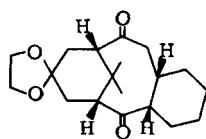
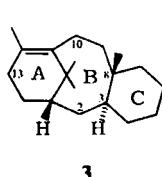
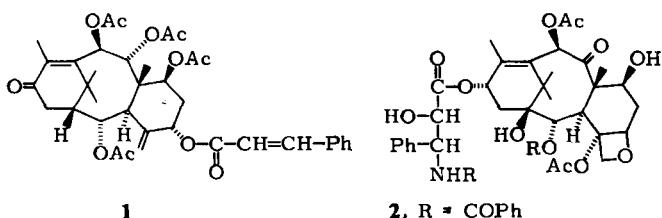


- Chevalier, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 863; W. Sinclair, G. M. McLaughlin, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38 (1982) 245; b) P. Hagemüller, W. van Gool: *Solid Electrolytes*, Academic Press, London 1978, S. 382; J. E. Post, R. B. von Dreele, P. R. Buseck, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38 (1982) 1056.
- [2] Tetragonal, $14/m$, $a = 972.5(7)$, $c = 288.5(2)$ pm, $Z = 1$, Vierkreisdiffraktometer AED 2, Siemens, Mo $K\alpha$, Graphitmonochromator, 314 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$, $R = 0.061$; Atomabstände [pm]: Mn-O'1 193.9(6), Mn-O'1 195.1(9), Mn-O'2 189.1(5), Mn-O'2 187.1(9), Ag-O1 243.7(9), Ag-Ag 288.5(2), Mn-Atome in Abbildung 1 nicht gezeigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerorschung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51049, der Autoren und des Zeitschriftenzitals angefordert werden.
- [3] B. Standle, M. Jansen, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [4] Die bisher bekannten Ausnahmen sind $K_{1.97}V_8O_{16}$ und $K_{1.79}V_8O_{16}$; W. Abriel, F. Rau, K.-J. Range, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 1463.
- [5] Die Verfeinerung des Besetzungs faktors für Ag^+ unter gleichzeitiger Freigabe der Temperaturfaktoren ergab eine Besetzung der „Tunnelplätze“ zu 89.6(9%).
- [6] M. Jansen, *Acta Crystallogr. Sect. B* 33 (1977) 3584.
- [7] M. Jansen, *J. Less Common Met.* 76 (1980) 285.

Ein neuer Zugang zum Taxangerüst**

Von Haribert Neh, Siegfried Blechert*, Wolfgang Schnick und Martin Jansen

Taxane, z. B. Taxinin B 1 oder Taxol 2, sind ungewöhnliche, hydroxylierte Diterpene, die in Pflanzen der Familie Taxaceae, zu denen die Eibe (*Taxus baccata* L.) gehört, vorkommen^[1]. Die antileukämische und antitumorale Wirkung einiger Taxane^[2] sowie die Probleme bei der Synthese des ungewöhnlichen tricyclischen Kohlenstoffgerüstes 3 haben in den letzten Jahren zunehmendes Interesse an dieser Substanzklasse geweckt^[3]. Nach in-vitro-Versuchen^[4] könnten auch weniger substituierte Taxanderrivate biologisch wirksam sein. Die Synthese eines tricyclischen Taxangerüstes mit funktionellen Gruppen in Ring A und B, die leicht in Hydroxygruppen überführbar sein sollten, erschien uns aus diesen Gründen lohnenswert. Wir berichten hier über einen stereoselektiven Zugang zum Tricyclus 4.



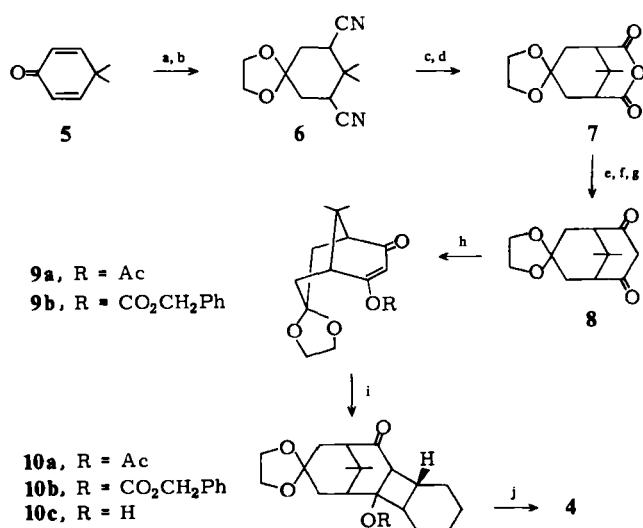
[*] Priv.-Doz. Dr. S. Blechert, Dipl.-Chem. H. Neh
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover 1

