

strukturbeweisenden Wegen hergestellt worden<sup>[1c,d]</sup>. 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. Jauerling, P. Rapp, G. Ruoff, *Hoppe-Seylers 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. 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 H<sub>2</sub>O 30 min auf 50°C erwärmen; auf 4 g Dowex 50 W adsorbieren. Harz in 20 mL H<sub>2</sub>O (entgast) 22 h auf 75°C erhitzen; H<sub>2</sub>O durch 20 mL MeOH verdrängen, dann 24 h unter Argon stehen lassen. Neutralisation (4 mL 5proz. NH<sub>3</sub> in MeOH); Eluieren mit wässriger KCN-Lösung und MeOH. Extraktion mit CCl<sub>4</sub>, 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).

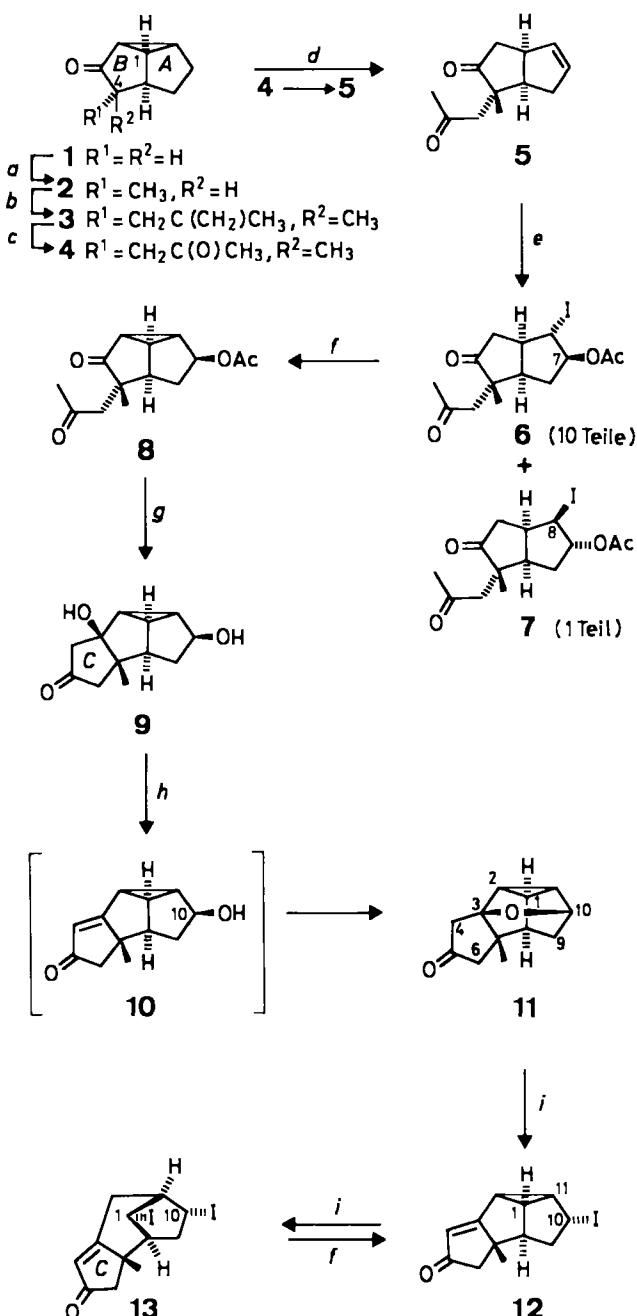
### Synthese und Struktur eines linear anti-anellierten Tetracycloundecans, der potentiellen Vorstufe einer Coriolinsynthese

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<sup>2,8</sup>]octan-3-on **1** als zentralem, optisch aktivem Baustein<sup>[1,2]</sup>. Wir wählten nun das Aufbauprinzip AB+C zur Herstellung der Tetracycloundecane **9** und **12** (Schema 1); diese sind Vorstufen zur Synthese von Coriolinen<sup>[1]</sup>. Wichtig für die Aufbaussequenz ist die bisher lediglich indirekt nachgewiesene<sup>[3]</sup> 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**<sup>[2,3]</sup>. Durch oxidativen Abbau **3**→**4** (82%) und nachfolgende Isomerisierung **4**→**5** (60%)<sup>[4]</sup> wurde eine günstige Ausgangslage zur weiteren Funktionalisierung des Rings A geschaffen. Die Prévost-Addition von Acetylhypoiiodat an die Doppelbindung von **5** verlief mit gleich hoher Selektivität zu **6** und **7** (10:1) wie in einem analogen Fall<sup>[1,3]</sup>. Nach Rückbildung des Dreirings (**6**→**8**; 77%) gelang die Anellierung des Rings 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** cyclisierte in Gegenwart von Spuren Basen oder Säuren leicht zu **11**, wobei das intermediente Enon **10** nicht nachgewiesen werden konnte (Modellberechnungen



Schema 1. a: NaH, MeI, Tetrahydrofuran, 50°C. b: 3-Chlor-2-methylpropene, iBuOK, iBuOH, Toluol, 80°C. c: OsO<sub>4</sub>, NaIO<sub>4</sub>, Dioxan, H<sub>2</sub>O, Raumtemperatur. d: Nafion-TMS (perfluoriertes Trimethylsilylsulfonat-Harz), Toluol, 80°C. e: AcOAg, I<sub>2</sub>, Toluol, Raumtemperatur. f: 1,5-Diazabicyclo[4.3.0]non-5-en, Toluol, Raumtemperatur. g: iBuOK, iBuOH, Toluol, 80°C, 5 min. h: wie g, jedoch 12 h oder TosOH kat., CH<sub>3</sub>OH, Raumtemperatur. i: Iodotrimethylsilan, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Raumtemperatur. Die Numerierung in **10**–**13** ist in der Coriolinchemie 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 Iodotrimethylsilan verwirklichen<sup>[5]</sup>: **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-anellierte Tetracycloundecan mit Ring-A-Substitution hergestellt. Als erster Schritt der Ringöffnung **11**→**13** wird eine Ether-Spaltung durch S<sub>N</sub>2-

