

drolisiert wurde. Nach Erhitzen von **3c** in PPA wurden 96% des 2,3-Dialkylcyclopentenons **4c** isoliert (GC-Reinheit: 97%). Der in der nächsten Runde benötigte Allylalkohol **5c** wurde glatt und quantitativ durch LiAlH_4 -Reduktion erhalten; Cyclopentenole ließen sich jedoch mit Orthoessigsäureestern nicht wie gewünscht oder nur unbefriedigend umsetzen (geprüft mit **5a**, **5b** und **5d**). **5c** wurde deshalb acetyliert (94%) und über das mit Lithium-cyclohexyl-isopropylamid (LICA)/*tert*-Butyldimethylchlorosilan erhältliche Ketenacetal^[3d] in die ein quartäres C-Atom enthaltende Cyclopentenylessigsäure **6c** umgelagert (59%). Die PPA-Cyclisierung lieferte glatt das Bicyclo[3.3.0]octenon **7c** (82%). Wie erhofft, war zunächst die *endo*-Doppelbindung von **6c** in die *exo*-Position verschoben und das entstandene Isomer dann aus dem Gemisch durch Acyliumion-Angriff selektiv abgefangen worden.

Wie oft läßt sich diese Sequenz wiederholen? Am Beispiel von **7d** konnten wir auch die dritte Runde anschließen: Die LiAlH_4 -Reduktion von **7d** führte zunächst – hochstereoselektiv und quantitativ – zum Bicyclooctenol **8d**, das sich entgegen der Erwartung (Dreiding-Modellbetrachtungen) nach Nuclear-Overhauser-Effekt-Differenzmessungen als das für die Claisen-Umlagerung ungeeignete *endo*-Isomer entpuppte^[5b]. Die Korrektur dieses Sachverhaltes (inclusive Acetylierung) wurde durch Behandeln von **8d** mit Azodicarbonsäureester/Triphenylphosphan/Essigsäure nach Mitsunobu^[6] erreicht (82% Ausbeute an *exo*-Acetat in ca. 80% Reinheit nach ^1H - und ^{13}C -NMR). Die Ireland-Claisen-Umlagerung wurde mit dem daraus hergestellten, isolierten Ketenacetal vorgenommen^[3d] und führte in 42% Ausbeute zu der jetzt zwei vicinale quartäre C-Atome^[3f] aufweisenden Carbonsäure **9d**. Umsetzung mit PPA und Reinigung des Rohproduktes durch Mitteldrucksäulenchromatographie ergab den Tricyclus **10d** (60%); die Gesamtausbeute der 3. Runde beträgt 21%.

Die weiteren Beispiele in Tabelle 1 demonstrieren das Potential dieser Synthesesequenz. So sind z. B. Dihydrojasmon **4d**^[4a,c] und das unnatürliche Methylidihydrojasmon **4e** im 10-g-Maßstab einfach zugänglich. Bei geringem Substitutionsgrad verläuft die PPA-Cyclisierung unbefriedigend (2-Methylcyclopentenon **4a** entsteht aus **3a** in 32%)^[4b]. Bei den Anellierungen ist die zur Einführung der Essigsäure-Seitenkette herangezogene Claisen-Ireland-Methode der kritische Schritt. Die übrigen Stufen verlaufen durchweg in guter bis sehr guter Ausbeute, so daß sich insbesondere für die PPA-induzierte C=C-Isomerisierung/Cyclodehydratisierung zahlreiche Anwendungen eröffnen.

Eingegangen am 22. Juni 1984 [Z 896]

[1] Übersichten: a) L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 79 (1979) 41; 119 (1984) 1; b) vgl. z. B. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 29 (1981) 220, 868; 31 (1983) 14, 262, 360, 638, 710; 32 (1984) 429.

[2] B. M. Trost, M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 289, 5311; A. E. Greene, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3059; J. Huguet, M. Karpf, A. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 2413. – Vgl. potentiell wiederholbare Cyclopentenon-Anellierungen: C. Santelli-Rouvier, M. Santelli, *Synthesis* 1983, 429; M. Miyashita, T. Yanami, T. Kumazawa, A. Yoshikoshi, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2149; G. Mehta, K. S. Rao, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1839, zit. Lit.