Dipl.-Chem. W. Schnick [*], Prof. Dr. M. Jansen [*]
Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover

[†] Röntgen-Strukturanalyse

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Dr. V. Wray, Gesellschaft für Biotechnologische Forschung (GBF), Braunschweig-Stöckheim, danken wir für 400 MHz-¹H-NMR-Messungen.

Ein Problem beim Aufbau des Taxangerüstes ist die Bildung des achtgliedrigen Rings. Zum Ziel führten bisher nur intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen, wobei man allerdings von einem aromatischen Ring C ausging^[5] oder aber auf die sperrige geminale Dimethylgruppe verzichtete^[6]. Zur Herstellung des mittleren Ringes wendeten wir die de-Mayo-Reaktion^[7,8] an. Der Schlüsselschritt unserer Reaktionssequenz 5 → 4 (Schema 1) ist die stereoselektive [2 + 2]-Photocycloaddition von Cyclohexen an den Bicyclus 9, da hierbei die Konfiguration an C-8 des Taxangerüstes festgelegt wird. Eine C-8- α -Ringverknüpfung sollte durch einen β, exo -Angriff des Cyclohexens möglich sein. Als dirigierenden Substituenten wählten wir ein Ketoteral, von dem wir nach Modellbetrachtungen erwarteten, daß die Bildung eines β -Addukts begünstigt sein sollte.



Schema 1. a) KCN, NH_4Cl , Dimethylformamid (DMF)/ H_2O , 68% Ausb.; b) $HOCH_2CH_2OH$, *p*-Toluolsulfinsäure, Benzol, 83% Ausb.; c) KOH , H_2O / H_2O , 3 d Rückfluß, Ausb. 88%; d) Dicyclohexylcarbodiimid, CH_2Cl_2 , 91% Ausb.; e) $MeLi$, $-60^\circ C$, 55% Ausb.; f) CH_2N_2 , 95% Ausb.; g) KH , Xylo, Rückfluß, 85% Ausb.; h) $Ac_2O/NaOAc$, 96% Ausb. bzw. $CICO_2CH_2Ph$, CH_2Cl_2 , währ. $NaHCO_3$, 86% Ausb.; i) Cyclohexen/ CH_2Cl_2 , h , $-78^\circ C$, 10a: 56% Ausb. + 15% Edukt, 10b: 65% Ausb. + 30% Edukt; j) 0.5 N KOH /EtOH, 15 h, 56% Ausb.

Unsere Strategie zur Darstellung des 1,3-Diketons 8 ermöglicht es, auch intramolekulare Photocycloadditionen zu untersuchen, da aus dem Anhydrid 7 durch Umsetzungen mit anderen Alkyllithiumverbindungen als $MeLi$ auch substituierte 1,3-Diketone synthetisiert werden können.

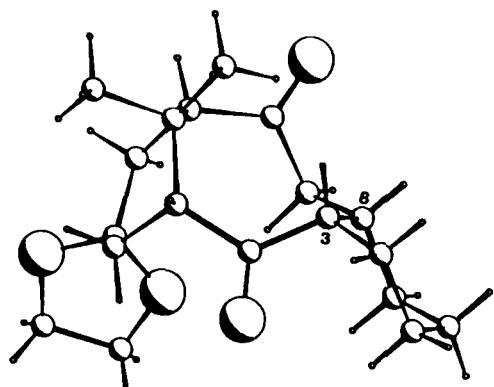


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall (PLUTO-Zeichnung).

