

boramethylencyclopropans<sup>[3]</sup> 2 auszuschließen. Für die B-Atome erscheinen unterhalb  $-11^\circ\text{C}$  zwei Signale bei  $\delta=52$  und 18, die gegenüber denen von Trialkylboranen ( $\delta^{11}\text{B}\approx 80$ ) deutlich zu hohem Feld verschoben sind. Hochfeldverschiebungen sind charakteristisch für sp-hybridisierte Boratome: für Iminoborane wurden Signale bei  $\delta=2-13$  gefunden<sup>[4]</sup>. Wir ordnen daher das Signal bei  $\delta=18$  dem B-Atom der C=B-Bindung zu; die Hochfeldverschiebung für das B-Atom im Dreiring wird vermutlich durch Konjugation mit der Doppelbindung bewirkt.

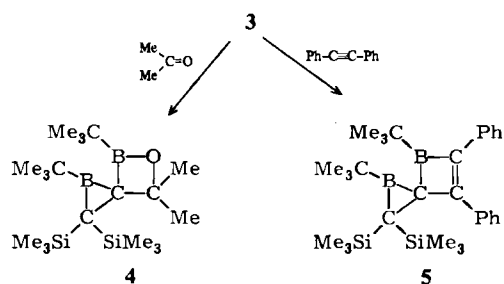


Auch für die *tert*-Butylgruppen findet man im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum unterhalb  $-47^\circ\text{C}$ , im  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum unterhalb  $-30^\circ\text{C}$  je zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:1. Temperaturerhöhung führt bei diesen sowie bei den Signalen der Boratome über Linienverbreiterung zu Koaleszenz und Linienverschärfung. Für die beiden Trimethylsilylgruppen erscheint hingegen zwischen  $-100$  und  $+25^\circ\text{C}$  im  $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum nur ein scharfes Signal.

Aus den Koaleszenztemperaturen ( $-47$ ,  $-30$  bzw.  $-11^\circ\text{C}$  für  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  bzw.  $^{11}\text{B}$ ) und den zugehörigen Verschiebungsdifferenzen resultiert eine Energiebarriere von 11.4 kcal/mol, die wir der Topomerisierung von 3 durch Dibora-methylencyclopropanumlagerung zuordnen.

3 weist im Raman-Spektrum zwei Banden bei 1675 und  $1715\text{ cm}^{-1}$  im Intensitätsverhältnis 4:1 auf, die wir den Valenzschwingungen  $^{11}\text{B}=\text{C}$  bzw.  $^{10}\text{B}=\text{C}$  zuordnen.

Unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser ist 3 monatelang haltbar, einstündiges Erhitzen auf  $100^\circ\text{C}$  ruft keine Veränderung hervor. Die Beständigkeit der Verbindung dürfte auf sterischer Abschirmung durch die vier großen Substituenten beruhen. Schon das Derivat von 3, in dem eine Trimethylsilylgruppe durch eine Methylgruppe ersetzt ist, dimerisiert. 3 reagiert mit Aceton bei  $-60^\circ\text{C}$  zum 1,2-Oxaboretan 4, mit Tolan bei  $-30^\circ\text{C}$  zum 2-Boretan 5.



Die Strukturen von 4 und 5 sind in Einklang mit den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren<sup>[2]</sup>. Die räumliche Nähe einer  $\text{Me}_3\text{Si}$ -Gruppe zu einer Methyl- bzw. Phenylgruppe in 4

bzw. 5 äußert sich bei 4 in behinderter Rotation dieser Trimethylsilylgruppe, bei 5 in deutlicher Abschirmung ihrer Protonen ( $\delta^1\text{H}=-0.23$  gegenüber  $+0.2$  bei 4). Bei Raumtemperatur entstehen aus 4 und 5 Produkte, deren Struktur zur Zeit untersucht wird.

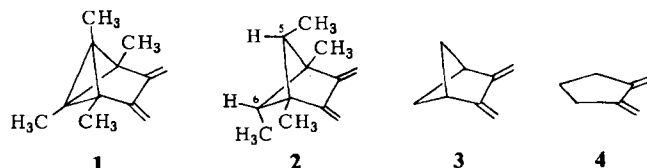
Eingegangen am 28. Februar,  
in veränderter Fassung am 22. September 1983 [Z 292]

