

Abb. 1. Strukturen von  $K_3LiSi_4$  und  $K_7Li(Si_4)_2$  im Kristall mit den Bindungslängen in der polymeren Kette  $[Li(Si_4)]^{3-}$  bzw. in der hantelförmigen Baugruppe  $[Li(Si_4)_2]^{7-}$ . In beiden Strukturen sind am rechten Rand die zusätzlichen  $\mu_3$ -Koordinationen durch K-Atome angegeben (gestrichelte Linien). - Kristallographische Daten:  $K_3LiSi_4$ ;  $Pnma$  (Nr. 62);  $a=765.1(4)$ ,  $b=980.5(4)$ ,  $c=1222.1(9)$  pm;  $Z=4$ ; 1253 Reflexe;  $R(\text{aniso})=0.033$ . -  $K_7Li(Si_4)_2$ ;  $Pa3$  (Nr. 205);  $a=1249.5(3)$  pm;  $Z=4$ ; 495 Reflexe,  $R(\text{aniso})=0.026$ . Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51899, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

$[M(Y_4)]$ . In  $K_3LiSi_4$  verbinden die Li-Atome die  $Si_4^{4-}$ -Tetraeder zu eindimensional-unendlichen Ketten  $[Li(Si_4)]^{3-}$  und wirken dabei zweifach als  $\mu_3$ -Liganden. Dadurch ist Li jeweils an sechs Si-Atome gebunden mit  $d(\text{Li-Si})=258.8\text{--}294.7$  pm ( $\bar{d}=272.9$  pm), und zugleich sind zwei Dreiecksflächen der  $Si_4^{4-}$ -Tetraeder durch Li bedeckt. Anders als in  $Cs_2Na_2Ge_4^{[8]}$  wird aber nur eine weitere Fläche durch ein K-Atom als  $\mu_3$ -Ligand bedeckt, während die übrigen K-Atome nur Kanten überbrücken oder nur Ecken der  $Si_4$ -Tetraeder koordinieren (Koordinationszahl 6 bzw. 7 mit  $K\text{--}Si=339.4\text{--}356.9$  bzw.  $354.6\text{--}380.7$  pm). Die Bindungslängen im Anion betragen im Mittel  $\bar{d}(\text{Si-Si})=242.4$  pm ( $236.3\text{--}244.9$  pm), sind also größer als in  $NaSi$  ( $240.9$  pm<sup>[9]</sup>). Auch in  $K_7Li(Si_4)_2$  mit der hantelförmigen Einheit  $[Li(Si_4)_2]^{7-}$  sind die  $Si_4$ -Tetraeder größer als in  $NaSi$ :  $\bar{d}(\text{Si-Si})=241.8$  pm;  $\bar{d}(\text{Li-Si})=271.4$  pm. In dieser Struktur wirken sechs der K-Atome als weitere  $\mu_3$ -Liganden ( $K\text{--}Si=338.5\text{--}351.2$  pm mit  $\bar{d}=343.9$  pm), während eines der K-Atome keinerlei K-Si-Kontakte aufweist.

Einige strukturelle Details könnten für das theoretische Verständnis wichtig sein. So sind in  $K_7Li(Si_4)_2$  die Si-Si-Abstände in der an  $\mu_3(\text{Li})$  gebundenen Tetraederfläche groß ( $244.6$  pm) und diejenigen in der an  $\mu_3(\text{K})$  gebundenen Fläche klein ( $238.9$  pm). Auch in  $K_3LiSi_4$  ist das  $Si_4^{4-}$ -Tetraeder verzerrt. Die einzige an einer  $\mu_3(\text{Li})$ -Bedek-

kung nicht beteiligte Tetraederkante hat den kleinsten Si-Si-Abstand ( $236.3$  pm) und die an zwei  $\mu_3(\text{Li})$ -Bedeckungen beteiligte Kante den größten Si-Si-Abstand ( $244.9$  pm). Offensichtlich schwächt die stärkere kovalente Li-Si-Wechselwirkung der  $\mu_3$ -gebundenen Li-Atome die Si-Si-Bindungen des  $Si_4^{4-}$ -Tetraeders. Selbst die genannten Deformationen bei unvollständiger  $\mu_3$ -Koordinierung erlauben indessen keinen Zweifel mehr an der Favorisierung der  $T_d$ -Form auch für  $Li_4Si_4$ <sup>[10]</sup>. Während Ritchie et al. für  $Li_4C_4$  eine  $D_{2d}$ -Form höherer Stabilität voraussagen<sup>[11]</sup>, bestätigen umfangreichere Rechnungen unter Einschluß elektronischer Korrelationen wiederum die  $T_d$ -Symmetrie bei  $Li_4C_4$ <sup>[12]</sup>.

