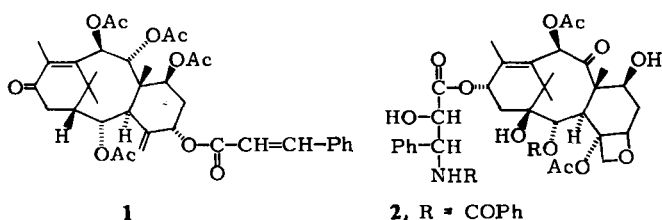


- Chevalier, *Mater. Res. Bull.* 17 (1982) 863; W. Sinclair, G. M. McLaughlin, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38 (1982) 245; b) P. Hagemüller, W. van Gool: *Solid Electrolytes*, Academic Press, London 1978, S. 382; J. E. Post, R. B. von Dreele, P. R. Buseck, *Acta Crystallogr. Sect. B* 38 (1982) 1056.
- [2] Tetragonal, 14/m,  $a = 972.5(7)$ ,  $c = 288.5(2)$  pm,  $Z = 1$ , Vierkreisdiffraktometer AED 2, Siemens,  $\text{MoK}\alpha$ , Graphitmonochromator, 314 unabhängige Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$ ,  $R = 0.061$ ; Atomabstände [pm]: Mn-O1 193.9(6), Mn-O'1 195.1(9), Mn-O2 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 Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51049, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [3] B. Standke, M. Jansen, *Angew. Chem.*, im Druck.
- [4] Die bisher bekannten Ausnahmen sind  $\text{K}_{1.97}\text{V}_8\text{O}_{16}$  und  $\text{K}_{1.79}\text{V}_8\text{O}_{16}$ : W. Abriel, F. Rau, K.-J. Range, *Mater. Res. Bull.* 14 (1979) 1463.
- [5] Die Verfeinerung des Besetzungsfaktors für  $\text{Ag}^{\oplus}$  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 Harribert 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<sup>[1]</sup>. Die antileukämische und antitumorale Wirkung einiger Taxane<sup>[2]</sup> sowie die Probleme bei der Synthese des ungewöhnlichen tricyclischen Kohlenstoffgerüsts 3 haben in den letzten Jahren zunehmendes Interesse an dieser Substanzklasse geweckt<sup>[3]</sup>. Nach in-vitro-Versuchen<sup>[4]</sup> könnten auch weniger substituierte Taxanderivate biologisch wirksam sein. Die Synthese eines tricyclischen Taxangerüsts 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.

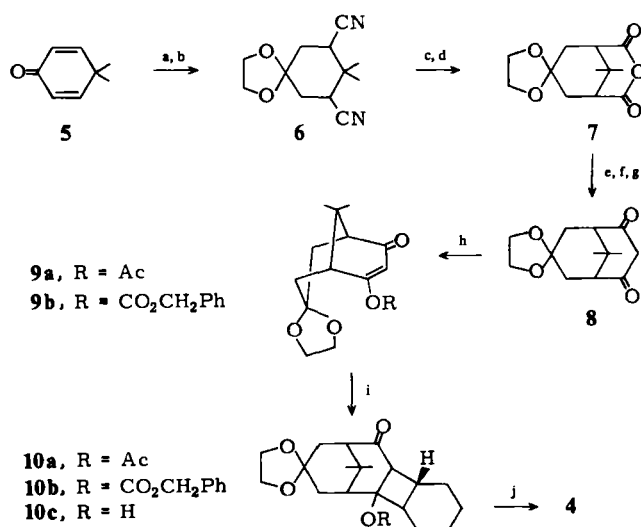


[\*] Priv.-Doz. Dr. S. Blechert, Dipl.-Chem. H. Neh  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover 1  
Dipl.-Chem. W. Schnick [\*], Prof. Dr. M. Jansen [\*]  
Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover

[\*] 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- $^1\text{H}$ -NMR-Messungen.