- [1] H. Klusik, C. Pues, A. Berndt, unveröffentlicht.  
[2] 3: farblose Flüssigkeit,  $K_p=65^\circ\text{C}/10^{-2}$  Torr;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta=1.23$  (s, 18 H, *t*Bu, RT), 1.26, 1.11 (s, je 9 H, *t*Bu,  $-55^\circ\text{C}$ ), 0.02 (s, 18 H, SiMe<sub>3</sub>, RT);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta=115.2$  (s, 1 C, C=B;  $-90^\circ\text{C}$ ), 32.3 (q, 6 C, *t*Bu, RT), 31.6, 30.7 (q, je 3 C, *t*Bu,  $-90^\circ\text{C}$ ), 23.2, 17.6 (s, je 1 C, B-CMe<sub>3</sub>,  $-90^\circ\text{C}$ ), 25.0 (s, 1 C, BCSi,  $-90^\circ\text{C}$ ),  $-0.3$  (s, 6 C, SiMe<sub>3</sub>, RT);  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta=34$  (RT), 52, 18 (je 1 B,  $-30^\circ\text{C}$ ); MS (Intensitäten [%] im Moleküllonenbereich  $m/z$  304–309): exp. 4.07, 44.05, 100, 25.95, 11.83, 5.59; ber. 4.66, 41.82, 100, 29.43, 9.86, 1.75. – 4: weißer Feststoff, Zersetzung bei RT,  $\tau_{1/2}\approx 3$  d;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta=1.56$ , 1.42 (s, je 3 H, CH<sub>3</sub>), 1.20, 0.95 (s, je 9 H, *t*Bu), 0.21, 0.19 (s, je 9 H, SiMe<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ,  $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta=88.8$  (s, 1 C, CO), 40.3, 26.0 (s, je 1 C, BCB bzw. BCSi), 30.4, 29.6 (q, je 1 C, CH<sub>3</sub>), 29.2, 28.2 (q, je 3 C, *t*Bu), 23.0, 22.5 (s, je 1 C, B-CMe<sub>3</sub>), 5.8, 5.6, 4.8 (q, je 1 C, SiMe<sub>3</sub>), 5.6 (q, 3 C, SiMe<sub>3</sub>, RT), 3.7 (q, 3 C, SiMe<sub>3</sub>);  $^{11}\text{B}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , RT):  $\delta=81$  (1 B, BC<sub>3</sub>), 57 (1 B, BO). – 5:  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta=7.6-7.2$  (m, 10 H, arom. H), 1.19, 0.91 (s, je 9 H, *t*Bu), 0.14,  $-0.23$  (s, je 9 H, SiMe<sub>3</sub>);  $^{13}\text{C}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ,  $-30^\circ\text{C}$ ):  $\delta=180.1$  (br, 1 C,  $\text{sp}^2\text{-C}$ ), 144.8, 137.4, 137.1 (s, je 1 C,  $\text{sp}^2\text{-C}$ ), 128.6–127.4 (10 C,  $\text{sp}^2\text{-CH}$ ), 56.2, 27.0 (s, je 1 C, BCB bzw. BCSi), 30.3, 28.8 (q, je 3 C, *t*Bu), 24.1, 22.0 (s, je 1 C, B-CMe<sub>3</sub>), 3.1 (q, 6 C, SiMe<sub>3</sub>);  $\delta^{11}\text{B}$  wegen Linienbreite von 2500 Hz nicht bestimmbar.  
[3] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, D. Poppinger, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, J. Chandrasekhar, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 4843.  
[4] P. Paetzold, C. von Plötho, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2819; H. Nöth, S. Weber, B. Rasthofer, C. Narula, A. Konstantinov, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 1453.

### 3,4-Bismethylentricyclo[3.1.0.0.2<sup>6</sup>]hexan – Synthese und Diels-Alder-Addition an Tetracyanethylen\*\*

Von Franz Lanzendörfer und Manfred Christl\*

Die Addition von Tetracyanethylen (TCNE) an das Dien 1 läuft 30 500 000mal so schnell ab wie die von TCNE an 2<sup>[1]</sup>. Hogeveen et al.<sup>[1]</sup> brachten diesen drastischen Unterschied mit Orbitalwechselwirkungen zwischen den gespannten  $\sigma$ -Systemen und den ungesättigten Brücken in 1 und 2 sowie in ihren TCNE-Addukten in Zusammenhang.



Eine andere Erklärung gaben kürzlich Schwager und Vogel<sup>[2]</sup>; sie vermuteten, daß die *syn*-ständigen Methylgruppen an C-5 und C-6 von 2 durch sterische Hinderung die TCNE-Addition verzögern, da der methylgruppenfreie Kohlenwasserstoff 3 mit der 850fachen Geschwindigkeit reagiert (Tabelle 1). Selbst in 3 verursacht der Cyclobutanring noch eine sterisch bedingte Reaktionsverlangsamung, da das im Zeitmittel ebene 4 bei nahezu gleicher HOMO-Energie TCNE 1400mal so schnell anlagert wie 3<sup>[3]</sup> (Tabelle 1).