[3] a) W. S. Johnson, L. Werthemann, W. R. Bartlett, T. J. Brocksom, T. Li, D. J. Faulkner, M. R. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 741; b) Übersichten: S. J. Rhoads, N. R. Raulins, *Org. React.* 22 (1975) 1; G. Bennett, *Synthesis* 1977, 589; F. E. Ziegler, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 227; c) R. E. Ireland, R. H. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5897; R. E. Ireland, R. H. Mueller, A. K. Willard, *ibid.* 98 (1976) 2868; d) J. A. Katzenellenbogen, K. J. Christy, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3315; e) V. Jäger, H. J. Günther, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2543; H. J. Günther, E. Guntrum, V. Jäger, *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 15; f) S. E. Denmark, M. A. Harmata, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1543, zit. Lit.

[4] a) S. Dev, *Chem. Ind.* 1954, 1071; C. Rai, S. Dev, *J. Ind. Chem. Soc.* 34 (1957) 178; b) M. F. Ansell, J. E. Emmett, B. E. Grimwood, *J. Chem. Soc.* 1969, 141, zit. Lit.; c) T. Fujita, S. Watanabe, K. Suga, T. Inaba, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 29 (1979) 100; d) P. E. Eaton, G. R. Carlson, J. T. Lee, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 4071; P. E. Eaton, R. H. Mueller, G. R. Carlson, D. A. Cullison, G. F. Cooper, T.-C. Chou, E.-P. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2751; e) vgl. C.-W. Schellhammer in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 7/2a, Thieme, Stuttgart 1973, S. 447 ff.

[5] a) Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und passende IR-, ^1H - und ^{13}C -NMR-Daten; b) eine auf Anregung eines Gutachters durchgeführte DIBAH-Reduktion lieferte ein Gemisch mit **8d** als Hauptprodukt und möglicherweise geringen Anteilen des *exo*-Isomers.

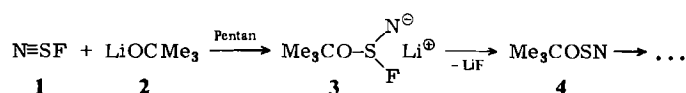
[6] O. Mitsunobu, *Synthesis* 1981, 1.

[7] R. G. Downing, D. E. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1718.

Umsetzung von „LiNS(F)OCMe₃“ zu einem (Li₈)₂-Doppelcluster**

Von Wilhelm Isenberg, Rüdiger Mews* und George M. Sheldrick

Nucleophile Substitutionen an Thiazylfluorid **1**^[1] sollten den Zugang zu Thiazylderivaten $\text{R}-\text{S}=\text{N}$ eröffnen. Jedoch sind Mitglieder dieser Verbindungsklasse nur in Ausnahmefällen stabil; vielfach werden schwer überschaubare Folgereaktionen beobachtet^[2]. Als Primärschritt einer solchen Substitution wird die Addition des Nucleophils **2** an



1 erwartet; dann folgen Abspaltung von LiF und weitere Reaktionen, deren Produkte man nicht kennt. Alternativ setzt sich **3** zum stabileren Mischsalz der Zusammensetzung **5**^[3]



um: Wird **1** im Unterschub eingesetzt, so wird LiF nur zum Teil eliminiert, ein Teil **3** bleibt erhalten. Bei der Bildung von **5** treten vier Einheiten **3** mit vier weiteren Li^\oplus zu zwei durch vier $\text{Me}_3\text{CO}-\text{S}$ -Brücken verknüpften „Li₄(N/F)₄-Achtringen“ zusammen, über deren Mitten sich jeweils noch ein F^\ominus -Ion befindet (Abb. 1)^[5]. In den gewellten, achteckigen Ringen sind F- und N-Atome statistisch verteilt. Formal trägt ein solcher Ausschnitt die Ladung +2. Sie wird durch zwei Fragmente $[\text{Li}_4(\text{OCMe}_3)_3]^\ominus$, die die zentralen Achtringe einschließen, neutralisiert. Ob die $[\text{Li}_4(\text{OCMe}_3)_3]^\ominus$ -Einheit ein Ausschnitt aus der Struktur des Edukts LiOCMe_3 ist, läßt sich nicht sagen, da dessen Struktur nicht bekannt ist^[4].

