

drolysiert 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<sub>4</sub>-Reduktion erhalten; Cyclopentenole ließen sich jedoch mit Orthoessigsäureester 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*-Butyldimethylchlorsilan erhältliche Ketenacetal<sup>[3d]</sup> in die ein quartäres C-Atom enthaltende Cyclopentenylsuccinsäure **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 Acylium-Angriff selektiv abgefangen worden.

Wie oft läßt sich diese Sequenz wiederholen? Am Beispiel von **7d** konnten wir auch die dritte Runde anschließen: Die LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion von **7d** führte zunächst - hochstereoselektiv und quantitativ - zum Bicyclooctenol **8d**, das sich entgegen der Erwartung (Dreiding-Modellbetrachtungen) nach Nuclear-Overhauser-Effekt-Differenz-Messungen als das für die Claisen-Umlagerung ungeeignete *endo*-Isomer entpuppte<sup>[5b]</sup>! Die Korrektur dieses Sachverhaltes (inclusive Acetylierung) wurde durch Behandeln von **8d** mit Azodicarbonyl/Trifluorophosphoransäure nach *Mitsunobu*<sup>[6]</sup> erreicht (82% Ausbeute an *exo*-Acetat in ca. 80% Reinheit nach <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR). Die Ireland-Claisen-Umlagerung wurde mit dem daraus hergestellten, isolierten Ketenacetal vorgenommen<sup>[3d]</sup> und führte in 42% Ausbeute zu der jetzt zwei *vicinale quartäre C-Atome*<sup>[3f]</sup> 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**<sup>[4a,c]</sup> und das unnatürliche Methyldihydrojasmon **4e** im 10-g-Maßstab einfach zugänglich. Bei geringerem Substitutionsgrad verläuft die PPA-Cyclisierung unbefriedigend (2-Methylcyclopentenon **4a** entsteht aus **3a** in 32%)<sup>[4b]</sup>. 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. Güntrum, 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-, <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>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.

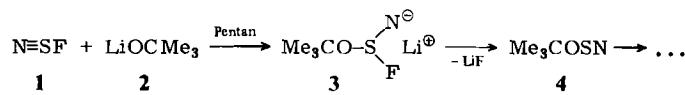
[6] O. Mitsunobu, *Synthesis* 1981, 1.

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

## Umsetzung von „LiNS(F)OCMe<sub>3</sub>“ zu einem (Li<sub>8</sub>)<sub>2</sub>-Doppelcluster\*\*

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

Nucleophile Substitutionen an Thiazyllfluorid **1**<sup>[1]</sup> sollten den Zugang zu Thiazylderivaten R-S≡N eröffnen. Jedoch sind Mitglieder dieser Verbindungsklasse nur in Ausnahmefällen stabil; vielfach werden schwer überschaubare Folgereaktionen beobachtet<sup>[2]</sup>. 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**<sup>[3]</sup>



um: Wird **1** im Unterschluß 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<sup>+</sup> zu zwei durch vier Me<sub>3</sub>CO-S-Brücken verknüpften „Li<sub>4</sub>(N/F)<sub>4</sub>-Achtringen“ zusammen, über deren Mitten sich jeweils noch ein F<sup>⊖</sup>-Ion befindet (Abb. 1)<sup>[5]</sup>. In den gewellten, achtgliedrigen Ringen sind F- und N-Atome statistisch verteilt. Formal trägt ein solcher Ausschnitt die Ladung +2. Sie wird durch zwei Fragmente [Li<sub>4</sub>(OCMe<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>⊖</sup>, die die zentralen Achtringe einschließen, neutralisiert. Ob die [Li<sub>4</sub>(OCMe<sub>3</sub>)<sub>5</sub>]<sup>⊖</sup>-Einheit ein Ausschnitt aus der Struktur des Edukts LiOCMe<sub>3</sub> ist, läßt sich nicht sagen, da dessen Struktur nicht bekannt ist<sup>[4]</sup>.