[\*] Prof. Dr. M. Christl, F. Lanzendörfer  
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

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

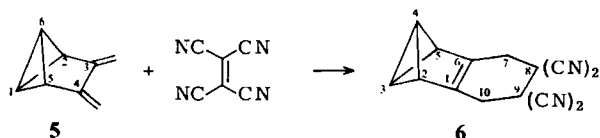


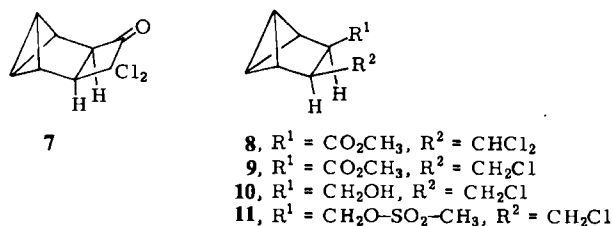
Tabelle 1. HOMO-Energie (1. Ionisationspotential) der Diene 1–5 und relative Geschwindigkeitskonstante für die Addition der Diene 1–5 an TCNE.

Dien	HOMO [eV]	Lit.	$k_2$ (rel., 20°C)	Lit.
1	7.82	[1]	30 500 000	[1]
4	8.54	[3]	1 190 000	[3]
5	8.27	[4]	250 000	—
3	8.50	[4]	850	[2]
2	8.22	[1]	1	[1]

Wir haben jetzt die Titelverbindung **5** synthetisiert und ihre Umsetzung mit TCNE zu **6** (70% isolierte Ausbeute,  $F_p = 164\text{--}166^\circ\text{C}$ ) in Benzol untersucht. Nach den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion 2. Ordnung ( $k_2 = 0.57$  und  $0.25 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei 22 bzw.  $9^\circ\text{C}$ ) ist die relative Reaktivität von **5** nur 1/120 derjenigen des Tetramethylderivats **1** (Tabelle 1). Die vier Methylgruppen in **1** beschleunigen also – wahrscheinlich wegen der Anhebung des HOMOs (Tabelle 1) – die TCNE-Addition. Ein ähnlicher Orbitaleffekt ist beim Übergang von **3** nach **2** in Rechnung zu stellen, jedoch wird die daraus resultierende Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die sterische Hinderung der *syn*-ständigen Methylgruppen an C-5 und C-6 von **2** weit überkompensiert.

Der Faktor von ca. 300 zwischen den Additionskonstanten von **3** und **5** sollte als „systemimmanenter“ Effekt auch für **1** und **2** gelten, so daß fünf Zehnerpotenzen von deren Konkurrenzkonstante auf Methylgruppeneinflüsse zurückzuführen sind. Zur Erklärung des systemimmanenten Effekts reichen aber Unterschiede der HOMO-Energien (0.23 eV) und sterische Ansprüche von **3** und **5** aus, womit sich eine Erörterung von Orbitaleffekten in den Produkten<sup>[1]</sup> erübrigt.

**5** synthetisierten wir ausgehend vom Dichlorketen-Addukt **7**<sup>[5]</sup> des Benzvalens, das mit Natriummethoxid zum Ester **8** (70% Ausbeute) umgesetzt wurde; dieser ergab mit Triphenylzinnhydrid die Monochlorverbindung **9** (92%), deren Reduktion mit  $\text{LiAlH}_4$  zum (Chlormethyl)(hydroxymethyl)-Derivat **10** (93%) führte. Nach Umwandlung in das Mesylat **11** (94%) erfolgte zweifache Eliminierung mit Kalium-*tert*-butoxid in Dimethylsulfoxid zu **5** (28% nach präparativer GC).



Die analytischen und spektroskopischen Daten stehen in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen der neuen Verbindungen. Bemerkenswert sind die NMR-Spektren von **5** und **6**<sup>[6]</sup>: Während die chemischen Verschiebungen von **5** nur wenig von den Erwartungswerten für ein gewöhnliches Bicyclo[1.1.0]butan-System abweichen, zeigt **6** die vom Benzvalen<sup>[7]</sup> her bekannten Anomalien; die zentralen Bicyclo[1.1.0]butan-CH-Gruppen (C-3,4; 3,4-H) in **6** absorbieren bei sehr tiefem Feld, obwohl in **5** und **6** die  $\sigma$ -

Systeme jeweils durch zwei  $\text{sp}^2$ -hybridisierte C-Atome verbrückt sind. Die Ursache dafür liegt möglicherweise in der unterschiedlichen Symmetrie der  $\pi^*$ -Orbitale<sup>[7a]</sup> der Dien- und der Monoenbrückeneinheit in **5** bzw. **6**.

