

ein offenkettiges Acetal-Derivat abläuft^[12]. Ob die beobachtete asymmetrische Induktion im Oxonium-Ion **5** (Addition) oder im Halbacetal-Derivat **6** (Substitution) stattfindet, ist noch nicht geklärt.

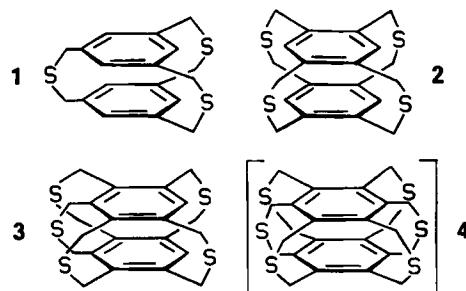
Eingegangen am 20. Mai 1985 [Z 1307]

- [1] A. Hosomi, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1295.
- [2] Bei aromatischen Aldehyden kann die Reaktion auch bei Raumtemperatur durchgeführt werden.
- [3] T. Mukaiyama, *Angew. Chem.* 89 (1977) 858; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 817.
- [4] Sakurai et al. beschrieben kürzlich ebenfalls eine einstufige Homoallyl-ethersynthese mit Siliciumalkoxiden: H. Sakurai, K. Sasaki, A. Hosomi, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 2808.
- [5] Homoallyl ethersynthesen durch Lewis-Säure-katalysierte nucleophile Substitution an Acetalen mit Allyltrimethylsilan sind bekannt: A. Hosomi, M. Endo, H. Sakurai, *Chem. Lett.* 1976, 941; 1978, 499.
- [6] Bei der Umsetzung von Alkyltitananiden mit Aldehyden wird das Carbonylsauerstoffatom gegen eine Amino- und eine Alkygruppe ausgetauscht: D. Seebach, M. Schiess, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 2598; D. Seebach, A. K. Beck, M. Schiess, L. Widler, A. Wonnacott, *Pure Appl. Chem.* 55 (1983) 1807.
- [7] Dieser Alkohol ist käuflich. Wir stellten ihn in drei Stufen ans (*R*)-Mandelsäure her (auch die (*S*)-Form ist erhältlich): J. P. Guetté, N. Spassky, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1972, 4217.
- [8] Die Diastereoselektivitäten (%) *ds*) von **3** wurden durch GC (OV-1701, 18 m Kapillarsäule) und ¹³C-NMR-Analyse der Rohprodukte bestimmt; die *ee*-Werte wurden durch ¹⁹F-NMR-Analyse der entsprechenden Mosher-2-Methoxy-2-phenyl-2-trifluormethylessigsäure(MTPA)-Ester erhalten.
- [9] Mit racemischem 1-Phenylethanol können doppelt soviele diastereomere Zwischenstufen **5** und **6** gebildet werden wie mit enantiomerenreinem (zwei vs. eines für **5** und vier vs. zwei für **6**).
- [10] M. E. Jung, M. A. Lyster, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 3761.
- [11] Die absolute Konfiguration wurde durch Literaturvergleich der $[\alpha]$ -Werte bestimmt: **4a** wurde durch katalytische Hydrierung (H_2/Pt) in (*S*)-1-Phenyl-3-hexanol überführt: L. F. Hewitt, J. Kenyan, *J. Chem. Soc.* 127 (1925) 1094; **4b**: R. W. Hoffmann, T. Herold, *Chem. Ber.* 114 (1981) 375.
- [12] Asymmetrische Synthesen über cyclische chirale Acetale: W. J. Richter, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 5119; J. M. McNamara, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7371; W. S. Johnson, C. Edington, J. D. Elliott, I. R. Silverman, *ibid.* 106 (1984) 7588; S. H. Mashraqui, R. M. Kellogg, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 2513; A. Ghribi, A. Alexakis, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 3083; A. Mori, J. Fujiwara, K. Maruoka, H. Yamamoto, *J. Organomet. Chem.* 285 (1985) 83.

