

Alle drei Elektronendichtemaxima des Dreiringes C2, C3, C3' liegen *nicht* in der Ringebene. Die C-Atome befinden sich 0.04 Å (C2) oberhalb bzw. 0.19 (C3) und 0.18

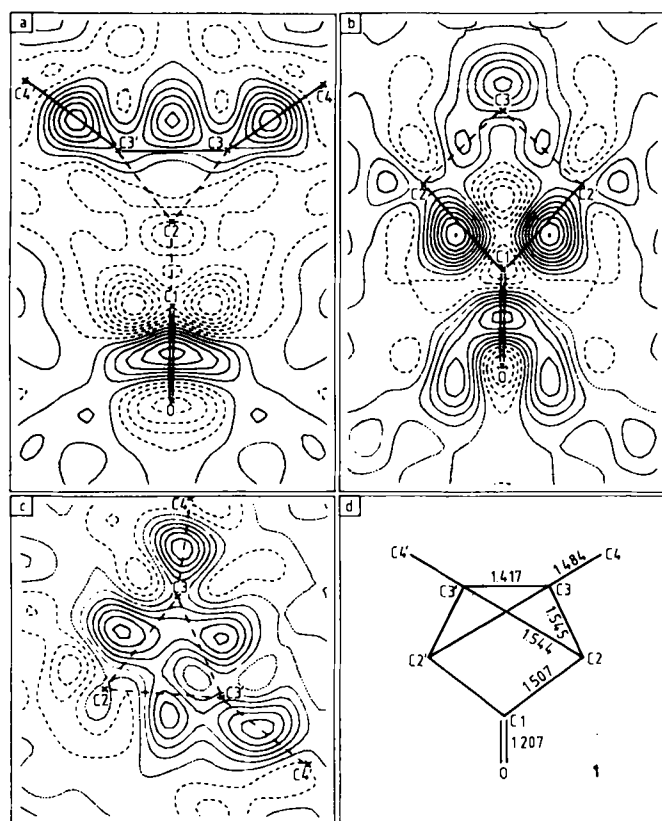


Fig. 1. Elektronendichteverteilung in den Bindungen von 1 und Bindungslängen [Å] bei -155°C . Die Konturintervalle betragen $0.05\text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$, die Standardabweichungen der Bindungslängen 0.001 \AA . Die Numerierung der Atome entspricht nicht den IUPAC-Regeln. Kristallographische Daten von 1 ($\text{C}_7\text{H}_8\text{O}$): Bei Raumtemperatur siehe [1]; bei -155°C : $a = 10.7598(7)$, $b = 6.8256(4)$, $c = 8.396(1)\text{ \AA}$, $\beta = 110.999(5)^{\circ}$; $C2/c$; $Z = 4$. Bis zu $\sin\theta/\lambda = 1.15\text{ \AA}^{-1}$ ($\text{MoK}\alpha$ -Strahlung) 1968 unabhängige, mehrfach gemessene Reflexe (davon 248 unbeobachtet, $F_o < 2.5 \cdot \sigma(F_o)$); Verfeinerung für C- und O-Atome mit 1028 Reflexen hoher Ordnung ($0.70 < \sin\theta/\lambda < 1.15\text{ \AA}^{-1}$, 27 Reflexe pro Variable); $R = 0.036$. Die Deformationsdichten basieren auf 753 ($F_o - F_c$)-Werten aus dem Bereich $\sin\theta/\lambda < 0.7\text{ \AA}^{-1}$. Das Molekül befindet sich mit seiner Carbonylgruppe auf einer kristallographischen zweizähligen Drehachse. a) Schnitt durch die Ebene der Atome C1, C3, C3', C4, C4', O; b) Schnitt durch die Ebene der Atome C1, C2, C2', O; c) Schnitt durch die Ebene der drei Dichtemaxima der Bindungen C2—C3, C2—C3' und C3—C3'; d) Bindungslängen.

(C3') Å unterhalb der Ebene durch die drei Elektronendichtemaxima (Fig. 1c). Die Bindungen sind also nicht nur innerhalb der Dreiringebene gebogen, sondern auch aus dieser herausgedreht. Die Elektronendichten der exocyclischen Bindungen, der C=O-Bindung und am Sauerstoffatom zeigen keine Besonderheiten (Fig. 1).