Eingegangen am 6. Juli 1983 [Z 453]

- [1] H. Hogeveen, W. F. J. Huurdeman, D. M. Kok, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 871.  
 [2] L. Schwager, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **63** (1980) 1176.  
 [3] R. Sustmann, M. Böhm, J. Sauer, *Chem. Ber.* **112** (1979) 883.  
 [4] Wir danken Prof. Dr. R. Gleiter, Universität Heidelberg, für diese Daten.  
 [5] G. E. Gream, L. R. Smith, J. Meinwald, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 3461; L. R. Smith, G. E. Gream, J. Meinwald, *ibid.* **42** (1977) 927.  
 [6] **5**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.48$  (t,  $J_{1,2} = 1.8 \text{ Hz}$ , 1,6-H), 2.72 (t, 2,5-H), 4.90 und 5.10 (jeweils br. s,  $\text{CH}_2$ ).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 11.7$  (d, 219.5 Hz, C-1,6), 39.2 (d, 172.3 Hz, C-2,5), 98.8 (t, 157.9 Hz,  $\text{CH}_2$ ), 150.1 (s, C-3,4). – **6**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 3.48$  (s, 7,10-H), 2.24 (t,  $J_{2,3} = 3.0 \text{ Hz}$ , 2,5-H), 4.06 (t, 3,4-H).  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ):  $\delta = 32.7$  (t, 139.7 Hz, C-7,10), 38.6 (d, 168.9 Hz, C-2,5), 40.2 (s, C-8,9), 46.3 (d, 211.2 Hz, C-3,4), 112.4 (s, CN), 135.3 (s, C-1,6).  
 [7] a) M. Christl, R. Herbert, *Org. Magn. Reson.* **12** (1979) 150; b) M. Christl, *Angew. Chem.* **93** (1981) 515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 529.

## Einfache Synthese des (±)-6-Desoxycarminomycinons aus Aloe-Emodin\*\*

Von Karsten Krohn\* und Burkhard Sarstedt

Professor Hans Brockmann zum 80. Geburtstag gewidmet

Die Gruppe der als Antitumor-Antibiotika eingeführten Daunorubicine<sup>[5]</sup> wurde kürzlich durch die Entdeckung analoger 6-Desoxyverbindungen (zum Beispiel **2b**) erweitert, die möglicherweise weniger toxisch sind<sup>[2]</sup>. Wir berichten hier über eine siebenstufige Synthese des racemischen 6-Desoxycarminomycinons **2a**<sup>[\*\*\*]</sup> aus dem gut zugänglichen Aloe-Emodin **5a**.

Das Acetal des Ketobromids **7**, das aus **5a** in drei Stufen (70% Ausbeute) hergestellt werden kann<sup>[18]</sup>, cyclisiert nach Reduktion zur Leukoform überraschenderweise nicht zum linear kondensierten Naphthacenchinon **3a**, sondern zu einem Benz[*a*]anthracen<sup>[18]</sup>. Da Aldehyde an Phenole stets in *ortho*-Position zur OH-Gruppe addiert werden, synthetisierten wir den Aldehyd **9**, um dessen Cyclisierung zu studieren.

Das Bromid **7** reagiert mit Silberacetat in Eisessig (87%) zu einem Produkt, das nach dem  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ( $\text{CDCl}_3$ ) als Gemisch des Ketoalkohols **11a** und des cyclischen Halbacetals **11b** vorliegt. Durch Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) entsteht aus **11a/11b** der Ketoaldehyd **9** (53%). Der Reduktion des Aldehyds **9** mit alkalischem Dithionit zum Leuko-Anthrachinon folgt innerhalb weniger Minuten die spontane Cyclisierung zum 3:1-Gemisch der Alkohole **12** und **13** (88%). Die *cis*- und *trans*-Verbindungen **12** bzw. **13** lassen sich chromatographisch leicht trennen; aufgrund der *trans*-diaxialen Wechselwirkung von 9(a)-H mit 10-H in **12** kann die Struktur  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch problemlos zugeordnet werden. Zur Synthese von **2a** ist nur noch die Hydroxylierung an

[\*] Prof. Dr. K. Krohn, Dr. B. Sarstedt  
 Institut für Organische Chemie der Technischen Universität  
 Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

[\*\*] Synthetische Anthracyclinone, 24. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. F. Arcamone (Farmitalia, Mailand) danken wir für eine Probe 6-Desoxydaunomycinon. – 23. Mitteilung: K. Krohn, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

[\*\*\*] Die Bezifferung richtet sich nach der IUPAC-Nomenklatur.