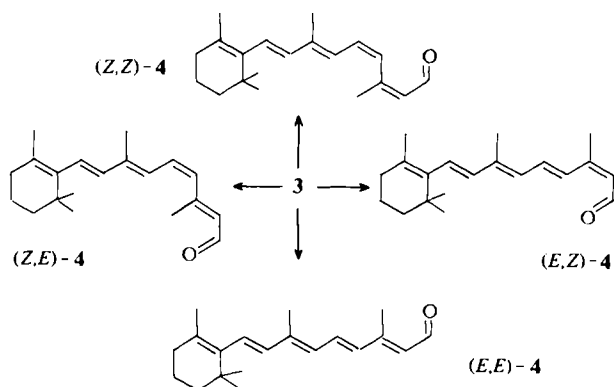
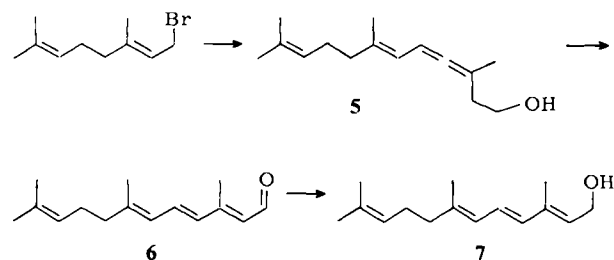


des (*E,Z*)-Isomers. Die beiden anderen Isomere verschwinden; dafür tauchen in geringem Anteil (jeweils ca. 10%) zwei neue Isomere mit (9*Z*,11*E*,13*Z*)- und (9*Z*,11*E*,13*E*)-Konfiguration auf.



Die breite Anwendbarkeit der Methode ließ sich mit weiteren Naturstoff-Synthesen belegen. So etwa wurde aus Geranyl bromid 3,7,11-Trimethyl-3,4,6,10-dodecatetraen-1-ol **5** (41%) aufgebaut, das zum 4,5-Dehydrofarnesal **6** (59%) oxidiert und dieses mit NaBH₄ zum 4,5-Dehydrofarnesol **7** (85%) reduziert wurde.



Die meisten Terpen-Synthesen beruhen auf der Verknüpfung von Isopren-Bausteinen. Nur selten wurden andere „Strickmuster“, etwa die Kondensation eines C₆-, C₁₁- oder C₁₆-Halogenids mit (*Z*)-Lithium-3-lithio-2-butenolat^[11] in Erwägung gezogen. Das lineare C₄-Stück und die Methylgruppe getrennt anzufügen, bietet unter anderem den Vorteil, die Seitenkette innerhalb weiter Grenzen variieren zu können.

Eingegangen am 23. Juni 1982 [Z 71]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1853–1864

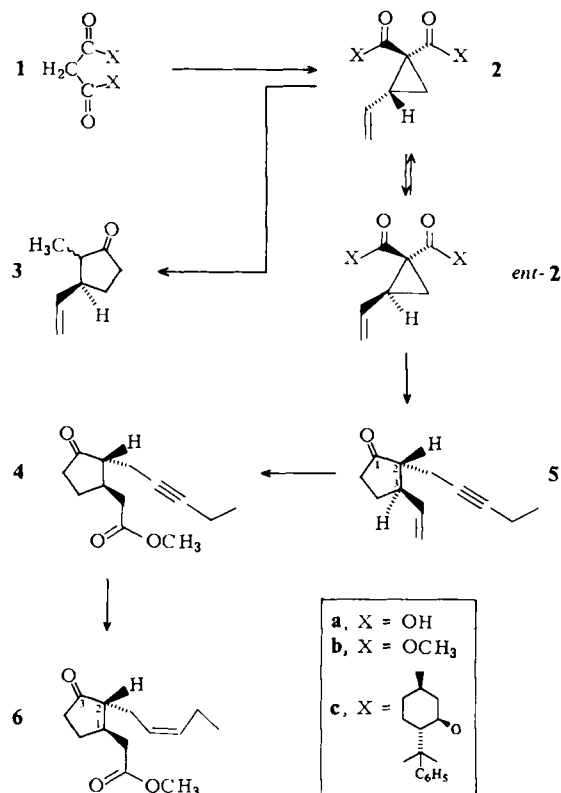
- [1] B. Schaub, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 556; M. Schlosser, B. Schaub, B. Spahic, G. Sleiter, *ibid.* 56 (1973) 2166.
[3] Andere Synthesen: a) J. Sueiras, W. H. Okamura, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6255; b) K. Nakanishi et al., unveröffentlicht.
[7] M. J. Pettei, F. G. Pilkievicz, K. Nakanishi, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2083; S. Tanis, R. H. Brown, K. Nakanishi, *ibid.* 1978, 869.
[11] M. Schlosser, E. Hammer, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 2547.