Eingegangen am 28. Mai 1982 [Z 56]

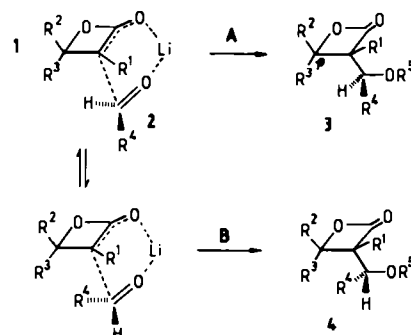
- [1] a) H. Irngartinger, K. L. Lukas, *Angew. Chem.* 91 (1979) 750; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 694; b) H. Irngartinger, A. Goldmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 455.
[2] P. Coppens, *Angew. Chem.* 89 (1977) 33; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 32.
[3] P. Chakrabarti, P. Seiler, J. D. Dunitz, A.-D. Schlüter, G. Szeimies, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7378.

Dreierdiastereoselektive Aldoladditionen von β -Lacton-enolaten an Aldehyde**

Von Johann Mulzer* und Alexander Chucholowski

Als „dreierdiastereoselektiv“ bezeichnen wir eine Aldoladdition, deren Verlauf durch ein bereits in der Enolat- oder Carbonylkomponente vorhandenes Chiralitätszentrum gesteuert wird. Dabei werden die relativen Konfigurationen dreier Chiralitätszentren in einem Additionsschritt festgelegt. Von vier möglichen Diastereomeren bildet sich eines selektiv.

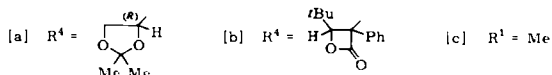
Die Addition der β -Lacton-Anionen 1 an die Aldehyde 2 verläuft mit besonders hoher Dreierdiastereoselektivität. Infolge der starren planaren Ringstruktur von 1 schirmt R^2 die *syn*-Ringebene gegenüber elektrophilen Angriffen nahezu vollständig ab^[1]. Es blieb zu klären, ob bei der Addition Weg A oder B eingeschlagen wird, d. h. welche der beiden enantiofacialen Angriffsmöglichkeiten an 2 dominiert (Schema 1).



Schema 1.

Tabelle 1. Nach Schema 1 hergestellte Aldoladdukte 3. Alle Verbindungen sind durch Elementaranalyse sowie ^1H -NMR- und IR-Spektren charakterisiert. Die Ausbeuten liegen zwischen 85 und 95%. $\text{R}^1 = \text{Ph}$.

| 3 | R^2 | R^3 | R^4 | R^5 | Fp [$^{\circ}\text{C}$] | IR (KBr) $\nu(\text{CO})$ [cm^{-1}] |
|-------|---------------------|--------------|-----------------|-----------------|---------------------------|--|
| a | <i>t</i> Bu | H | Ph | SiMe_3 | 174–175 | 1800 |
| b | <i>t</i> Bu | H | Me | H | 144–145 | 1805 |
| c | <i>t</i> Bu | H | [a] | SiMe_3 | 204–205 | 1806 |
| d | <i>t</i> Bu | H | [b] | SiMe_3 | 180–185 | 1820 |
| e | <i>t</i> Bu | H | H | H | 145–146 | 1806 |
| f | <i>i</i> Pr | H | Ph | SiMe_3 | 159.5–160 | 1805 |
| g | <i>i</i> Pr | H | Me | H | 131–132 | 1810 |
| h | <i>i</i> Pr | H | H | H | 110–111 | 1802 |
| i | $-(\text{CH}_2)_4-$ | Ph | SiMe_3 | H | 150–153 | 1792 |
| j | $-(\text{CH}_2)_4-$ | Me | H | H | 141–145 | 1785 |
| k [c] | <i>t</i> Bu | H | Ph | SiMe_3 | 107–108 | 1807 |