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



Schema 1. a)  $\text{KCN}$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , Dimethylformamid (DMF)/ $\text{H}_2\text{O}$ , 68% Ausb.; b)  $\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ , *p*-Toluolsulfonsäure, Benzol, 83% Ausb.; c)  $\text{KOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ / $\text{H}_2\text{O}$ , 3 d Rückfluß, Ausb. 88%; d) Dicyclohexylcarbodiimid,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 91% Ausb.; e)  $\text{MeLi}$ ,  $-60^\circ\text{C}$ , 55% Ausb.; f)  $\text{CH}_3\text{N}_2$ , 95% Ausb.; g)  $\text{KH}$ , Xylol, Rückfluß, 85% Ausb.; h)  $\text{Ac}_2\text{O}/\text{NaOAc}$ , 96% Ausb. bzw.  $\text{ClCO}_2\text{CH}_2\text{Ph}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wäßr.  $\text{NaHCO}_3$ , 86% Ausb.; i) Cyclohexen/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $h\nu$ ,  $-78^\circ\text{C}$ , 10a: 56% Ausb. + 15% Edukt, 10b: 65% Ausb. + 30% Edukt; j) 0.5 N  $\text{KOH}$ /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 Alkylolithiumverbindungen als  $\text{MeLi}$  auch substituierte 1,3-Diketone synthetisiert werden können.

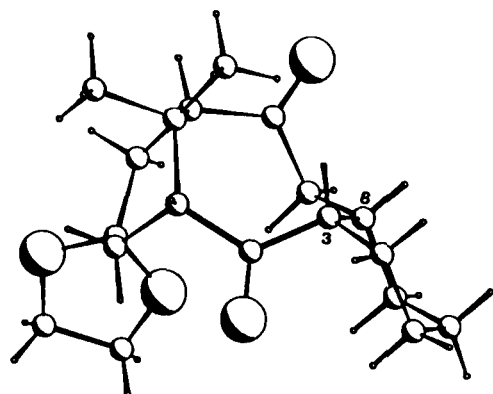


Abb. 1. Struktur von 4 im Kristall (PLUTO-Zeichnung).

Die Bestrahlung des Enolacetats **9a** (500W-Hg-Hochdrucklampe (Pyrexfilter), 4 h,  $-78^{\circ}\text{C}$ ) 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 ( $\text{H}_2$ , 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 Substanzverluste 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<sup>[9]</sup> beim stark gespannten Tricyclus **4** nicht zweifelsfrei bestimmt werden; dies gelang erst durch eine Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1)<sup>[10]</sup>.

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

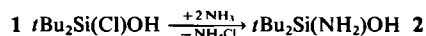
- [1] Übersicht: R. W. Miller, *J. Nat. Prod.* **43** (1980) 425.  
[2] M. C. Wani, M. L. Taylor, M. E. Wall, P. Coggon, A. T. McPhail, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 2325.  
[3] Neuere Arbeiten zur Synthese: a) B. M. Trost, H. Hiemstra, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 886; b) K. Sakan, B. M. Craven, *ibid.* **105** (1983) 3732; c) Y. Ohtsuka, T. Oishi, *Heterocycles* **21** (1984) 371.  
[4] V. Senilh, 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. 1* **1983**, 1913.  
[9] Nachträglich zugeordnete  $^1\text{H}$ -NMR-Daten (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 3.8\text{--}4.2$  (Ketal-H, m), 3.71 ( $\text{H}_\alpha\text{-9}$ , t,  $J = 12.2$  Hz), 3.41 (H-3, t d,  $J = 5.0$  und 1.2 Hz), 2.98 ( $\text{H}_\alpha\text{-14}$ , ddd,  $J = 12.8$ , 4.8 und 1.8 Hz), 2.48 (H-11, d (breit),  $J = 7.5$  Hz), 2.32 ( $\text{H}_\beta\text{-12}$ , dd,  $J = 16.2$  und 7.8 Hz), 2.05–2.13 ( $\text{H}_\beta\text{-14}$ , H-1, H-8, m), 2.01 ( $\text{H}_\alpha\text{-12}$ , dd (breit),  $J = 16$  und 2 Hz), 1.97 ( $\text{H}_\beta\text{-9}$ , ddd,  $J = 12.4$ , 6.0 und 1.8 Hz), 1.75 (1 H, m), 1.67 (1 H, m), 1.1–1.5 (6 H, m), 1.31 (3 H, s), 1.45 (3 H, s).  
[10] **4** =  $\text{C}_{10}\text{H}_{20}\text{O}_4$ ,  $M_r = 320.4$ ;  $a = 6.737$ ,  $b = 9.971$ ,  $c = 14.114$  Å,  $\alpha = 69.37$ ,  $\beta = 83.98$ ,  $\gamma = 86.04^{\circ}$ ;  $V = 881.9$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ , Raumgruppe  $\text{P}\bar{1}$ . Datensammlung: Siemens-AED2-Diffraktometer,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Scan-Breite  $1.2^{\circ}$ ,  $\omega$ -Scan, 8080 gemessene Reflexe im Bereich  $3.1^{\circ} < 2\theta < 50.0^{\circ}$ , 1723 symmetrieunabhängige 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 Aminosilanol und eines Lithium-Aminosilanolats mit Cubanstruktur\*\*