Bei Umsetzungen von Organolithium-Verbindungen und Lithiumamiden, bei denen Lithiumhalogenide entstehen, kommt es häufig zur Selbsthemmung der Reaktion^[6,7] durch Komplexbildung der Edukte mit den Lithiumhalogeniden. Auch können Zwischenstufen durch Bildung von „Mischverbindungen“ wie **5** (Mischsalz aus Lithium und Fluorid, Alkoholat sowie Imid) stabilisiert werden.

Nicht nur für die NSF-, sondern auch für die Lithium-Chemie ist **5** äußerst interessant. Bisher wurden zahlreiche

[*] Prof. Dr. R. Mews, Dr. W. Isenberg [†], Prof. G. M. Sheldrick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammanstraße 4, D-3400 Göttingen

[†] Neue Anschrift: Siemens AG-Röntgenanalyse E 689 F
Östliche Rheinbrückenstraße 50, D-7500 Karlsruhe 21

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

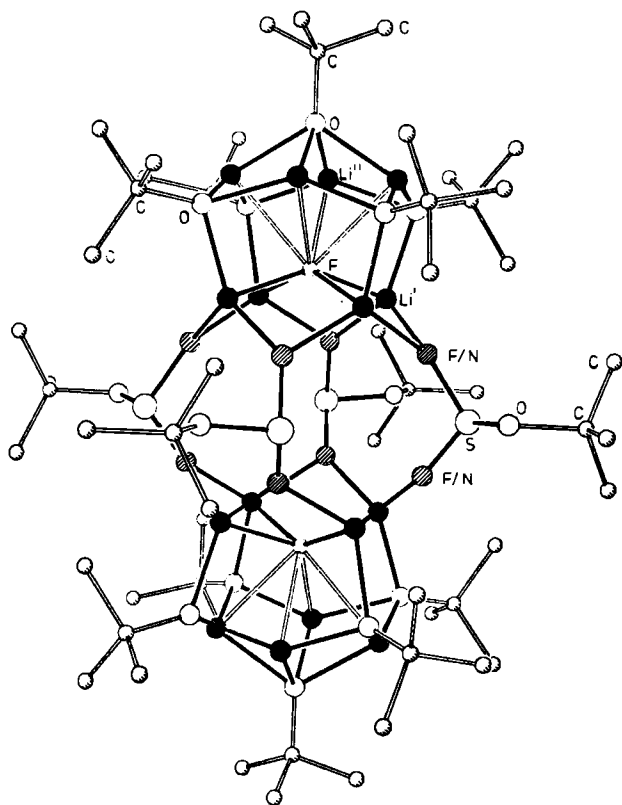


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall (ohne Wasserstoffatome, Lösungsmittel und zweite Orientierungen von ungeordneten Me_3C -Gruppen).

Lithiumcluster beschrieben, bestehend aus Li_nR_n -Einheiten mit $n=4^{[7-13]}$, $5^{[14]}$ und $6^{[15-17]}$ ($\text{R}=\text{Organo}^{[7,8,11,13,16]}$, $\text{O}_2^{[12]}$, $\text{N}_2^{[9,10,14,15]}$, Si -Reste^[17] sowie Halogen^[7,9,11]). Aus dieser Sicht läßt sich **5** als Verknüpfung zweier $\text{Li}_8(\text{OCMe}_3)_3\text{F}$ -Cluster (Abb. 1) durch vier als Brücken fungierende Anionen von **3** auffassen. Die acht Lithiumatome bilden ein tetragonales Antiprisma, die Abstände der inneren, durch F oder N überbrückten Li'-Atome betragen 264–270, die der äußeren, O-verbrückten Li''-Atome 233–243, die Abstände Li'-Li'' liegen zwischen 275 und 280 pm; Bindungslängen gleicher Größenordnung werden auch in kleineren Clustern gefunden. Die Dreiecksflächen des Antiprismas werden von vier Me_3CO -Gruppen verbrückt (O–Li'' 188.3, O–Li' 190.1 pm), die äußere Vier-