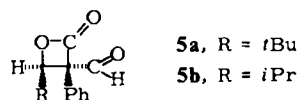


Wie aus Tabelle 1 hervorgeht, wird im allgemeinen zu $>95\%$ (^1H -NMR-Analyse der Rohprodukte) Addukt 3 gebildet^[2]. Das Isomer 4 ist lediglich im Fall b nachweisbar; laut ^1H -NMR beträgt das Produktverhältnis $3\text{b} : 4\text{b} = 85 : 15$. Bevor nicht eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt wurde, kann lediglich eine hypothetische

[*] Dr. J. Mulzer, A. Chucholowski
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Konfigurationszuordnung von **3b** und **4b** anhand IR- und ^1H -NMR-spektroskopischer Daten getroffen werden. Auch in hoher Verdünnung bleibt die breite OH-Bande im IR-Spektrum bei 3400 cm^{-1} (CCl_4) erhalten; dies läßt auf eine Wasserstoff-verbrückte quasibicyclische Anordnung schließen. In **4b**, nicht aber in **3b**, gelangt H^b in den Abschirmkegel der Seitenkettenmethylgruppe; damit ist in Einklang, daß das zu H^b gehörende Singulett im ^1H -NMR-Spektrum von **4b** ($\delta = 4.45$, CDCl_3) bei deutlich höherem Feld auftritt als in dem von **3b** ($\delta = 4.71$). In Analogie nehmen wir für die übrigen Addukte **3** die gleiche Konfiguration an wie für **3b**. Ist diese Zuordnung korrekt, so dominiert bei der Addition Weg *A* eindeutig, die Abstoßung zwischen R^3 und R^4 ist also größer als die zwischen R^1 und R^4 .



Durch diese dreierdiastereoselektive Aldoladdition kann das β,β' -Dihydroxycarbonylstrukturelement einfach stereokontrolliert aufgebaut werden^[3]. Für die weitere präparative Verwendung von **3** ist vorteilhaft, daß die eine Hydroxygruppe geschützt im β -Lacton, die andere frei in der Seitenkette vorliegt; beide können somit leicht selektiv umgesetzt werden. So oxidierten wir **3e** und **3h** mit Chromtrioxid/Pyridin in quantitativer Ausbeute zu den β -Lactonaldehyden **5a** bzw. **5b**, neuen Bausteinen mit hohem Synthesepotential.

Eingegangen am 9. Juni,
in veränderter Fassung am 19. Juli 1982 [Z 62]

- [1] J. Mulzer, Th. Kerkmann, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3620; *Angew. Chem.* **92** (1980) 470; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **19** (1980) 466.
[2] Die Anionen **1** wurden wie beschrieben [1] aus den entsprechenden β -Lactonen mit Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran bei -78°C erzeugt. Nach Zugabe von 2–3 Moläquiv. **2** wurde nach 5 min mit 2 N H_2SO_4 ($\text{R}^5 = \text{H}$) oder mit Chlor(trimethyl)silan ($\text{R}^5 = \text{SiMe}_3$) versetzt und mit Wasser/Ether aufgearbeitet.
[3] Dreierdiastereoselektive Aldoladditionen an β -Lactame: Y. Ueda, A. Martel, J.-P. Daris, B. Belleau, M. Menard, *Can. J. Chem.* **60** (1982) 904, zit. Lit.

Die Stetterschen Komplexe sind keine intramolekularen Einschlußverbindungen

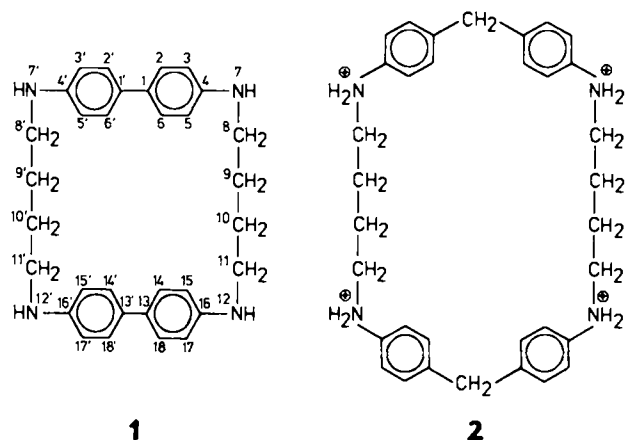
Von Rolf Hilgenfeld und Wolfram Saenger*

Professor Hermann Stetter zum 65. Geburtstag gewidmet

Wirtmoleküle mit hydrophoben Hohlräumen, die organische Gastmoleküle aufnehmen können, interessieren im Hinblick auf ihre Eignung als Enzymmodelle sowie ihre Verwendung zur Stabilisierung und Lagerung instabiler Substanzen. Die Cyclodextrine, natürliche Abbauprodukte der Stärke, wurden in diesem Zusammenhang besonders gut untersucht^[1].