Erste sechsfache Brückenbildung in einem Schritt**

Von Wolfram Kißener und Fritz Vögtle*

Während der einstufige drei-^[1], vier-^[2] und fünffache^[2] Brückenschlag zwischen zwei Benzolringen vor einigen

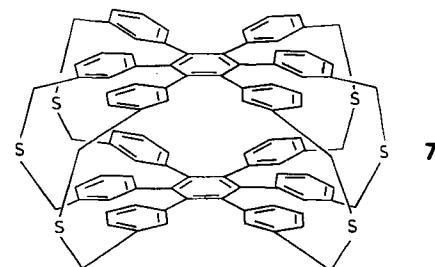
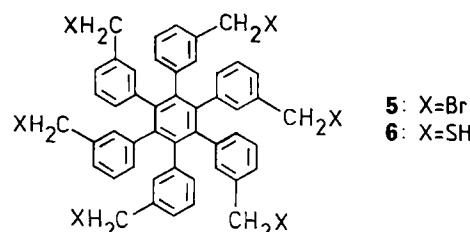


[*] Prof. Dr. F. Vögtle, Dipl.-Chem. W. Kißener
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Gerhard-Domagk-Straße 1, D-5300 Bonn 1

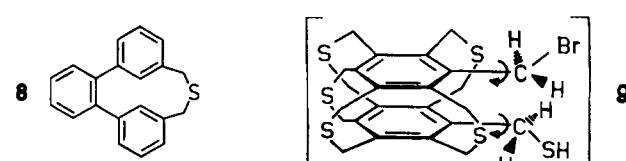
[**] Wir danken Prof. F. W. Röllgen und Dipl.-Chem. S. S. Wong (Bonn), Prof. H. Egge (Bonn), Prof. H. Höberg und Dr. D. Henneberg (Mülheim a. d. Ruhr) und Dr. G. Eckhardt (Bonn) herzlich für die massenspektrometrischen Untersuchungen, Prof. H. Irmgartinger (Heidelberg) für Kristallstudien und Dr. B. Steffan und Herrn C. Schmidt (Bonn) für die 400 MHz-¹H-NMR-Spektren.

Jahren am Beispiel der Phane **1–3** gelungen ist, war eine sechsfache Überbrückung, z. B. zum zehngliedrigen „Superphanhexasulfid“ **4**, in einem Schritt trotz vieler Bemühungen nicht möglich^[1–4].

Wir gingen von der Annahme aus, daß die bisherigen Versuche nicht wegen der Anzahl der Brücken, sondern vor allem wegen der sterischen Spannung erfolglos blieben. Basierend darauf fanden wir nun, daß auch sechs Brücken durchaus intermolekular geknüpft werden können, wenn sterisch weniger überladene Edukte miteinander umgesetzt und Caesium-Effekt^[5] sowie Verdünnungsprinzip genutzt werden. Ein Beispiel ist die Reaktion von Hexakis[3-(brommethyl)phenyl]benzol **5**^[6] mit dem entsprechenden Hexathiol **6**^[7] zu **7**.



Das 22gliedrige polycyclische Hexasulfid **7** fällt nach einem von uns früher wiederholt optimierten allgemeinen Verfahren^[2,5] als schwachgelbe Kristalle vom $F_p > 320^\circ\text{C}$ (in ca. 0.1% Ausbeute) an. Das Massenspektrum (m/z 1416 (M^+)) zeigt das Molekülion als intensiven Peak. Die ¹H-NMR-Absorptionen des vorgereinigten kristallinen Rohprodukts sind in CD_2Cl_2 als Lösungsmittel stark verbreitert. Durch Chromatographie an Kieselgel mit Dichlormethan als Laufmittel ($R_F = 0.61$) wird das mitentstandene Polykondensationsprodukt^[8], welches die breiten Signale hervorruft, abgetrennt. Danach werden für die CH_2 -Protonen ein AB-System ($\delta_A = 2.65$, $\delta_B = 3.2$, $J_{AB} = 15 \text{ Hz}$) und für die aromatischen Protonen scharfe Signale bei $\delta = 6.85\text{--}7.05$ beobachtet (in CD_2Cl_2). Diese Befunde weisen auf die all-anti-Konformation^[9] hin. Der Vergleich mit



dem konformativ beweglichen 2-Thia[3]ortho-terphenylophan **8**^[10] macht verständlich, daß **7** aufgrund sterischer Spannung konformativ fixiert sein kann, wobei nach Modellbetrachtungen das Hexaphenylbenzol-Gerüst als

sechsflügeliger Propeller vorliegt. Ist 7 nun in Lösung hinreichend starr und damit helical, so daß es in Enantiomere zerlegt werden kann? Analytische Trennversuche an „Okamoto-Harz“^[11] deuten in der Tat darauf hin.