Die Bestrahlung des Enolacetats **9a** (500W-Hg-Hochdrucklampe (Pyrexfilter), 4 h, -78°C) in einem 4:1-Gemisch von Dichlormethan/Cyclohexen führt zu **10a**, das sich jedoch für die Ringöffnung wenig eignet, da durch Eliminierung leicht Cyclobutenbildung eintritt. Das Benzylcarbonat **10b**, das aus **9b** nach Chromatographie mit 65% Ausbeute (30% zurückgewonnenes Edukt) erhältlich ist, kann hingegen hydrogenolytisch (H_2 , Pd/C) quantitativ in den Alkohol **10c** überführt werden. Die Retroaldol-Spaltung zu **4** ist bemerkenswert langsam (15 h 0.5 N ethanolische KOH-Lösung). Nach Chromatographie an Silicagel, bei der größere Substanzerluste auftreten, erhält man mit 56% Ausbeute das einheitliche Diketon **4** ($\text{Fp} = 129\text{--}130^{\circ}\text{C}$, Petrolether).

Die Konfiguration an C-3 und C-8 konnte anhand der NMR-spektroskopischen Daten^[9] beim stark gespannten Tricyclus **4** nicht zweifelsfrei bestimmt werden; dies gelang erst durch eine Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)^[10].

Eingegangen am 13. Juli,
ergänzt am 4. September 1984 [Z 924]

- [1] Übersicht: R. W. Miller, *J. Nat. Prod.* **43** (1980) 425.
- [2] M. C. Wani, M. L. Taylor, M. E. Wall, P. Coggon, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 2325.
- [3] Neuere Arbeiten zur Synthese: a) B. M. Trost, H. Hiemstra, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 886; b) K. Sakan, B. M. Craven, *ibid.* **105** (1983) 3732; c) Y. Ohtsuka, T. Oishi, *Heterocycles* **21** (1984) 371.
- [4] V. Senih, Dissertation, Université de Paris-Sud, Centre D'Orsay 1984.
- [5] K. J. Shea, P. D. Davis, *Angew. Chem.* **95** (1983) 422; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 419; *Angew. Chem. Suppl.* **1983**, 564.
- [6] P. A. Brown, P. R. Jenkins, J. Fawcett, D. R. Russell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 253.
- [7] P. de Mayo, *Acc. Chem. Res.* **4** (1971) 41.
- [8] Anwendungen in der Synthese: W. Oppolzer, *Acc. Chem. Res.* **15** (1982) 135; A. M. Birch, G. Pattenden, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1983**, 1913.
- [9] Nachträglich zugeordnete $^1\text{H-NMR}$ -Daten (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 3.8\text{--}4.2$ (Ketal-H, m), 3.71 ($\text{H}_{\alpha-9}$, t, $J = 12.2$ Hz), 3.41 (H-3, t d, $J = 5.0$ und 1.2 Hz), 2.98 ($\text{H}_{\alpha-14}$, ddd, $J = 12.8$, 4.8 und 1.8 Hz), 2.48 (H-11, d (breit), $J = 7.5$ Hz), 2.32 ($\text{H}_{\alpha-12}$, dd, $J = 16.2$ und 7.8 Hz), 2.05–2.13 ($\text{H}_{\beta-14}$, H-1, H-8, m), 2.01 ($\text{H}_{\alpha-12}$, dd (breit), $J = 16$ und 2 Hz), 1.97 ($\text{H}_{\beta-9}$, ddd, $J = 12.4$, 6.0 und 1.8 Hz), 1.75 (1H, m), 1.67 (1H, m), 1.1–1.5 (6H, m), 1.31 (3H, s), 1.45 (3H, s).
- [10] $4 = \text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}_4$, $M_r = 320.4$; $a = 6.737$, $b = 9.971$, $c = 14.114 \text{ \AA}$, $\alpha = 69.37^\circ$, $\beta = 83.98^\circ$, $\gamma = 86.04^\circ$; $V = 881.9 \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, Raumgruppe $\overline{P}1$. Datensammlung: Siemens-AED2-Diffraktometer, Mo_{Ka} -Strahlung, Graphit-Monochromator, Scan-Breite 1.2° , ω -Scan, 8080 gemessene Reflexe im Bereich $3.1^\circ < 2\theta < 50.0^\circ$, 1723 symmetrieeunabhängige Reflexe mit $F > 3\sigma(F)$, Strukturlösung mit direkten Methoden. Anisotrope Verfeinerung aller Nichtwasserstoffatome, isotrope der H-Atome, $R = 0.0624$ für 208 freie Parameter, $R_w = 0.0467$, $W = 2.833 / [\sigma^2(F)]$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51050, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Synthese eines stabilen Aminosilanols und eines Lithium-Aminosilanols mit Cubanstruktur**