Eingegangen am 11. Februar,  
ergänzte Fassung am 19. März 1986 [Z 1667]

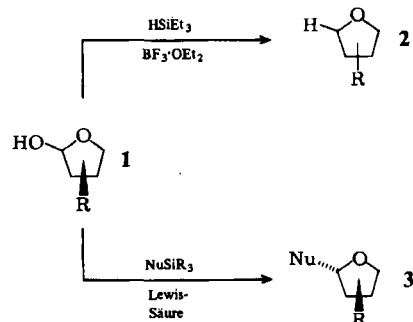
- [1] P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 50 (1984) 151; G. Rauscher, T. Clark, D. Poppinger, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 90 (1978) 306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 276.
- [2] H. G. von Schnering, R. Nesper, K.-F. Tebbe, J. Curda, *Z. Metallkd.* 71 (1980) 357.
- [3] E. Menges, V. Hopf, H. Schäfer, A. Weiß, *Z. Naturforsch. B* 24 (1969) 1351; A. Grüttner, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1982.
- [4] E. Busmann, *Naturwissenschaften* 47 (1960) 82.
- [5] J. Witte, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 327 (1964) 260.
- [6] R. E. Marsh, D. P. Shoemaker, *Acta Crystallogr.* 6 (1953) 197.
- [7] J. Llanos, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 998.
- [8] J. Llanos, R. Nesper, H. G. von Schnering, *Acta Crystallogr. A* 40 (1984) Suppl. C-228, Abstr. 08.2-40.
- [9] H. G. von Schnering, R. Nesper, T. Chattopadhyay, D. Stoilova, unveröffentlichte Verfeinerung der  $NaSi$ -Struktur (vgl. [5]).
- [10] A. Savin, K. Vogel, H. Preuss, H. Stoll, R. Nesper, H. G. von Schnering, noch unveröffentlicht.
- [11] J. P. Ritchie, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2083; R. L. Disch, J. Schulman, J. P. Ritchie, *ibid.* 106 (1984) 6246.
- [12] K. Raghavachari, P. von R. Schleyer, persönliche Mitteilung (1986).

## Diastereoselektive Synthese funktionalisierter Tetrahydrofuran-Derivate aus $\gamma$ -Lactolen\*\*

Von Christiane Brückner, Hiltrud Lorey und  
Hans-Ulrich Reißig\*

Professor Siegfried Hünig zum 65. Geburtstag gewidmet

Cyclische Halbacetale vom Typ 1 ( $\gamma$ -Lactole) können mit Triethylsilan/ $BF_3 \cdot OEt_2$  glatt zu den cyclischen Ethern 2 reduziert werden<sup>[1]</sup>, eine Methode, die wir bei der Syn-



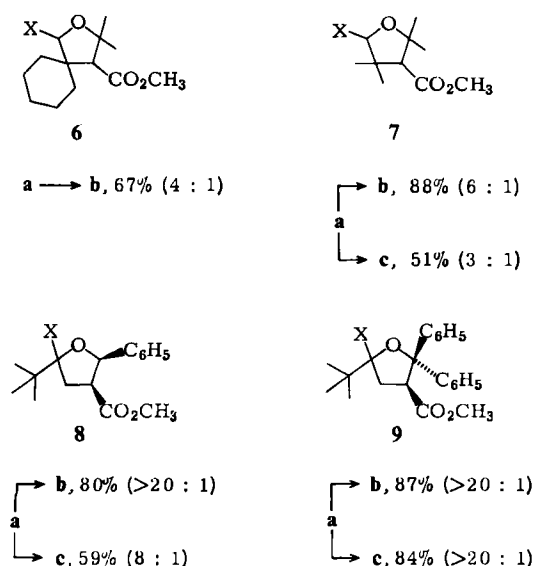
\*] Priv.-Doz. Dr. H.-U. Reißig, Dipl.-Chem. C. Brückner, H. Lorey  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, D-8700 Würzburg

\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Universitätsbund Würzburg gefördert. H.-U. R. dankt der Karl-Winnacker-Stiftung (Hoechst AG) für ein Stipendium.

these von 3-Tetrahydrofurancarbonsäureestern nutzen<sup>[2]</sup>. Andere silylierte Nucleophile wie Allyltrimethylsilan 4, Cyantrimethylsilan 5 oder Silylenolether wurden nur in einigen Spezialfällen direkt mit cyclischen Halbacetalen gemäß 1 → 3 umgesetzt<sup>[3]</sup>.