Die mit 7 geglückte einstufige Sechsach-Verbrückung wirft ein Licht auf die Gründe, warum 4 bisher nicht erhältlich war: Die letzten CH_2X -Gruppen in der Zwischenstufe 9 dürften beim sechsten Brückenschlag die erforderliche Konformation nicht mehr erreichen.

Mit der Synthese von 7 ist erstmals gezeigt, daß mehr als fünffache Brückenbildungen in einem Schritt möglich sind, wenn sterische Faktoren hinreichend berücksichtigt werden. Wegen der „Sechsbindigkeit des Benzolrings“ bieten insbesondere mit längeren Brücken sechsach umschlossene Großhohlräume zur Verkapselung organischer Gastmoleküle neuartige Aspekte: Während der Hohlraum von 7 nach Modellbetrachtungen genau für ein Benzolmolekül paßt, werden längere flexible „Gitterstäbe“ nach Durchtreten des Gasts gestreckt; wegen der Aufweitung des Hohlraums wird das Gastmolekül „gefangen“.

Eingegangen am 6. Mai 1985 [Z 1293]

- [1] F. Vögtle, *Liebigs Ann. Chem.* 735 (1970) 193; F. Vögtle, P. Neumann, *Chem. Commun.* 1970, 1464.
- [2] B. Klieler, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 94 (1982) 632; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 618; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1392.
- [3] P. Neumann, *Dissertation*, Universität Heidelberg 1970; B. Schelcher, *Diplomarbeit*, Universität Bonn 1983; E. Koepp, *Diplomarbeit*, Universität Bonn 1985.
- [4] Die sechs Brücken des bekannten „Superphans“ wurden in vielstufiger Synthese nacheinander geknüpft: V. Boekelheide, *Top. Curr. Chem.* 113 (1983) 89; V. Boekelheide in T. Lindberg (Hrsg.): *Strategies and Tactics in Organic Synthesis*, Academic Press, New York 1984, S. 1; H. Hopf, S. El-Tamany, *Chem. Ber.* 116 (1983) 1682.
- [5] K. Meurer, F. Vögtle, A. Mannschreck, G. Stühler, H. Puff, A. Roloff, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 3484.
- [6] W. Kißener, F. Vögtle, *Angew. Chem.* 97 (1985) 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 222.
- [7] Aus 5 nach der Thioharnstoff-Methode. $^1\text{H-NMR}$ (90 MHz, CDCl_3/TMS int.): $\delta = 1.22$ (t, SH), 3.3 (d, CH_2S), 6.75 (s, Aryl-H). MS: m/z 810 (M^+).
- [8] Die Kristallinität dieses Produktanteils ist bemerkenswert; möglicherweise handelt es sich um ein höhermolekulares cyclisches Oligomer. Wegen der ungünstigen Löslichkeitseigenschaften konnte eine osmotrische Molmassenbestimmung nicht durchgeführt werden.
- [9] Vgl. K. Böckmann, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1065.
- [10] Vgl. E. Hammerschmidt, F. Vögtle, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1125.
- [11] Vgl. [6] sowie K. Meurer, A. Aigner, F. Vögtle, *J. Inclusion Phenom.* 3 (1985) 51. Wegen der Löslichkeitsprobleme (Cyclohexan/1% THF) bereitet die *präparative* Racemattrennung Schwierigkeiten.

Chemoselektive Mehrkomponenten-Synthese von α,β -ungesättigten Estern und Lactonen sowie deren Diels-Alder-Addukten

Von Hans Jürgen Bestmann* und Rainer Schobert
Professor Hans Mussو zum 60. Geburtstag gewidmet

Chemoselektive Mehrkomponenten-Synthesen, bei denen man auf die Isolierung von Zwischenprodukten sowie die Verwendung von Schutzgruppen verzichten kann, ziehen zunehmend das Interesse der präparativen Organischen Chemie auf sich. Wir fanden, daß man durch Dreikomponenten-Reaktion zwischen einem Alkohol 1, einem Aldehyd 2 und dem leicht zugänglichen Ketenyldientriphenylphosphoran 3^[1] in guten bis sehr guten Ausbeuten α,β -ungesättigte Ester 5 erhält. 1 und 3 reagieren offen-

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. R. Schobert
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

sichtlich primär zu 4^[2], das dann mit 2 eine E-stereospezifische Wittig-Reaktion^[3] zu 5 eingeht.

