 mm; $\lambda > 380$ nm). Laut ¹H-NMR-Analyse entstehen 400 mg (38%) (10), 275 mg (26%) (9) und 85 mg (8%) (11). Diese Produkte werden durch präparative Schichtchromatographie (200 g SiO₂, Dichlormethan) und Kristallisation (1,2-Dichlorethan, Toluol bzw. Methanol) von 190 mg (18%) nicht umgesetztem (7) und Nebenprodukten getrennt und gereinigt.

Eingegangen am 28. April 1981 [Z 914]

- [1] a) S. L. Buchwalter, G. L. Closs, J. Am. Chem. Soc. 97, 3857 (1975); b) G. Kaupp, H.-W. Gräter, Angew. Chem. 92, 735 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 714 (1980); G. Kaupp, E. Teufel, H. Hopf, ibid. 91, 232 (1979) bzw. 18, 215 (1979), zit. Lit.; M. V. Encinas, J. C. Scaiano, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 11 1980, 56; c) K. W. Ho, P. de Mayo, J. Am. Chem. Soc. 101, 5725 (1979); d) P. G. Gassman, Acc. Chem. Res. 4, 128 (1971); e) T. Martini, J. A. Kampmeier, Angew. Chem. 82, 216 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 236 (1970).
- [2] R. K. Siemionko, J. A. Berson, J. Am. Chem. Soc. 102, 3870 (1980); P. Dowd, G. Sen Gupta, K. Sachdev, ibid. 92, 5726 (1970).
- [3] W. R. Roth, M. Biermann, G. Erker, K. Jelic, W. Gerhartz, H. Görner, Chem. Ber. 113, 586 (1980).
- [4] D. Vorländer, K. Hobohm, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 29, 1836 (1896); R. Mayer, Chem. Ber. 88, 1853 (1955); G. Konrad, H. Moeller, DOS 2728 241 (1979), K. Henkel G.a.A.; Chem. Abstr. 90, P 142073 h (1979).
- [5] 78% Ausbeute bei 80% Umsatz. In Tetrahydrofuran scheint sich nur (E,Z)-(7) zu bilden: H. George, H. J. Roth, Tetrahedron Lett. 1971, 4057.
- [6] G. C. Forward, D. A. Whiting, J. Chem. Soc. C 1969, 1868.

- [7] a) H. Prinzbach, D. Hunkler, Chem. Ber. 106, 1804 (1973); b) D. Kaufmann, A. de Meijere, Tetrahedron Lett. 1974, 3831, zit. Lit.; Vierringaddition: M. Sindler-Kulyk, W. H. Laarhoven, J. Am. Chem. Soc. 98, 1052 (1976); Additionen von Oxiranen und Aziridinen über Carbonyl-Ylide bzw. Azomethin-Ylide: K. Maruyama, A. Osuka, Chem. Lett. 1979, 77; R. Huisgen, Angew. Chem. 89, 589 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 572 (1977).

Die Dihydrocorphinol → Corrin-Ringkontraktion: Eine potentiell biomimetische Bildungsweise der Corrinstruktur^[**]

Von Vittorio Rasetti, Kurt Hilpert, Alexander Fässler, Andreas Pfaltz und Albert Eschenmoser^[*]

Kürzlich^[1] haben wir über die Synthese der octahydro-*porphino*iden (dihydrocorphinoide) Metallkomplexe (1a) und (1b), ihre thermische Umlagerung in die 19-Acetylcorrin-Komplexe (3a) bzw. (3b) („Dihydrocorphinol^[2] → Corrin-Ringkontraktion“) sowie die durch Hydroxid-Ionen ausgelöste Desacetylierung von (3a) zum Nickel(II)-nona-

[*] Prof. Dr. A. Eschenmoser, Dr. V. Rasetti, dipl. Ing.-Chem. ETH K. Hilpert, dipl. Naturwiss. ETH A. Fässler, Dr. A. Pfaltz
Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Dr. E. Zass danken wir für Mithilfe bei der Fertigstellung des Manuskripts.