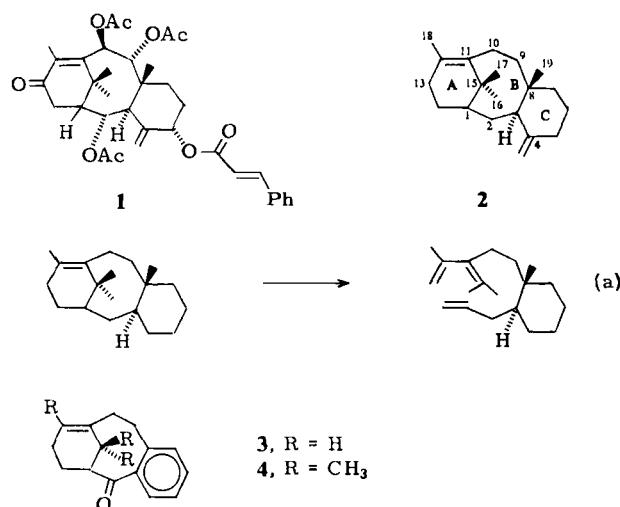
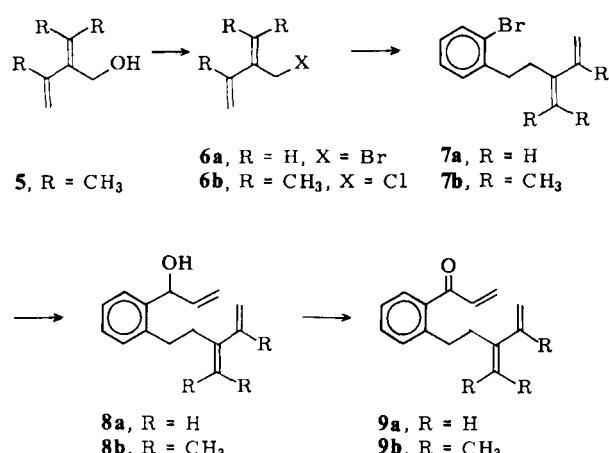


monstrieren, synthetisierten wir die aromatischen Taxan-derivate **3** und **4**.



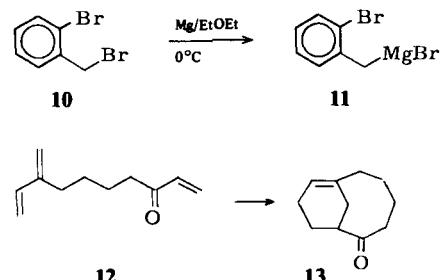
Die entscheidenden Zwischenstufen der Synthese sind die Trienone **9a** und **9b** (Schema 1), die durch Umsetzung des Grignard-Reagens **11** – hergestellt aus dem Dibromid **10** – mit den Butadienderivaten **6a** bzw. **6b** erhalten werden. Das Dien **7a** entsteht in Tetrahydrofuran (THF) in 54% Ausbeute aus dem 2-Brommethyl-1,3-butadien **6a** und **11**. Um zu dem Taxanderivat **4** zu gelangen, wird der Alkohol **5** nach Meyers in quantitativer Ausbeute in das Chlorid **6b** umgewandelt^[9]. **6b** ergibt durch Umsetzung mit **11** (**6b** : **11** = 1 : 2) in THF das Dien **7b** (43%). Der Dienophilteil wird in zwei Stufen in **7** eingeführt: Metallierung (*s*BuLi, -78 °C) und Reaktionen mit Acrolein zu **8** und deren Oxidation mit Pyridiniumdichromat in CH₂Cl₂ ergibt die Trienone **9a** (50%) bzw. **9b** (63%).



Schema 1.

Wird eine 1 M Lösung von **9a** 1 h in Xylool auf 185 °C erhitzt, so erhält man nach Säulenchromatographie ein Produkt (70%), dessen spektroskopische Daten mit der Struktur **3** in Einklang sind. **9a** ist um den Faktor 10⁶ reaktiver als das nicht-benzoanellierte Derivat **12** [*t*_{1/2}(**9a**) = 1 h (65 °C); *t*_{1/2}(**12**) = 15 h (155 °C)]. Dieser mit der Benzoanellierung einhergehende enorme Reaktivitätsanstieg ist wahrscheinlich ein allgemeines Phänomen bei intramolekularen Diels-Alder-Reaktionen.