Asymmetrische Synthese von Methyljasmonat**

Von Gerhard Quinkert*, Friedhelm Adam und Gerd Dürner

Das Cyclopropan-Derivat **2b** ist ein wertvoller Synthesebaustein: Es enthält nur ein Chiralitätszentrum und ist

enantiomerenrein bequem zugänglich^[11]; es hat sich bei der Totalsynthese von 19-Nor-Steroiden unter Inversion der Konfiguration am Asymmetriezentrum zum Ring-D-Baustein **3** ringerweitern lassen^[2]. *ent-2b* ist ein potentielles Edukt für Methyljasmonat **6**^[3], einer geschätzten Verbindung der Riechstoffindustrie. So wie **2b** aus **2c** und **2c** durch Asymmetrie-induzierende Umsetzung von (*E*)-1,4-Dihalogen-2-buten mit **1c** zugänglich ist^[2], könnte man analog *ent-2b* gewinnen: vorausgesetzt, es stünde statt **1c** dessen Enantiomer^[6] zur Verfügung.



Schema 1. **1c** → **2c**: BrCH₂CH=CHCH₂Br, (C₈H₁₇)₃(CH₃)NCl, *n*-C₆H₁₄, NaOH, H₂O, 14 h, Raumtemperatur, 66.5%. – **2c** → *ent-2c*: *p*-Cymol, 13 h, Rückfluß, 57%. – *ent-2c* → *ent-2b*: C₂H₅OH, KOH, Hydrochinon, Rückfluß, 16 h; CH₂N₂, Ether, 72%. – *ent-2b* → **5**: H₂C=C=CH₂—CH(CO₂CH₃)₂, CH₃OH, Na/CH₃OH, 10 min, 60 °C; Entfernen des Solvens; 1 h, 130 °C; CH₃OH, NaOH, H₂O, 20 h, Raumtemperatur; 16 h Rückfluß; conc. HCl; NaH₂PO₄·2H₂O, 1 h, 0 °C; 4 h Raumtemperatur, 24%. – **5** → **4**: Tetrahydrofuran, 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan, 2 h, Raumtemperatur; 30 proz. H₂O₂, 3*N* NaOH; Ether, Jones-Reagens, 14 h Raumtemperatur; CH₂N₂, 65%. – **4** → **6**: Petrolether, H₂/Lindlar-Katalysator, Raumtemperatur, 89%; chiroptische Daten aller chiralen Verbindungen von Schema 1 siehe Tabelle 2 des vollständigen Manuskripts.

Es gibt jedoch noch einen einfacheren Weg zu *ent-2b*: Trennung eines Gleichgewichtsgemisches der Diastereoisomere **2c** und *ent-2c* (2.5 : 1), das sich beim Erhitzen von **2c** in siedendem *p*-Cymol einstellt, sodann Hydrolyse von *ent-2c* und Veresterung des resultierenden *ent-2a* mit Diazomethan. Derart gewonnenes *ent-2b* ist über **5** und **4**^[8] auf konventionelle Weise in enantiomerenreines **6** umgewandelt worden. Bisherige Synthesen von Methyljasmonat^[9] ergaben jedesmal ein Gemisch zweier Racemate.

Eingegangen am 25. Juni 1982 [Z 72]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1777–1784

[*] Prof. Dr. G. Quinkert, F. Adam, Dr. G. Dürner
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

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

[1] Bei der Synthese entsteht **2b** enantiomerenrein (siehe Abb. 3 in [2b]).
[2] a) G. Quinkert, U. Schwartz, H. Stark, W.-D. Weber, H. Baier, F. Adam, G. Dürner, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1062; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1029; b) G. Quinkert, U. Schwartz, H. Stark, W.-D. Weber, F.

Adam, H. Baier, G. Frank, G. Dürner, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, im Druck.

- [3] Natürliches Methyljasmonat (E. Demole, E. Lederer, D. Mercier, *Helv. Chim. Acta* 45 (1962) 685) besteht zu 90% aus **6** und zu 10% aus [(Z,1R,2S)-3-Oxo-2-(2-pentenyl)cyclopentyl]essigsäure-methylester (H. Gerlach, P. Künzler, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 2503); racemisches Methyljasmonat enthält entsprechend 90% *rac*-**6** und 10% [(Z,1RS,2SR)-3-Oxo-2-(2-pentenyl)cyclopentyl]essigsäure-methylester.
- [6] HX (E. J. Corey, H. E. Ensley, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 6908) und *ent*-HX (H. E. Ensley, C. A. Parnell, E. J. Corey, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 1610) sind aus (*R*)-Pulegon erhältlich.
- [8] *rac*-**4** ist von G. Büchi und B. Egger (*J. Org. Chem.* 36 (1971) 2021) hergestellt und weiter umgesetzt worden.
- [9] Synthesen von racemischem Methyljasmonat siehe: R. V. Stevens, N. Hrib, *Tetrahedron Lett.* 21 (1981) 4791.

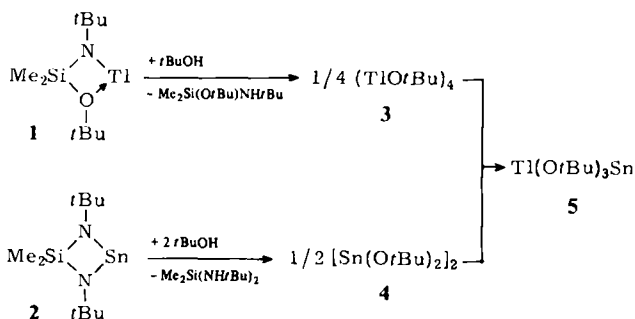
Tl(OrBu)₃Sn:

Ein kleines, fünfatomiges Käfigmolekül**

Von Michael Veith* und Richard Rösler

Von schweren Hauptgruppenelementen in niedrigen Oxidationsstufen ist bekannt, daß sie als Bestandteile von Käfigmolekülen auftreten können. So bilden z. B. TlOCH₃^[1] und *t*BuN=Sn^[2] Tetramere, die aus einem cubanartigen Tl₄O₄- bzw. Sn₄N₄-Käfig bestehen. In diesen Verbindungen erreichen die Hauptgruppenelemente durch koordinative Bindungen Edelgaskonfiguration.

Es ist uns erstmals gelungen, mit Tl^I und Sn^{II} zwei niederwertige Elemente aus verschiedenen Hauptgruppen in einen Käfig einzubauen; dabei bedienten wir uns Methoden, die wir bereits bei der Synthese von Sn^{II}-Polycyclen benutzt haben^[2]. Das fünfatomige Käfigsystem **5** wird aus den Tl^I- und Sn^{II}-Molekülverbindungen **1**^[3a] und **2**^[3b] durch Umsetzung mit *tert*-Butylalkohol und anschließende Reaktion der isolierbaren Zwischenverbindungen, des tetrameren **3**^[4] und des dimeren **4**, in hoher Ausbeute erhalten.