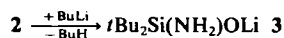
Von Onno Graalman, Uwe Klingebiel\*, William Clegg, Martin Haase und George M. Sheldrick

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  $\text{PCl}_5$

unter Bildung von  $\text{HCl}$  und  $\text{POCl}_3$  die Herstellung stabiler Chlorsilanol<sup>[1]</sup>, deren Existenz aufgrund der leichten  $\text{HCl}$ -Abspaltung als unwahrscheinlich galt<sup>[2]</sup>. Wir beschreiben nun die Synthese eines stabilen Aminosilanol<sup>[3]</sup>, das in einfacher Reaktion aus Di-*tert*-butylchlorsilanol **1**<sup>[1]</sup> und Ammoniak entsteht.



Eine Kondensation unter inter- oder intramolekularer  $\text{NH}_3$ - oder  $\text{H}_2\text{O}$ -Abspaltung wurde nicht beobachtet. **2** reagiert mit Butyllithium im Molverhältnis 1:1 unter Bildung eines Lithium-Aminosilanolats **3**<sup>[4]</sup> 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.

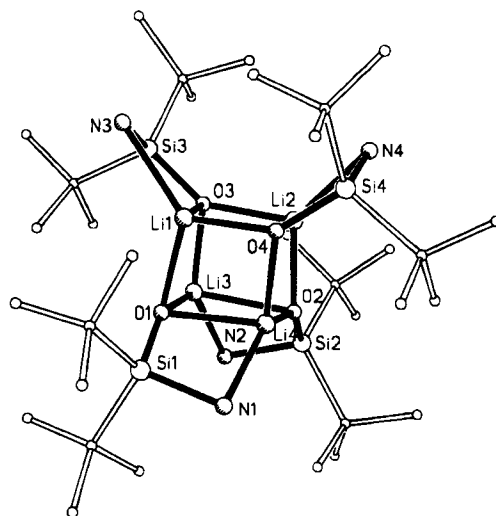


Abb. 1. Molekülstruktur von **3**.

**3** ist im festen Zustand tetramer und hat näherungsweise Cubanstruktur<sup>[5–8]</sup>. Der verzerrte Würfel besteht aus sich durchdringenden  $\text{Li}_4$ - und  $\text{O}_4$ -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 Aminosilanolats. Die besonders langen Si-N-Bindungen (178–180 pm), die angedeuteten Wasserstoffpositionen am Stickstoff<sup>[6]</sup> und die Hochfeldverschiebung der  $\text{NH}_2$ -Resonanzen im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **3** gegenüber denen von **2** weisen auf tetraedrische Stickstoffkoordination 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  $-80^{\circ}\text{C}$  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]

[\*] Prof. Dr. U. Klingebiel, O. Graalman, 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.