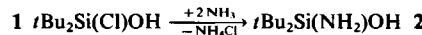
Von Onno Graalmann, Uwe Klingebiel*, William Clegg, Martin Haase und George M. Sheldrick

Während Chloralkohole $\text{R}_2\text{C}(\text{Cl})\text{OH}$ oder Aminoalkohole $\text{R}_2\text{C}(\text{NH}_2)\text{OH}$ unseres Wissens noch unbekannt sind, gelang kürzlich durch Reaktion von Silandiolen mit PCl_5

[*] Prof. Dr. U. Klingebiel, O. Graalmann, Dr. W. Clegg, M. Haase, Prof. G. M. Sheldrick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

unter Bildung von HCl und POCl_3 die Herstellung stabiler Chlorsilanole^[1], deren Existenz aufgrund der leichten HCl -Abspaltung als unwahrscheinlich galt^[2]. Wir beschreiben nun die Synthese eines stabilen Aminosilanols **2**^[3], das in einfacher Reaktion aus Di-*tert*-butylchlorsilanol **1**^[1] und Ammoniak entsteht.



Eine Kondensation unter inter- oder intramolekularer NH_3 - oder H_2O -Abspaltung wurde nicht beobachtet. **2** reagiert mit Butyllithium im Molverhältnis 1:1 unter Bildung eines Lithium-Aminosilanats **3**^[4] und Butan.



Eine primäre Metallierung der Aminogruppe kann nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum ausgeschlossen werden. **3** ist wegen der voluminösen *tert*-Butylgruppen nur wenig hydrolyseempfindlich. Laut EI-Massenspektrum liegt **3** in der Gasphase tetramer vor. Im $^{29}\text{Si-NMR}$ -Spektrum von **3** ist das Resonanzsignal gegenüber dem von **2** erwartungsgemäß hochfeldverschoben.

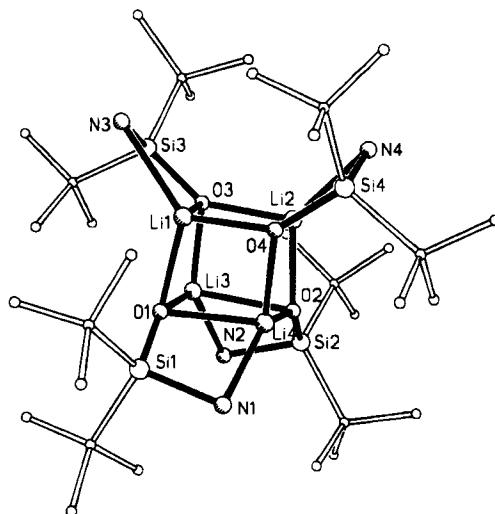


Abb. 1. Molekülstruktur von **3**.

3 ist im festen Zustand tetramer und hat näherungsweise Cubanstruktur^[5–8]. Der verzerrte Würfel besteht aus sich durchdringenden Li_4 - und O_4 -Tetraedern (Abstände [pm]: Li-Li 255–262, O-O 291–312, Li-O 191–211, Winkel [$^\circ$]: O-Li-O 93.6–101.5, Li-O-Li 78.6–85.6). Jedes Li-Atom erreicht seine übliche vierfache Koordination durch die Bildung einer Li-N-Bindung (220–230 pm) mit dem Stickstoff des Aminosilanats. Die besonders langen Si-N-Bindungen (178–180 pm), die angedeuteten Wasserstoffpositionen am Stickstoff^[8] und die Hochfeldverschiebung der NH_2 -Resonanzen im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **3** gegenüber denen von **2** weisen auf tetraedrische Stickstoffkoordinations hin. Die im Festkörper durch Kristallstrukturuntersuchung gefundenen zwei Arten von *tert*-Butylgruppen werden in Lösung äquilibriert. Temperaturabhängige $^1\text{H-NMR}$ -Messungen in Toluol bis -80°C zeigen nur ein Resonanzsignal der *tert*-Butylgruppen. Daraus ist zu schließen, daß in Lösung keine tetramere Struktur vorliegt.

Eingegangen am 28. Juni,
ergänzt am 31. August 1984 [Z 907]