Bei Umsetzungen von Organolithium-Verbindungen und Lithiumamiden, bei denen Lithiumhalogenide entstehen, kommt es häufig zur Selbsthemmung der Reaktion<sup>[6,7]</sup> 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  
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

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

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

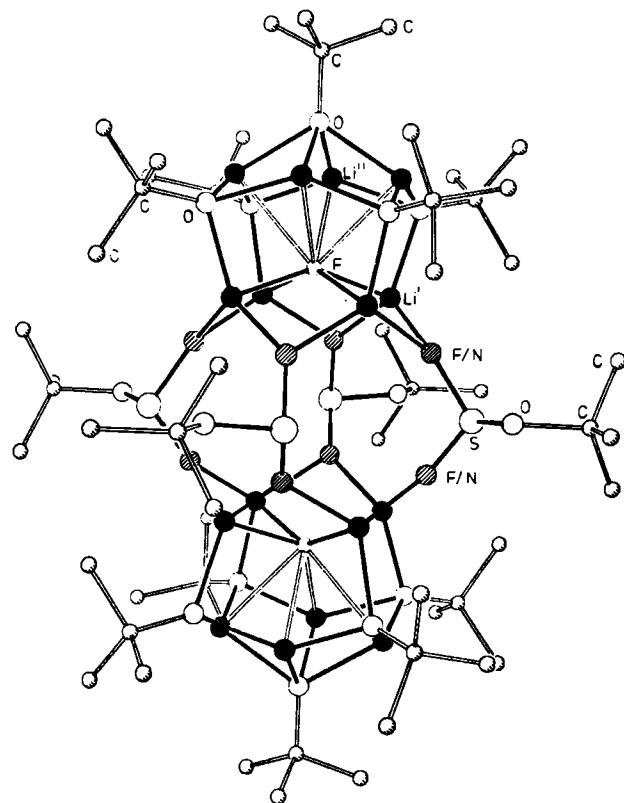


Abb. 1. Struktur von 5 im Kristall (ohne Wasserstoffatome, Lösungsmittel und zweite Orientierungen von ungeordneten  $\text{Me}_3\text{C}$ -Gruppen).

Lithiumcluster beschrieben, bestehend aus  $\text{Li}_n\text{R}_n$ -Einheiten mit  $n=4^{[7-13]}$ ,  $5^{[14]}$  und  $6^{[15-17]}$  ( $\text{R}=\text{Organo}^{[7,8,11,13,16]}, \text{O}^{[12]}, \text{N}^{[9,10,14,15]}, \text{Si}-\text{Reste}^{[17]}$  sowie Halogenen $^{[7,9,11]}$ ). Aus dieser Sicht lässt sich 5 als Verknüpfung zweier  $\text{Li}_8(\text{OCMe}_3)_5\text{F}$ -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  $\text{Me}_3\text{CO}$ -Gruppen verbrückt ( $\text{O}-\text{Li}''$  188.3,  $\text{O}-\text{Li}'$  190.1 pm), die äußere Vier-

ecksfläche wird durch einen weiteren Rest dieser Art überkappt ( $\text{O}-\text{Li}''$  199.1 pm). Der die innere Vierecksfläche verbrückende Fluorligand liegt innerhalb des Antiprismas, so daß F mit allen Lithiumatomen in Wechselwirkung tritt ( $\text{Li}'-\text{F}$  198.5,  $\text{Li}''-\text{F}$  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  $\text{LiOCMe}_3$  in 40 mL *n*-Pentan werden 10.9 mmol 1 in einem wasserfreien  $\text{N}_2$ -Strom bei  $-60^\circ\text{C}$  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  $-35^\circ\text{C}$  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  $\text{N}_2$  in wenigen Stunden. In Kel-F-Fett 90 eingebettet sind sie mehrere Wochen haltbar.
- [4]  $\text{LiOCMe}_3$ : Raumgruppe  $\text{C}2$ ,  $\text{Cm}$  oder  $\text{C}2/m$ ,  $a=2963$ ,  $b=1767$ ,  $c=1032$  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  $\text{C}2/m$ ,  $a=2263.7(3)$ ,  $b=1938.6(4)$ ,  $c=1329.1(2)$  pm;  $\beta=124.83(1)^\circ$ ,  $V=4.783 \cdot 10^9$  pm $^3$ ; 1933 unabhängige Reflexe mit  $F>3\sigma(F)$ ;  $R=0.167$ ,  $R_w=0.136$ ,  $W^{-1}=\sigma^2(F_0)+0.001|F_0|^2$ ,  $\rho_{\text{ber.}}=1.19$  g/cm $^3$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggstein-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. Thoenes, 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. Genrik, 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.