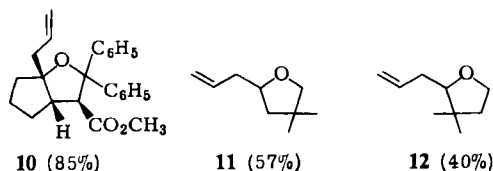


Zahlreiche neuere Arbeiten, in denen die Substitution von RO- und RS-Gruppen sowie Halogenatomen an anomeren C-Atomen – insbesondere bei Zuckerderivaten – beschrieben wird, dokumentieren das große Interesse an diesem Reaktionstyp<sup>[4]</sup>. Wir zeigen nun, daß sich auch die freie OH-Gruppe effektiv und teilweise hochdiastereoselektiv substituieren läßt.



Schema 1. Synthese der 5-Allyl-3-tetrahydrofurancarbonsäureester 6b-9b ( $X = CH_2 - CH = CH_2$ ) und der 5-Cyan-3-tetrahydrofurancarbonsäureester 7c-9c ( $X = C \equiv N$ ) aus den  $\gamma$ -Lactolen 6a-9a ( $X = OH$ ) und Allyltrimethylsilan 4 bzw. Cyantrimethylsilan 5 unter  $BF_3 \cdot OEt_2$ -Einwirkung. Die *trans*:*cis*-Verhältnisse der Produkte sind nach der Ausbeute in Klammern angegeben.

Setzt man die leicht zugänglichen  $\gamma$ -Lactole 6a-9a<sup>[2,5]</sup> in Gegenwart von  $BF_3 \cdot OEt_2$  mit Allyltrimethylsilan 4 oder Cyantrimethylsilan 5 um (Dichlormethan,  $-78 \rightarrow 20^\circ C$ ), so werden nach wäßriger Aufarbeitung die 5-allyl- bzw. 5-cyan-substituierten 3-Tetrahydrofurancarbonsäureester 6b-9b bzw. 7c-9c in guten Ausbeuten erhalten (Schema 1)<sup>[6]</sup>. Da sich Bortrifluorid-Ether bisher bewährt hat, wurde der Einfluß anderer Lewis-Säuren auf Ausbeute und stereochemischen Verlauf der Substitution noch nicht untersucht. Die Umsetzung von 7a und 9a mit Silylenolethern oder Trimethylvinylsilan gelang auch mit  $TiCl_4$  nicht. Daß sowohl bicyclische Verbindungen als auch einfache Tetrahydrofuran-Derivate synthetisiert werden können, illustrieren die allylierten Produkte 10-12<sup>[6]</sup> (Ausbeuten in Klammern), die man analog aus den entsprechenden  $\gamma$ -Lactolen mit Allyltrimethylsilan 4/ $BF_3 \cdot OEt_2$  erhält.



Es ist plausibel, daß die Substitution über Oxonium-Ionen verläuft, die sich unter Einwirkung der Lewis-Säure bilden. Bevorzugter Angriff des Nucleophils von der besser zugänglichen Seite führt dann zu den Produkten. Da bei 6b, 7b, 7c und 8c die Isomerenzuordnung aufgrund spektroskopischer Daten<sup>[7]</sup> gesichert scheint, nehmen wir auch für die anderen Hauptprodukte in Schema 1 die *trans*-Konfiguration an. Bei 7 und 8 ist Cyantrimethylsilan 5 weniger selektiv als Allyltrimethylsilan 4 (auch der Wechsel von 5 zu *tert*-Butyl(cyan)dimethylsilan ändert das *trans*:*cis*-Verhältnis bei 7c nicht).

Da  $\gamma$ -Lactole einfach zugänglich sind<sup>[8]</sup> und sich Allyl- oder Cyan-Gruppen leicht modifizieren lassen, dürfte die hier vorgestellte Synthesemethode einen Zugang zu vielen Tetrahydrofuran-Derivaten<sup>[9]</sup> ermöglichen.

