

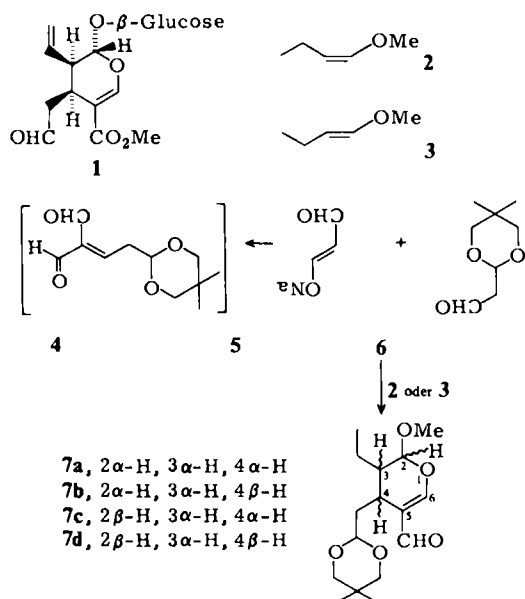
wie **5a** und **5b** durch präparative GC: 10% OV 101 auf Chromosorb P60/80 mesh, 6 m, 10 mm, 550 mL/min N₂, 100 °C. MS (70 eV, 1 µA, 5 kV, 250 °C) **3-7**: Basispeak *m/z* 69, Mol.-Gew. (CI) **3-5**: 138; **6**, **7**: 156. IR (CH₂Cl₂) **6**, **7**: ν(OH)_{intramol.} = 3390, ν(OH) = 3590 cm⁻¹.

- [4] a) Bei großen Umsätzen wurde dementsprechend kein Wasserverbrauch festgestellt. b) Folgt aus analytischen und spektroskopischen Daten; wir danken Dr. J. Preut, Dortmund, für die Debye-Scherrer-Aufnahmen.
[5] Synthetisiert nach: Gmelin: *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Band 32, Verlag Chemie, Leipzig 1924, S. 206; auch A. Henglein et al. beobachteten eine nur geringe Aktivität von kolloidalem Zinksulfid, persönliche Mitteilung 1982; Anmerkung bei der Korrektur: vgl. auch S. Yanagida, T. Azuma, H. Sakurai, *Chem. Lett.* 1982, 1069.

Ein einfacher und stereoselektiver Zugang zu den Secoiridoiden durch [4+2]-Cycloaddition von Alkyliden-1,3-dicarbonyl-Verbindungen**

Von Lutz-F. Tietze*, Karl-Heinz Glüsenkamp und Wolfgang Holla

Secologanin **1**, eine Schlüsselverbindung in der Biosynthese zahlreicher Alkaloide^[1], gehört zu den Secoiridoiden, einer weit verbreiteten Naturstoffklasse, die sich biogenetisch von Geraniol ableitet. Die Synthese von Verbindungen des Secologanin-Typs^[2] ist aufgrund der Polyfunktionalität und der hohen Reaktivität sowie der stereochemischen Anforderungen schwierig. Es gelang uns jetzt, das C₁₀-System in einer Eintopfsynthese aus einer C₄- und zwei C₃-Einheiten aufzubauen; der entscheidende Schritt ist eine [4+2]-Cycloaddition mit inversem Elektronenbedarf.



Läßt man eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes von Malondialdehyd **5** mit dessen Monoacetal **4**^[3] 48 h bei 5 °C reagieren und gibt anschließend bei 20 °C (*Z*)- oder (*E*)-1-Methoxy-1-buten **2** bzw. **3** und Natriumdihydrogenphosphat zu, so entsteht direkt **7**; primär bildet sich über das Aldoladdukt die Alkylidenverbindung **6**, die spontan mit den Enolethern zum Cycloaddukt weiterreagiert. Aus **2** erhält man zu 64% ein ca. 1:1-Gemisch der beiden Stereoisomere **7a** und **7b**, aus **3** entsteht zu 48% das Secologanin-Derivat **7c**, das an allen Chiralitätszentren die für die Secoiridoide typische relative Konfiguration hat^[4]. Zusätzlich wird zu 16% das unerwünschte Stereoisomer **7d**

[*] Prof. Dr. L.-F. Tietze, K.-H. Glüsenkamp, W. Holla
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

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

gebildet, das sich jedoch chromatographisch abtrennen läßt.

Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der [4+2]-Cycloaddition ist darauf zurückzuführen, daß durch die Elektronenacceptor-Gruppe am Heterodien die Energie des LUMO und damit auch die freie Aktivierungsenthalpie der Reaktion stark erniedrigt wird. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit anderen Alkyliden-1,3-dicarbonyl-Verbindungen erhalten^[5]. Dieser einfache Zugang zu den Secoiridoiden ist durch Verwendung substituierter C₃- und C₄-Einheiten sehr variationsfähig.

Eingegangen am 26. April 1982 [Z 23]

- [1] G. A. Cordell, *Lloydia* 37 (1974) 219; H. Inouye, *Planta Med.* 33 (1978) 193; A. R. Battersby, M. Thompson, K.-H. Glüsenkamp, L.-F. Tietze, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3430; A. R. Battersby, N. D. Westcott, K.-H. Glüsenkamp, L.-F. Tietze, *ibid.* 114 (1981) 3439; J. Stöckigt in J. D. Phillipson, M. H. Zenk: *Indole and Biogenetically Related Alkaloids*, Academic Press, London 1980, S. 113.
[2] L.-F. Tietze, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 946; G. Kinast, L.-F. Tietze, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3626; L.-F. Tietze, G. Kinast, H. C. Uzar, *Angew. Chem.* 91 (1979) 576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 541; vgl. auch C. R. Hutchinson, K. C. Mattes, M. Nakane, J. J. Partridge, M. R. Uskokovic, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1221; M. Nakane, C. R. Hutchinson, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4233.
[3] **4** wird durch Umsetzung von 1,1,3,3-Tetramethoxypropan mit 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (1:1, 140 °C, kat. Mengen H₂SO₄; Kp = 87–92 °C/8 Torr) und anschließende Hydrolyse (1,2-Dichlorethan/Tetrahydrofuran, Silicagel, Oxalsäure, 60 °C; Kp: 84 °C/8 Torr) erhalten (55% Ausbeute).
[4] Zu 158 mg (1.00 mmol) **4** in 2.0 mL sauerstofffreiem Wasser gibt man 168 mg (1.30 mmol) **5** (Monohydrat), rührt 48 h bei 5 °C und erwärmt anschließend auf Raumtemperatur. Danach werden 300 mg (3.49 mmol) Enolether **2** oder **3** (gelöst in 3 mL 1,2-Dichlorethan) und unter kräftigem Rühren portionsweise 600 mg (3.85 mmol) Natriumdihydrogenphosphat · 2 H₂O zugefügt. Nach 2 h gibt man 500 mg Natriumhydrogencarbonat zu, verdünnt mit Wasser und extrahiert mit Chloroform. Nach Waschen, Trocknen und Eindampfen wird an Silicagel mit Ether/Petrolether (1:2) chromatographiert: **7c**: R_F = 0.10; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.70 (s, 3 H, CH₃), 0.97 (t, J = 7.5 Hz, 3 H, CH₃), 1.17 (s, 3 H, CH₃), 1.28–1.74 (m, 4 H, CH), 1.86 (m, 1 H, CH), 2.97 (m, 1 H, 4-H), 3.20–3.68 (m, 4 H, CH₂O), 3.58 (s, 3 H, OCH₃), 4.50 (t, J = 5 Hz, 1 H, O—CH—O), 4.90 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, 2-H), 7.23 (s, 1 H, 6-H), 9.25 (s, 1 H, CHO). **7d**: R_F = 0.13; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.70 (s, 3 H, CH₃), 0.94 (t, J = 7.0 Hz, 3 H, CH₃), 1.19 (s, 3 H, CH₃), 1.08–1.40 (m, 2 H, aliph.-H), 2.04 (mc, 3 H, aliph.-H), 2.64 (t, br, J = 7 Hz, 1 H, 4-H), 3.52 (mc, 4 H, CH₂O), 3.48 (s, 3 H, OCH₃), 4.60 (t, J = 5 Hz, 1 H, O—CH—O), 5.00 (t, J = 1 Hz, 1 H, 2-H), 7.18 (s, 1 H, 6-H), 9.36 (s, 1 H, CHO). Die Zuordnung von **7c** und **7d** erfolgte unter anderem durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren mit denen von Secologanin-Derivaten. L.-F. Tietze, S. Henke, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1005; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 970; vgl. auch J. R. Purdy, R. G. Hamilton, L. Akhter, S. McLean, *Can. J. Chem.* 59 (1981) 210.
[5] L.-F. Tietze, G. von Kiedrowski, K. Harms, W. Clegg, G. Sheldrick, *Angew. Chem.* 92 (1980) 130; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 134; L.-F. Tietze, G. von Kiedrowski, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 219; L.-F. Tietze, K.-H. Glüsenkamp, K. Harms, G. Remberg, G. M. Sheldrick, *ibid.* 23 (1982) 1147; L.-F. Tietze, G. von Kiedrowski, B. Berger, *Angew. Chem.* 94 (1982) 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 221; J. Bitter, J. Leitch, G. Partale, O. E. Polansky, W. Riemer, U. Ritter-Thomas, B. Schlammann, B. Stölker, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1020; B. B. Snider, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1133; B. B. Snider, D. M. Roush, T. A. Killinger, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6023; R. R. Schmidt, M. Maier, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1789; C. Reichardt, K.-Y. Yun, *ibid.* 23 (1982) 3163.

Bestimmung der Struktur von Dimethyldioctadecylammoniumchlorid-Vesikeln in Lösung durch Röntgen-Kleinwinkelstreuung; reversibler Phasenübergang**

Von Hasko H. Paradies*

Phospholipid-Vesikeln haben als Modelle für biologische Membranen große Bedeutung. Von Tensid-Vesikeln,

[*] Prof. Dr. H. H. Paradies
Fachrichtung Biochemie der Pflanzen, Freie Universität
Königin-Luise-Straße 12-16a, D-1000 Berlin 33

[**] Ein Teil dieser Arbeit wurde am Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, NY 14853 (USA) durchgeführt.