ecksfläche wird durch einen weiteren Rest dieser Art überkappt (O–Li'' 199.1 pm). Der die innere Vierecksfläche verbrückende Fluorligand liegt innerhalb des Antiprismas, so daß F mit allen Lithiumatomen in Wechselwirkung tritt (Li'-F 198.5, Li''-F 246.4 pm) und damit wahrscheinlich zur Stabilisierung des Clusters beiträgt (Abb. 1).

Eingegangen am 10. April,
in veränderter Fassung am 18. Juli 1984 [Z 797]

- [1] Überblick: O. Glemser, R. Mews, *Angew. Chem.* 92 (1980) 904; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 883.
- [2] W. Isenberg, Dissertation, Universität Göttingen 1984.
- [3] In eine Lösung von 30.5 mmol LiOCMe_3 in 40 mL *n*-Pentan werden 10.9 mmol **1** in einem wasserfreien N_2 -Strom bei -60°C unter Rühren eingeleitet. Nach Entfernen der Kühlung und langsamem Erwärmen auf Raumtemperatur wird 12 h gerührt. Das Lösungsmittel wird vorsichtig abgezogen; dabei bildet sich ein gelblicher, glasartiger Festkörper. Er wird in *n*-Pentan aufgenommen und auf -35°C abgekühlt. Bei dieser Temperatur wird das Lösungsmittel langsam abgezogen. Im verbleibenden glasartigen Festkörper sind Kristalle von **5** eingeschlossen, die manuell abgetrennt werden. Sie zerfallen bei Raumtemperatur im Vakuum sofort, unter N_2 in wenigen Stunden. In Kel-F-Fett 90 eingebettet sind sie mehrere Wochen haltbar.
- [4] LiOCMe_3 : Raumgruppe C_2/m , Cm oder C_2/m , $a=2963$, $b=1767$, $c=1032$ pm; $\beta=93^\circ$; K. Huml, *Czech. J. Phys. B* 15 (1965) 699.
- [5] Siemens-AED-2-Einkristalldiffraktometer, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Rechner: Data-General-Eclipse-S-250, alle Programme von G.M.S. 5, Raumgruppe C_2/m , $a=2263.7(3)$, $b=1938.6(4)$, $c=1329.1(2)$ pm; $\beta=124.83(1)^\circ$, $V=4.783 \cdot 10^9$ pm³; 1933 unabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$; $R=0.167$, $R_w=0.136$, $W^{-1}=\sigma^2(F_o)+0.001|F_o|^2$, $\rho_{\text{bet}}=1.19$ g/cm³. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51065, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [6] R. Huisgen, W. Mack, *Chem. Ber.* 93 (1960) 332.
- [7] H. Schmidbaur, A. Schier, U. Schubert, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1938.
- [8] H. Köster, D. Thoennes, E. Weiss, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 1.
- [9] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 79.
- [10] M. F. Lappert, M. J. Slade, A. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 302.
- [11] H. Hope, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 5320.
- [12] R. Amstutz, W. B. Schweizer, D. Seebach, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2617.
- [13] G. W. Klumpp, P. J. A. Genrink, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 814.
- [14] D. Barr, W. Clegg, R. E. Mulvey, R. Snaith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 226.
- [15] W. Clegg, R. Snaith, H. M. M. Shearer, K. Wade, G. Whitehead, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1983, 1309.
- [16] R. Zerger, W. Rhine, G. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 6048.
- [17] W. H. Ilsley, T. F. Schaaf, M. D. Glick, J. P. Oliver, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 3769.