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Das  $\gamma$ -Lactol wird in wasserfreiem Dichlormethan (5 mL pro mmol  $\gamma$ -Lactol) gelöst und unter  $N_2$  bei  $-78^\circ C$  mit 2 Äquivalenten 4 oder 5 (für 6 und 7 genügen auch 1.1 Äquivalente) und anschließend mit 2 Äquivalenten  $BF_3 \cdot OEt_2$  versetzt. Man läßt unter Rühren innerhalb von ca. 16 h auf Raumtemperatur erwärmen. Nach wäßrigem Aufarbeiten, Trocknen ( $MgSO_4$ ), Anreichern und Destillieren oder Chromatographieren erhält man die Substitutionsprodukte von Schema 1 sowie 10-12.

Eingegangen am 23. Januar,  
veränderte Fassung am 3. März 1986 [Z 1635]

- [1] a) G. A. Kraus, K. A. Frazier, B. D. Roth, M. J. Taschner, K. Neuen-schwander, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 2417; b) Übersicht: D. N. Kursanov, Z. N. Parnes, M. M. Loim, *Synthesis* 1974, 633.
- [2] C. Brückner, H.-U. Reißig, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 1512.
- [3] Unseres Wissens wurden nur einige Zuckerderivate geprüft: a) M. D. Lewis, J. K. Cha, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4976; b) F. D. DeLasHeras, A. SanFelix, P. Fernández-Resa, *Tetrahedron* 39 (1983) 1620; c) J. Farkas, I. Fric, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 50 (1985) 1291.
- [4] a) Allylsilan: A. Giannis, K. Sandhoff, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1479; A. P. Kozikowski, A. K. Ghosh, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 3217, zit. Lit.; b) Silylenolether: A. Hosomi, Y. Sakata, H. Sakurai, *Chem. Lett.* 1983, 405; M. T. Reetz, H. Müller-Starke, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 1726, zit. Lit.; c) verschiedene silylierte Nucleophile: M. G. Hoffmann, R. R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 2403, zit. Lit.; d) neue Entwicklungen der nucleophilen Addition an Acetale: R. Imwinkelried, D. Seebach, *Angew. Chem.* 97 (1985) 781; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 765, zit. Lit.
- [5] H.-U. Reißig, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 2981 und unveröffentlicht.
- [6] Alle isolierten neuen Verbindungen ergaben befriedigende Elementaranalysen sowie passende Spektren.
- [7] Charakteristisch ist z. B. die Tieffeldverschiebung der  $^1H$ -NMR-Signale von 3-H und 5-H um 0.11 bzw. 0.73 ppm beim Übergang von *cis*- zu *trans*-7c. Diese Zuordnung wird gestützt durch das  $^{13}C$ -NMR-Spektrum ( $CDCl_3$ , 22.6 MHz): *trans*-7c:  $\delta$  = 169.7 (s, C=O), 117.4 (s, C $\equiv$ N), 84.6 (s, C-2), 75.9 (d, C-5), 60.8 (d, C-3), 51.5 (q,  $OCH_3$ ), 46.4 (s, C-4), 30.8, 25.7, 24.7, 21.7 (4q, 4  $CH_3$ ); *cis*-7c:  $\delta$  = 169.3 (s, C=O), 117.4 (s, C $\equiv$ N), 83.5 (s, C-2), 75.1 (d, C-5), 61.9 (d, C-3), 51.5 (q,  $OCH_3$ ), 46.3 (s, C-4), 29.5, 25.5, 25.3, 19.3 (4q, 4  $CH_3$ ). Ähnliche Argumente gelten auch für 6b, 7b und 8c.
- [8] Am einfachsten dürften  $\gamma$ -Lactole durch Addition von Nucleophilen (z. B. Hydrid aus Diisobutylaluminiumhydrid) an  $\gamma$ -Lactone zugänglich sein.
- [9] Tetrahydrofuran-Teilstrukturen findet man in vielen antibiotisch wirksamen Naturstoffen vom Polyether-Typ: R. E. Ireland, D. Häbich, *Chem. Ber.* 114 (1981) 1418, zit. Lit.

#### Ein neuer Zugang zu Dendralen-Systemen

Von Thomas Loerzer, Ralf Gerke und Wolfgang Lüttke\*  
Professor Edgar Heilbronner zum 65. Geburtstag gewidmet

Von den vier Gruppen der Polyene – Linearpolyene, Anulene, Radialene, Dendralene<sup>[1]</sup> – sind die Stammverbindungen der Dendralene bisher nur wenig untersucht worden, obwohl die Klärung ihres Konjugationsverhaltens

\* Prof. Dr. W. Lüttke, Dr. T. Loerzer, R. Gerke  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen