

strukturbeweisenden Wegen hergestellt worden^[1c,d]. Die gesicherten Strukturen von 3 und 4 bieten nunmehr Grundlage für eindeutige spektroskopische Vergleiche.

Eingegangen am 29. April 1983 [Z 368]

- [1] a) A. Eschenmoser, *Pure Appl. Chem. Suppl.*, IUPAC Congress Boston 1971, 69; b) R. B. Woodward, *Pure Appl. Chem.* 25 (1971) 283; *ibid.* 33 (1973) 145; c) D. Jauernig, P. Rapp, G. Ruoff, *Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem.* 354 (1973) 957; d) H. Maag, Dissertation, ETH Nr. 5173, Juris Druck + Verlag, Zürich 1973.
- [2] N. J. Lewis, R. Nussberger, B. Kräutler, A. Eschenmoser, *Angew. Chem.* 95 (1983) 744; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) Nr. 9.
- [3] H. H. Inhoffen, A. Gossauer, K. P. Heise, H. Laas, *Phil. Trans. R. Soc. London B* 273 (1976) 327.
- [4] a) L. Ernst, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 376; b) A. R. Battersby, C. Edington, C. J. R. Fookes, J. M. Hook, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1982, 2265.
- [5] Arbeitsvorschrift 2: 40 mg 7 in 1 mL AcOH/2 mL H₂O 30 min auf 50°C erwärmen; auf 4 g Dowex 50 W adsorbieren. Harz in 20 mL H₂O (entgast) 22 h auf 75°C erhitzen; H₂O durch 20 mL MeOH verdrängen, dann 24 h unter Argon stehen lassen. Neutralisation (4 mL 5proz. NH₃ in MeOH); Eluieren mit wäßriger KCN-Lösung und MeOH. Extraktion mit CCl₄, Chromatographie (Silicagel, Hexan/Isopropylalkohol/Methanol (5:2:1) + 0.02% HCN), Kristallisation (Methylacetat/Hexan); Ausbeute 26 mg (69%) (weitere experimentelle Details und Daten in C. Nussbaumer, Dissertation, in Vorbereitung).

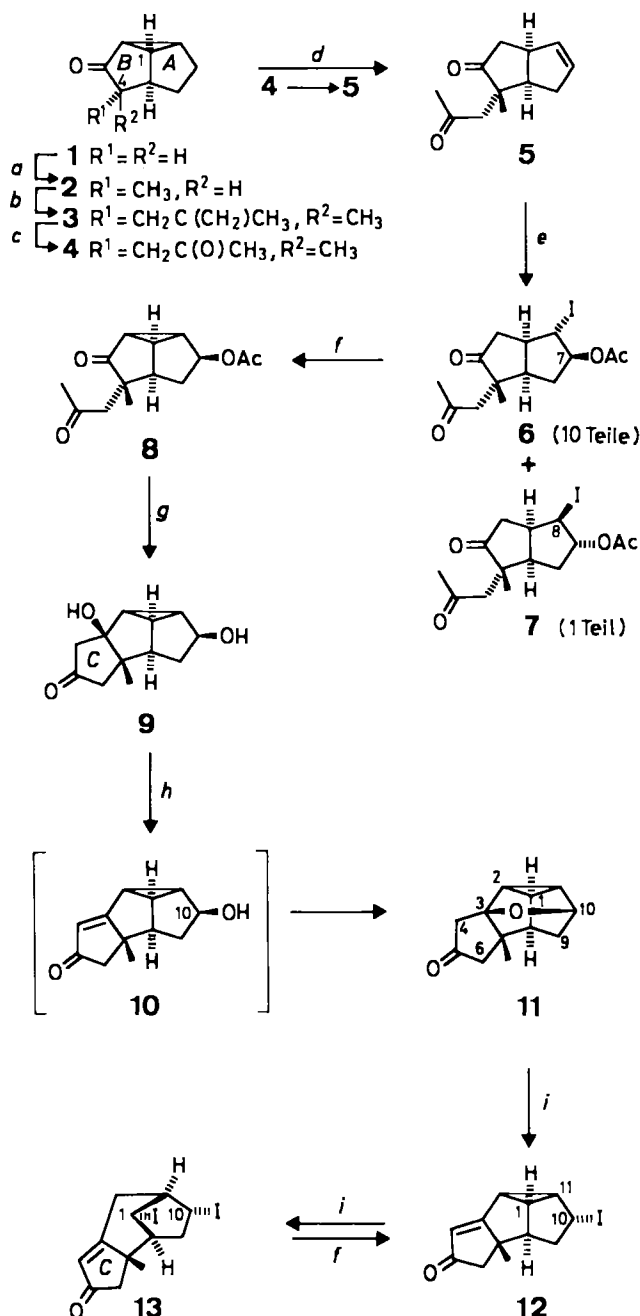
Synthese und Struktur eines linear *anti*-anellierten Tetracycloundecans, der potentiellen Vorstufe einer Coriolsynthese

Von Martin Demuth*, Antonio Cánovas, Eva Weigt, Carl Krüger und Yi-Hung Tsay

Professor Günther O. Schenck zum 70. Geburtstag gewidmet

Ein breit anwendbares Konzept für die Synthese von cyclopentanoiden Naturstoffen basiert auf der Verwendung von Tricyclo[3.3.0.0^{2,8}]octan-3-on 1 als zentralem, optisch aktivem Baustein^[1,2]. Wir wählten nun das Aufbauprinzip AB+C zur Herstellung der Tetracycloundecane 9 und 12 (Schema 1); diese sind Vorstufen zur Synthese von Coriolinen^[1]. Wichtig für die Aufbausequenz ist die bisher lediglich indirekt nachgewiesene^[3] *anti*-Anellierung eines dritten Fünfringes an 1. Das Vorliegen der erwünschten Ringverknüpfungen konnte nun durch Röntgen-Strukturanalyse des Folgeprodukts 13 gesichert werden.

Die Alkylierung 2→3 verlief in 86% Ausbeute ebenso einheitlich wie die vorangegangene Methylierung 1→2^[2,3]. Durch oxidativen Abbau 3→4 (82%) und nachfolgende Isomerisierung 4→5 (60%)^[4] wurde eine günstige Ausgangslage zur weiteren Funktionalisierung des Ringes A geschaffen. Die Prévost-Addition von Acetylhypoidit an die Doppelbindung von 5 verlief mit gleich hoher Selektivität zu 6 und 7 (10:1) wie in einem analogen Fall^[1,3]. Nach Rückbildung des Dreiringes (6→8; 77%) gelang die Anellierung des Ringes C (8→9, 11) mit Kalium-*tert*-butylalkoholat in *tert*-Butylalkohol und Toluol bei 80°C. Unterbrach man diese Reaktion nach 5 min, so konnte das primäre Aldolprodukt 9 isoliert werden; Endprodukt nach 12 h war der pentacyclische Ether 11 (93%). Das labile Primärprodukt 9 cyclisiert in Gegenwart von Spuren Basen oder Säuren leicht zu 11, wobei das intermediäre Enon 10 nicht nachgewiesen werden konnte (Modellbetrachtungen



Schema 1. a: NaH, MeI, Tetrahydrofuran, 50°C. b: 3-Chlor-2-methylpropen, KBr, *i*BuOK, *t*BuOH, Toluol, 80°C. c: OsO₄, NaIO₄, Dioxan, H₂O, Raumtemperatur. d: Nafion-TMS (perfluoriertes Trimethylsilylsulfonat-Harz), Toluol, 80°C. e: AcOAg, I₂, Toluol, Raumtemperatur. f: 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, Toluol, Raumtemperatur. g: *t*BuOK, *t*BuOH, Toluol, 80°C, 5 min. h: wie g, jedoch 12 h oder TosOH kat., CH₃OH, Raumtemperatur. i: Iodtrimethylsilan, CH₂Cl₂, Raumtemperatur. Die Numerierung in 10–13 ist in der Corioliinchemie allgemein üblich.

vgl. ^[1]). Da sich 9 und 10 als präparativ nicht nutzbar erwiesen, suchten wir nach einem stabilen Derivat mit ähnlichen Strukturmerkmalen, das leicht aus 11 zugänglich ist. Um den Ether-Ringschluß zu vermeiden, müßte C10 entweder mit Sauerstoff *exo*-substituiert sein oder eine nicht sauerstoffhaltige, leicht modifizierbare Gruppe tragen. Die letztere Variante ließ sich mit Iodtrimethylsilan verwirklichen^[5]: 11 bildete damit die kristalline Diiod-Verbindung 13 (64%) (Fig. 1). Die Rückbildung des Dreirings (13→12; 72%) gelang mit Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en; somit haben wir erstmals ein stabiles *anti*-anelliertes Tetracycloundecan mit Ring-A-Substitution hergestellt. Als erster Schritt der Ringöffnung 11→13 wird eine Ether-Spaltung durch S_N2-

[*] Dr. M. Demuth, Dr. A. Cánovas, E. Weigt
 Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
 Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr
 Prof. Dr. C. Krüger, Dr. Y.-H. Tsay (Röntgen-Strukturanalyse)
 Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
 Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

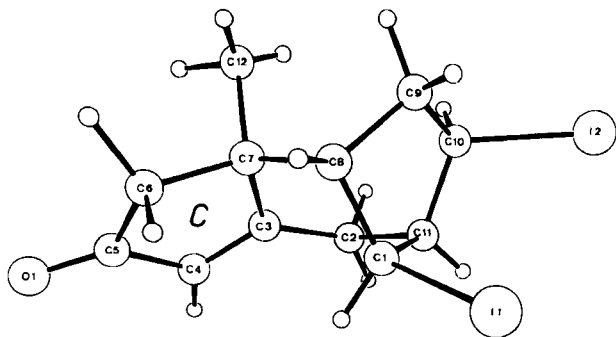


Fig. 1. Struktur der Diiod-Verbindung **13** im Kristall. $a=7.789(1)$, $b=13.772(3)$, $c=14.293(1)$ Å, $\alpha=64.51(1)^\circ$, $\beta=89.353(7)^\circ$, $\gamma=73.98(1)^\circ$, $V=1319.90$ Å³, $\rho_{\text{het}}=2.154$ g cm⁻³, $M_{\text{OKal}}=46.9$ cm⁻¹, $Z=4$, Raumgruppe $P\bar{1}$, 5960 Reflexe, davon 5010 beobachtet (2σ), 271 verfeinerte Parameter, $R=0.0565$, $R_w=0.0696$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50466, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Substitution mit Iodid an C10 und unter gleichzeitiger Bildung des Enons (\rightarrow **12**) postuliert. Die im zweiten Schritt stattfindende Öffnung des Cyclopropanrings von **12** geschieht wegen sterischer Wechselwirkung mit dem 10-*exo*-Iodid nicht an C11, sondern selektiv an C1. Wie auch in anderen Beispielen gefunden, verläuft die Iodidanlagerung an C1 mit Inversion^[4].

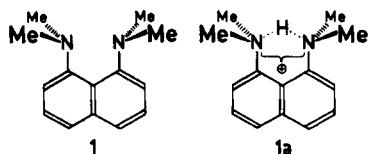
Eingegangen am 25. Mai 1983 [Z 395]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1053–1065

- [1] M. Demuth, K. Schaffner, *Angew. Chem.* 94 (1982) 809; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 820.
[2] M. Demuth, S. Chandrasekhar, K. Schaffner, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
[3] M. Demuth, S. Chandrasekhar, K. Nakano, P. R. Raghavan, K. Schaffner, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 2440.
[4] M. Demuth, G. Mikhail, *Tetrahedron* 39 (1983) 991.
[5] Übersicht: G. A. Olah, S. C. Narang, *Tetrahedron* 38 (1982) 2225.

4,5-Bis(dimethylamino)fluoren, ein neuer „Protonenschwamm“

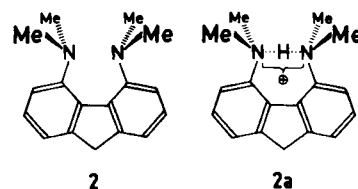
Von Heinz A. Staab*, Thomas Saupe und Claus Krieger

Nach Alder et al.^[1] ist 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin **1** („Proton Sponge“^[2]) um mehrere Zehnerpotenzen basischer als normale aromatische Amine (**1**: $pK_a=12.34$; *N,N*-Dimethylanilin: $pK_a=5.1$). Diese ungewöhnliche Basizität von **1** wurde auf die sterische Wechselwirkung der beiden *peri*-ständigen Dimethylamino-Gruppen und auf die Bildung einer sehr starken $N\cdots H\cdots N$ -Wasserstoffbrücke im monoprotonierten **1a** zurückgeführt^[1,3]. Die Suche nach ähnlichen „Protonenschwämmen“ beschränkte sich bisher weitgehend darauf, das 1,8-Diaminonaphthalin-System von **1** durch Substitution abzuwandeln^[4].



[*] Prof. Dr. H. A. Staab, T. Saupe, C. Krieger
Abteilung Organische Chemie
Max-Planck-Institut für medizinische Forschung
Jahnstraße 29, D-6900 Heidelberg 1

Eine Modellbetrachtung zeigt jedoch, daß die sterischen Faktoren, mit denen die besondere Basizität von **1** zusammenhängt, bei 4,5-Bis(dimethylamino)fluoren **2** noch stärker wirksam sein sollten: Geht man von Naphthalin und Fluoren aus und nimmt man für **1** und **2** planare Bindungssysteme mit $C_{\text{Aryl}}-N$ -Bindungslängen von 140 pm^[3c] an, so ergibt sich für **2** ein kürzerer $N\cdots N$ -Abstand (231 pm) als für **1** (245 pm). Dementsprechend sollte die sterische Wechselwirkung zwischen den Me_2N -Gruppen in **2** auch dann größer als in **1** sein, wenn bei **2** – wie zu erwarten war – der $N\cdots N$ -Abstand durch entgegengesetzte Abweichung der $C_{\text{Aryl}}-N$ -Bindungen aus der Aren-Ebene vergrößert ist; bei **1** wurde dies durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelt^[3c]. Ein wichtiger Unterschied zwischen **1** und **2** sollte ferner darin bestehen, daß bei **2** die freien Elektronenpaare der beiden Stickstoffatome mehr als bei **1** entlang der $N\cdots N$ -Verbindungsline aufeinander zu gerichtet sind. Im Gegensatz zu **1a** ($N\cdots H\cdots N$ -Winkel: $\approx 140^\circ$)^[3a] konnte daher beim monoprotonierten **2a** mit einer nahezu linearen Wasserstoffbrücke gerechnet werden.



4,5-Diaminofluoren^[5a] ließ sich nach einem für die 1-Synthese beschriebenen Verfahren^[5b] mit Dimethylsulfat (Natriumhydrid, Tetrahydrofuran, 6 h Rückfluß) trotz der beträchtlichen sterischen Hinderung in 80proz. Ausbeute zu **2**^[6] ($F_p=69-69.5^\circ\text{C}$) methylieren.

2 bildet mit Perchlorsäure das **2a**-Perchlorat^[6] ($F_p=295-296^\circ\text{C}$, Zers.); mit Perchlorsäure im Überschuß wurde erwartungsgemäß keine doppelte Protonierung beobachtet. Im ¹H-NMR-Spektrum von **2a**-Perchlorat (360 MHz, [D₆]Dimethylsulfoxid) ergeben die vier Methylgruppen ein einziges Signal bei $\delta=3.19$, das durch Kopplung mit dem Brücken-Proton zu einem Dublett aufgespalten ist; hierfür wird eine Kopplungskonstante ($J=2.03$ Hz) gefunden, die signifikant größer ist als beim **1a**-Perchlorat^[6] ($J=1.92$ Hz). Alle Fluoren-Protonen von **2a** sind im Vergleich zu denen von **2** als Folge der positiven Ladung an den Stickstoffatomen zu höheren δ -Werten verschoben. Das Brücken-Proton absorbiert stark tieffeldverschoben als verbreitertes Singulett bei $\delta=18.25$.

Die im Vergleich zu **1** stärkere Basizität von **2** ließ sich durch einfache Umprotonierungsversuche zeigen: Wird zu einer Lösung von **2** in [D₆]Dimethylsulfoxid **1a**-Perchlorat im Molverhältnis 1:1 gegeben, so treten die ¹H-NMR-Signale von **1** auf, und diejenigen von **2** werden entsprechend schwächer. Aus der Integration der Me_2N -Signale (**1**: $\delta=2.73$; **2**: $\delta=2.62$; **1a**: $\delta=3.11$; **2a**: $\delta=3.19$; 360 MHz) ergibt sich im Gleichgewicht ein 1/2-Verhältnis von etwa 4:1 (bei 33°C). **2** ist also imstande, **1a** weitgehend zu deprotonieren. Unter Verwendung des pK_a -Wertes von **1** läßt sich für **2** ein pK_a -Wert von näherungsweise 13.5 abschätzen.

Eine Röntgen-Strukturanalyse von **2a**-Perchlorat (Fig. 1) ergab, daß **2a** C_2 -Symmetrie hat und daß die C_2 -Achse (in Richtung der kristallographischen *b*-Achse) in der Fluoren-Ebene durch C(9) und die Mitte von C(4A)–C(4A)