In den letzten Jahren wurden Moleküle vom Phan-Typ als synthetische Modelle für Cyclodextrine studiert^[5]. Schon 1955 hatten Stetter und Roos Verbindungen dieser Art als potentielle Wirtmoleküle erkannt^[6]. Sie synthetisierten Bis(*N,N'*-tetramethylenbenzidin) **1** und beobachteten, daß diese Verbindung beim Kristallisieren beharrlich Benzol oder Dioxan festhält. Daraus und anhand von Mo-

lekülmodellen schloß Stetter auf einen intramolekularen Einschluß von Benzol (oder Dioxan) im Hohlraum des Liganden^[6]. Seither wurden die Stetterschen Komplexe als klassische Beispiele intramolekularer Einschlußverbindungen angesehen^[7].



Bei einer Röntgen-Strukturanalyse des Benzol-Komplexes von **1** haben wir jetzt gefunden, daß die Benzolmoleküle *nicht* in den zentralen Hohlräumen der Liganden eingelagert sind, sondern Zwischengitterplätze besetzen (Fig. 1). Der Komplex ist also nicht, wie bisher angenommen, eine intramolekulare Einschlußverbindung. Auch enthält er nur 0.5 mol Benzol pro mol **1**, da das Benzolmolekül auf einem kristallographischen Symmetriezentrum lokalisiert ist.

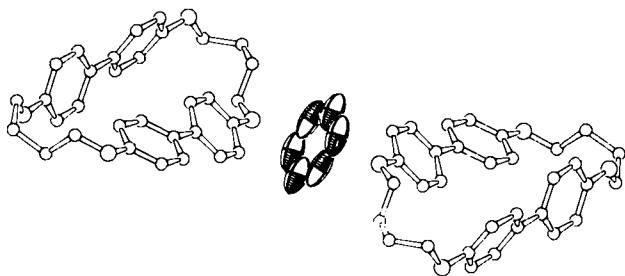


Fig. 1. Struktur des Komplexes von **1** mit Benzol im Kristall. Das Benzolmolekül besetzt das Inversionszentrum zwischen zwei Ligandenmolekülen.

Die Konformation von **1** in der vorliegenden Kristallstruktur verhindert den intramolekularen Einschluß eines Gastmoleküls: Die Benzidin-Einheiten sind nicht parallel, sondern ungefähr senkrecht zueinander angeordnet, so daß sie nicht als Wände einer intramolekularen Höhle fungieren können. Wie bei Benzidinen üblich, sind in beiden Einheiten jeweils die Phenylringe gegeneinander um 23.1 und 28.0° verdreht. Ein Einschluß von Benzol im molekularen Hohlraum entsprechend Stetters Modellvorstellung^[6] würde dagegen strikt parallele Ausrichtung der Biphenyleinheiten erfordern. Diese müßten ihrerseits eine nichtverdrehte coplanare Konformation einnehmen, die zu ungünstigen Wechselwirkungen zwischen den *ortho*-Wasserstoffatomen (H_2, H_2' ; H_6, H_6') benachbarter Phenylringe führen würde.

Aus diesen Befunden schließen wir, daß auch die strukturell ähnlichen Liganden mit Binaphthyl- statt Biphenyleinheiten im Gegensatz zur Ansicht von Faust und Palas^[16] keine intramolekularen Einschlußkomplexe zu bilden vermögen. Im Falle des verwandten Wirts **2** jedoch wurde intramolekularer Einschluß eines Gastmoleküls durch Röntgen-Strukturanalyse bewiesen^[17]. In diesem

[*] Prof. Dr. W. Saenger, R. Hilgenfeld
Institut für Kristallographie der Freien Universität
Takustraße 6, D-1000 Berlin 33