Das in Benzol lösliche, bei 40 °C/0.001 Torr sublimierende **5** weist im ¹H-NMR-Spektrum nur ein einziges Signal (δ = 1.32) auf, was auf ein hochsymmetrisches Molekül schließen läßt. Die C₃-Symmetrie des Moleküls wird durch eine Röntgen-Strukturanalyse bestätigt (Fig. 1). Tl und Sn sind durch drei *t*BuO-Liganden verklammert, wodurch eine trigonale Bipyramide entsteht. Durch die „Verklammerung“ kommen sich Zinn- und Thalliumatom auf 330.6(3) pm nahe. Die relativ kurzen SnO^[2] und TlO-Abstände^[5] lassen vermuten, daß es sich bei **5** um ein intra-

molekulares Ionenpaar wie Tl⁺[(OrBu)₃Sn]⁻ handeln könnte. Diese Beschreibung entspricht jedoch nur einer mesomeren Grenzstruktur. Die gute Löslichkeit in Benzol, die leichte Sublimierbarkeit und vor allem die Kristallstruktur weisen deutlich auf den unpolaren Charakter des Moleküls hin. Im Kristall sind die Moleküle nach einer

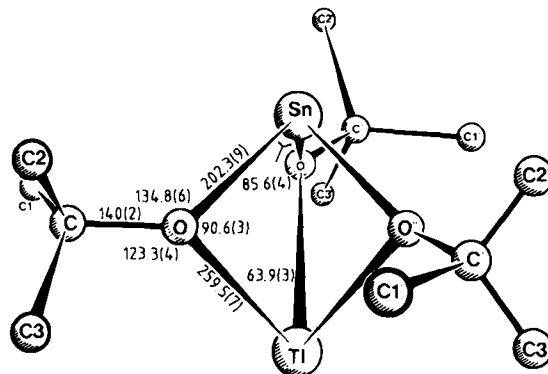
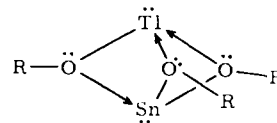


Fig. 1. Perspektivische Darstellung von **5** mit Bindungslängen [pm] und -winkeln [°]. Kristalldaten: hexagonal, Raumgruppe P6₃/m; *a* = 994.4(5), *c* = 1107(1) pm; *Z* = 2; ρ_{exp} = 1.90 g·cm⁻³. 352 unabhängige Reflexe, *R* = 0.053. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50257, des Autors und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Schichtfolge des Typs AB, AB, ... angeordnet, wobei eine statistische Fehlordnung entlang der hexagonalen Achse beobachtet wird (kristallographische Punktsymmetrie von **5**: C_{3h} (3/*m*)). Die Bindungsverhältnisse im Käfigmolekül **5** sind demnach wie folgt zu beschreiben:



Anhand der Strukturbestimmung sind die Zwei-Elektronen-Donorbindungen nicht von den Zwei-Elektronen-Einfachbindungen zu unterscheiden.

Arbeitsvorschrift

Zu 3.26 g (0.008 mol) **1**^[3a] bzw. 2.58 g (0.008 mol) **2**^[3b] in 20 mL Diethylether werden bei -10 °C 0.59 g (0.008 mol) bzw. 1.2 g (0.016 mol) *tert*-Butylalkohol getropft; die beiden Lösungen werden 30 min gerührt und dann vereinigt. Das Reaktionsgemisch wird im Hochvakuum getrennt, wobei zuletzt 3.9 g (90%) farbloser Kristalle von **5** sublimieren, die bei 43 °C schmelzen.

Eingegangen am 25. Juni 1982 [Z 73]

[*] Prof. Dr. M. Veith, R. Rösler
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Pockelsstraße 4, D-3300 Braunschweig

[**] Diese Arbeit wurde durch Forschungsmittel des Landes Niedersachsen unterstützt.

- [1] L. F. Dahl, G. L. Davis, D. L. Wampler, R. West, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 24 (1962) 357.
- [2] M. Veith, *J. Organomet. Chem. Libr.* 12 (1981) 319.
- [3] a) M. Veith, R. Rösler, *J. Organomet. Chem.* 229 (1982) 131; b) M. Veith, *Angew. Chem.* 87 (1975) 287; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 263.
- [4] H. Schmidbaur, M. Bergfeld, J. Schindler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 363 (1968) 73.
- [5] S. Tachiyashiki, N. Nakayama, R. Kuroda, S. Sato, Y. Saito, *Acta Crystallogr. B* 31 (1975) 1483.