9b wandelt sich beim Erhitzen (Xylool, 0.1 M, 155 °C, 93 h) in 70% Ausbeute in das Cycloaddukt **4** um. Das ¹H-NMR-Spektrum enthält drei Signale für Methylgruppen (250 MHz, CDCl₃, TMS: δ = 1.29, 1.10 und 0.70). Das sp^3 -



Brückenkopf-C-Atom ergibt im ¹³C-NMR-Spektrum ein Dublett bei sehr tiefem Feld (62.89 MHz, CDCl₃, TMS: δ = 62.9); gegenüber dem entsprechenden Signal von **3** ist es um 14.4 ppm tieffeldverschoben. Die Ursache dafür ist der β -Effekt der geminalen CH₃-Gruppen an C-15^[14]; dieser Befund beweist die Regiospezifität der intramolekularen Cycloaddition.

Eingegangen am 12. Januar 1983 [Z 239]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in: *Angew. Chem. Suppl. 1983, 564-570*

- [1] a) B. Lythgoe in R. H. Manske: *The Alkaloids. Vol. X*. Academic Press, New York 1968, S. 597; b) K. Nakanishi, T. Goto, S. Ito, S. Natori, S. Nozoe: *Natural Products Chemistry. Vol. 1*. Kodansha-Academic Press, Tokio 1974, S. 281-284; c) R. W. Miller, *J. Nat. Prod.* 43 (1980) 425.
- [5] Neuere Arbeiten zum Problem der Taxan-Synthesen: A. S. Kende, M. Benechie, D. P. Curran, P. Fludzinski, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4513; B. M. Trost, H. Hiemstra, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 886; S. F. Martin, J. B. White, R. Wagner, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3192.
- [9] a) Der Alkohol **5** wird durch Diisobutylaluminiumhydrid-Reduktion des entsprechenden Dienesters (I. Alkonyi, D. Szabo, *Chem. Ber.* 100 (1967) 2773) (90%) oder durch En-Reaktion von Tetramethylallen und Formaldehyd (R. C. Blume, US-Pat. 3 806 551 (1974) und 3 880 669 (1975), DuPont; *Chem. Abstr.* 81 (1975) 3344 bzw. 82 (1975) 172 295) erhalten.
- [14] F. W. Wehrli, T. Wirthlin: *Interpretation of Carbon-13 NMR-Spectra*. Heyden, London 1978, S. 22.

Twist-Konformation von Tetrahydrofuran im Kristall**

Von Peter Luger* und Jürgen Buschmann

Die bevorzugte Konformation von Tetrahydrofuran, einem Grundkörper der Kohlenhydrate und anderer bedeutender biologischer Verbindungen, ist bis heute nicht bekannt. Es gibt zwar theoretische und experimentelle Arbeiten zu dieser Frage, doch geben sie letztlich keine endgültige Antwort. Nach Kraftfeld^[11] und ab-initio-Berechnungen^[2] sollte die Twist-Form (C₂) energetisch bevorzugt sein, die Envelope-Form (C_s) ist jedoch nur wenig instabiler (1 kcal/mol). Experimentelle Untersuchungen wie etwa Elektronenbeugungsmessungen^[3,4] geben Hinweise auf nahezu freie Pseudorotation in der Gasphase, ohne jedoch statische Formen definitiv auszuschließen.

Wir haben nun die Konformation im Kristall durch Röntgenstrukturanalyse bei -170 °C und -125 °C bestimmt. Tetrahydrofuran (THF) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c mit 4 Molekülen in der Elementarzelle (Gitterkonstanten bei -170 °C: $a = 607.6(9)$, $b = 891.4(9)$, $c = 774.3(11)$ pm, $\beta = 106.11(12)$ °; bei -125 °C: $a = 618.6(2)$, $b = 894.0(2)$, $c = 783.5(2)$ pm, $\beta = 106.41(2)$ °). Da ein DTA-Diagramm zwischen +20 °C und -140 °C unterhalb des Schmelzpunktes kein weiteres

[*] Prof. Dr. P. Luger, Dr. J. Buschmann
Institut für Kristallographie,
Fachbereich Chemie der Freien Universität
Takustraße 6, D-1000 Berlin 33

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. Dr. W. Dreißig sei für die Mitarbeit bei der Diffraktometermessung gedankt.