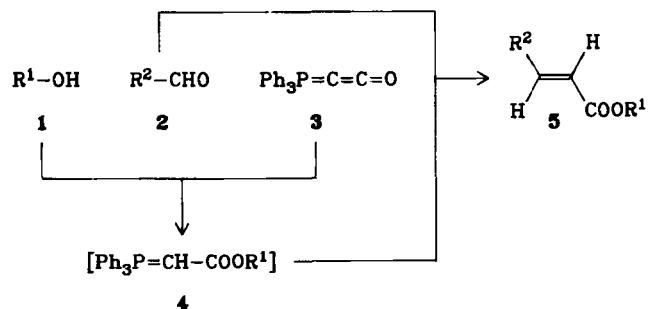


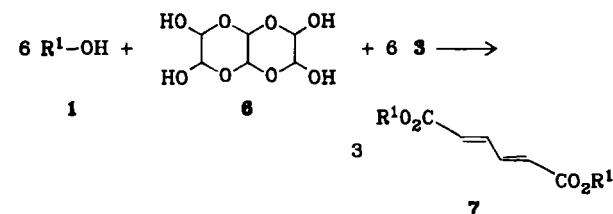
Tabelle 1. α,β -ungesättigte Ester 5 durch Dreikomponenten-Synthese [a].

R^1	R^2	Ausb. [%]	K_p [$^\circ\text{C}/\text{Torr}$]	$[\alpha]_D^{25}$ (EtOH)
5a $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	94	70/0.01	—
5b $n\text{-C}_4\text{H}_9$	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	92	60/0.01	—
5c (S)-MeEtCHCH ₂	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	90	61/0.01	+ 5.2 ($c = 1$)
5d (-)-Menthyl	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	81	92/0.01	- 66.8 ($c = 1$)
5e	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	55	110/0.01	+ 10.6 ($c = 0.2$)

[a] Eine Lösung von 10 mmol 1, 10 mmol 2 und 10 mmol (3.02 g) 3 in 100 mL wasserfreiem Toluol wird 12 h unter Luftausschluß am Rückfluß erhitzt. Nach Abdampfen des Lösungsmittels filtriert man den Rückstand über 20 g Silicagel mit ca. 200 mL Hexan/Ether (1:1), dampft das Eluat ein und destilliert den Rückstand im Vakuum. [b] Durch Verseifung der Ester 5 erhält man die optisch aktiven Alkohole 1, die den gleichen Drehwert wie zu Beginn der Reaktionsfolge aufweisen.

Tabelle 1 zeigt, daß aus optisch aktiven Alkoholen 1 äußerst leicht die für enantioselektive Dien-Synthesen^[4] wichtigen chiralen Ester 5 zugänglich sind, wobei die Reaktionsfolgen erwartungsgemäß ohne Racemisierung verlaufen (Beweis durch Verseifung der Ester zu den optisch reinen Alkoholen).

Entsprechend bilden sich aus 1, trimarem Glyoxalhydrat 6 und 3 im Molverhältnis 6:1:6 die (*E,E*)-Muconsäureester 7. Auch hier sind chirale Verbindungen wie 7b, die für enantioselektive [2+4]-Cycloadditionen mit inversem Elektronenbedarf von Interesse sein dürften, einfach erhältlich (Tabelle 2).



Tropft man ca. 0.1 M Lösungen von langketten ω -Hydroxyaldehyden 8 langsam zu einer siedenden Lösung von 3 in Xylool (Verdünnungsbedingungen), so gelangt man zu makrocyclischen Lactonen 9 (Tabelle 2). Die Ausbeuten sind ähnlich oder besser als bei der früher von uns beschriebenen Lactonsynthese^[5], bei der die Aldehydgruppe zuerst als Acetal geschützt werden mußte.