[\*] 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

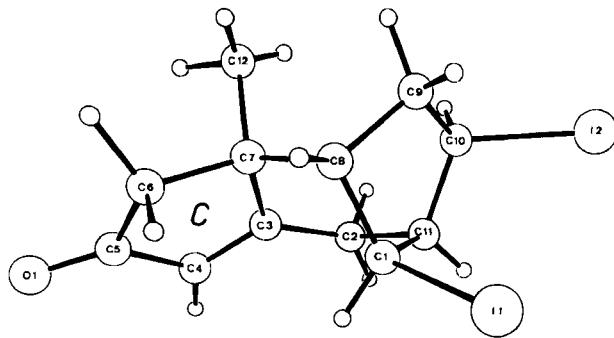


Fig. 1. Struktur der Diiod-Verbindung 13 im Kristall.  $a = 7.789(1)$ ,  $b = 13.772(3)$ ,  $c = 14.293(1)$  Å,  $\alpha = 64.51(1)$ ,  $\beta = 89.353(7)$ ,  $\gamma = 73.98(1)$ °,  $V = 1319.90$  Å $^3$ ,  $\rho_{\text{her}} = 2.154$  g cm $^{-3}$ ,  $\text{MoK}_{\alpha}$ ,  $\mu = 46.9$  cm $^{-1}$ ,  $Z = 4$ , Raumgruppe P1, 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<sup>[4]</sup>.

Eingegangen am 25. Mai 1983 [Z 395]

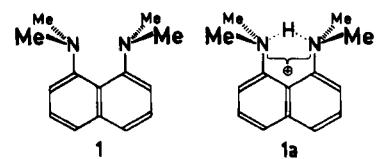
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1053–1065

- [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“

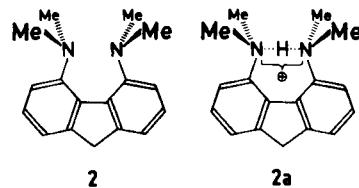
Von Heinz A. Staab\*, Thomas Saupe und Claus Krieger

Nach Alder et al.<sup>[1]</sup> ist 1,8-Bis(dimethylamino)naphthalin 1 („Proton Sponge“<sup>[2]</sup>) 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...H...N-Wasserstoffbrücke im monoprotonierten 1a zurückgeführt<sup>[1,3]</sup>. Die Suche nach ähnlichen „Protonenschwämmen“ beschränkte sich bisher weitgehend darauf, das 1,8-Diaminonaphthalin-System von 1 durch Substitution abzuwandeln<sup>[4]</sup>.



[\*] 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  $C_{\text{Aryl}}-\text{N}$ -Bindungslängen von 140 pm<sup>[3c]</sup> an, so ergibt sich für 2 ein kürzerer N...N-Abstand (231 pm) als für 1 (245 pm). Dementsprechend sollte die sterische Wechselwirkung zwischen den  $\text{Me}_2\text{N}$ -Gruppen in 2 auch dann größer als in 1 sein, wenn bei 2 – wie zu erwarten war – der N...N-Abstand durch entgegengesetzte Abweichung der  $C_{\text{Aryl}}-\text{N}$ -Bindungen aus der Aren-Ebene vergrößert ist; bei 1 wurde dies durch Röntgen-Strukturanalyse ermittelt<sup>[3c]</sup>. 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...N-Verbindungslinie aufeinander zu gerichtet sind. Im Gegensatz zu 1a (N...H...N-Winkel:  $\approx 140^\circ$ )<sup>[3a]</sup> konnte daher beim monoprotonierten 2a mit einer nahezu linearen Wasserstoffbrücke gerechnet werden.



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

2 bildet mit Perchlorsäure das 2a-Perchlorat<sup>[6]</sup> ( $F_p = 295\text{--}296^\circ\text{C}$ , Zers.); mit Perchlorsäure im Überschuß wurde erwartungsgemäß keine doppelte Protonierung beobachtet. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von 2a-Perchlorat (360 MHz,  $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$ ) ergeben die vier Methyl-Gruppen 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<sup>[6]</sup> ( $J = 1.92$  Hz). Alle Fluoren-Protonen von 2a sind im Vergleich zu denen von 2 als Folge der positiven Ladung an den Stickstoffatomen zu höheren  $\delta$ -Werten verschoben. Das Brücken-Proton absorbiert stark tieffeldverschoben als verbreitetes Singulett bei  $\delta = 18.25$ .

Die im Vergleich zu 1 stärkere Basizität von 2 ließ sich durch einfache Umladungsversuche zeigen: Wird zu einer Lösung von 2 in  $[\text{D}_6]\text{Dimethylsulfoxid}$  1a-Perchlorat im Molverhältnis 1:1 gegeben, so treten die  $^1\text{H-NMR}$ -Signale von 1 auf, und diejenigen von 2 werden entsprechend schwächer. Aus der Integration der  $\text{Me}_2\text{N}$ -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  $33^\circ\text{C}$ ). 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') verläuft.