Signal enthält und die Röntgenuntersuchungen bis -170°C jeweils das gleiche Gitter anzeigen, hat THF (zumindest bis -170°C) keine weiteren kristallinen Phasen.

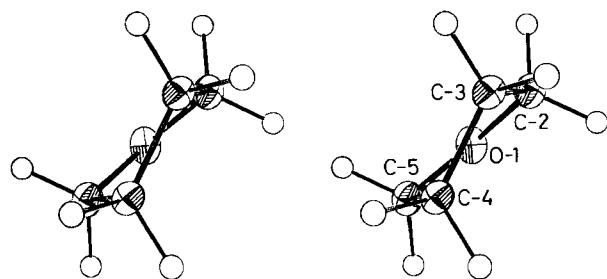


Fig. 1. Molekilmödell von Tetrahydrofuran im Kristall.

Wie die Strukturanalyse zeigt, liegt das Molekül auf der raumgruppenbedingten zweizähligen Achse (Fig. 1). Damit hat das Molekül im Kristall ideale C_2 -Symmetrie. Die Ringfaltungsparameter nach Cremer und Pople^[7] sind $q_2 = 34.8(5)$ (-170°C) und $35.5(4)$ pm (-125°C) sowie $\varphi_2 = 90(-)^{\circ}$. Die CO-, CC- und CH-Bindungslängen (CC und CH über zwei bzw. vier unabhängige Werte gemittelt) betragen bei -170°C $142.9(6)$, $151.1(7)$ bzw. $105(5)$ pm und bei -125°C $143.5(5)$, $153.1(10)$ bzw. $109(5)$ pm.

In Tabelle 2 sind die von uns gefundenen Valenz- und Torsionswinkel angegeben; zum Vergleich sind die Werte von Elektronenbeugungsuntersuchungen und der ab-initio-Rechnung (4-31G-Basisatz) von Cremer und Pople^[2] aufgeführt. Die Übereinstimmung ist gut; lediglich der Unterschied zwischen dem COC- und dem OCC-Valenzwinkel ist im Kristall nicht so groß.

Tabelle 2. Durch Röntgenstrukturanalyse (XR), Elektronenbeugung (ED) und ab-initio-Rechnung (AI) bestimmte Bindungswinkel, Torsionswinkel und Ringfaltungsamplitude q_2 von Tetrahydrofuran.

	XR (-170°C)	XR (-125°C)	ED [3]	ED [4]	AI [2]
COC [$^{\circ}$]	108.2(4)	109.8(3)	110.5	115.4	111.6
OCC [$^{\circ}$]	107.4(4)	106.7(4)	106.5	104.1	105.6
CCC [$^{\circ}$]	102.0(4)	101.9(3)	101.8	—	101.9
C5-O1-C2-C3 [$^{\circ}$]	-11.5(4)	-11.7(3)	-11.6	—	-11.8
O1-C2-C3-C4 [$^{\circ}$]	29.7(4)	29.6(3)	29.6	—	30.1
C2-C3-C4-C5 [$^{\circ}$]	-34.9(4)	-35.2(4)	-35.0	—	-36.0
q_2 [pm]	34.8(5)	35.5(4)	38.	—	36.5

Eingegangen am 28. Dezember 1982, ergänzt am 21. Februar 1983 [Z 235]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 537-542

CAS-Registry-Nummern:
Tetrahydrofuran: 109-99-9.

- [1] H. M. Seip, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 2741.
[2] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1358.
[3] H. J. Geise, W. J. Adams, L. S. Bartell, *Tetrahedron* 25 (1969) 3045.
[4] A. Almenningen, H. M. Seip, T. Willadsen, *Acta Chem. Scand.* 23 (1969) 2748.
[7] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1354.

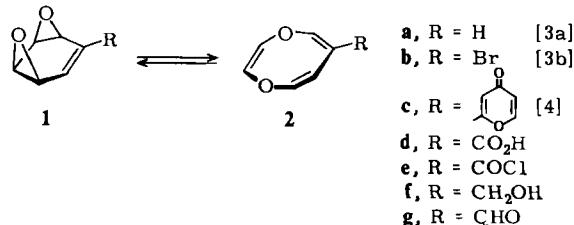
syn-Benzoldioxid/1,4-Dioxocin-Systeme über eine Diels-Alder-Route

Von Hans-Josef Altenbach, Burkhard Voss und Emanuel Vogel*

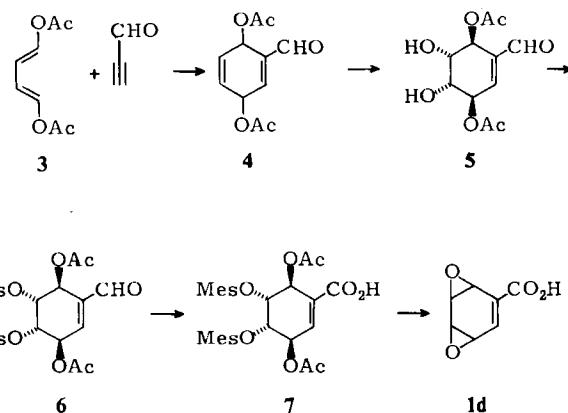
1968 haben Witkop et al.^[1] nachgewiesen, daß die kurz zuvor bei Versuchen zur Verifizierung der Hückel-Regel

* Prof. Dr. E. Vogel, Priv.-Doz. Dr. H.-J. Altenbach, B. Voss
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

entdeckten Arenoxide und Arenoxid/Oxepin-Systeme^[2] wichtige Metaboliten des Aromatenstoffwechsels sind, wodurch die Chemie dieser Verbindungen rasch zu einem interdisziplinären Forschungsgebiet geworden ist. Auch die später gefundenen *syn*-Benzoldioxide 1^[3], die ein sich langsam einstellendes Gleichgewicht mit 1,4-Dioxocinen 2 bilden, wurden als biochemisch relevant erkannt^[4], sind jedoch nur schwer zugänglich. Wie wir nun berichten, führt ein variationsfähiger Syntheseweg zu 1-substituierten *syn*-Benzoldioxiden und ihren Dioxocin-Valenztautomeren über eine Diels-Alder-Route.



trans,trans-1,3-Butadienyldiacetat 3, eine bei Diels-Alder-Routen zu Naturstoffen mit mehrfach oxygeniertem Cyclohexangerüst bewährte Dienkomponente^[5], reagiert mit Propionaldehyd im Überschuß zum Addukt 4 ($\text{Fp} = 79-80^{\circ}\text{C}$, 89%). OsO_4 -katalysierte Oxidation von 4 mit Wasserstoffperoxid (vgl. Schema A) führt unter *cis*-Hydroxylierung der 4,5-Doppelbindung zu einem Diol, dem wir aufgrund der Annahme, daß der Angriff des Oxidans von der sterisch günstigeren Ringseite her erfolgt, die Struktur 5 zuordnen ($\text{Fp} = 174-175^{\circ}\text{C}$, 60%). Versuche, das Bismesylat 6 (Zers. 167°C , 71%) des Diols 5 mit KOH in wässrigem Methanol oder mit NaOCH_3 in Methanol in das *syn*-Benzoldioxid 1g umzuwandeln, ergaben aromatische Produkte – vermutlich greift die Base primär an der konjugierten Doppelbindung im Sinne einer Michael-Reaktion an. Als Ausweg bot sich an, statt des Aldehyds 6 die Säure 7 (Schema A) oder den entsprechenden Alkohol oder dessen Isomer 8 (Schema B) mit der Base umzusetzen.



Schema A. 3 → 4: ohne Lösungsmittel, 70°C , 30 h; 4 → 5: Aceton/ H_2O , OsO_4 /30proz. H_2O_2 , 0°C , 72 h; 5 → 6: CH_2Cl_2 /NEt₃, MesCl, $-15^{\circ}\text{C}/\text{RT}$, 40 min; 6 → 7: Aceton, $\text{CrO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, 0°C , 30 min; 7 → 1d: MeOH, $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}$, $-10^{\circ}\text{C}/\text{RT}$, 30 min.

Die Oxidation von 6 zu 7 (Zers. 189°C , 92%) gelingt am besten mit Jones-Agents. Die Basebehandlung von 7 ergibt bei konventioneller Aufarbeitung (keine Erwärmung!) als einheitliches Produkt die *syn*-Benzoldioxidsäure 1d ($\text{Fp} = 145-146^{\circ}\text{C}$, 81%). Daß der Epoxid-Ringschluß bei 7 dominiert, ist auf die Carboxylat-Bildung zurückzuführen,