

Abb. 1. Strukturen von K_3LiSi_4 und $K_7Li(Si_4)_2$ im Kristall mit den Bindungslängen in der polymeren Kette $[\text{Li}(Si_4)]^{3-}$ bzw. in der hantelförmigen Baugruppe $[\text{Li}(Si_4)_2]^{7-}$. In beiden Strukturen sind am rechten Rand die zusätzlichen μ_3 -Koordinierungen 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.

$[\text{M}'(\text{Y}_4)]$. In K_3LiSi_4 verbinden die Li-Atome die Si_4^- -Tetraeder zu eindimensional-unendlichen Ketten $[\text{Li}(\text{Si}_4)]^{3-}$ und wirken dabei zweifach als μ_3 -Liganden. Dadurch ist Li jeweils an sechs Si-Atome gebunden mit $d(\text{Li-Si}) = 258.8-294.7$ pm ($\bar{d} = 272.9$ pm), und zugleich sind zwei Dreiecksflächen der Si_4^- -Tetraeder durch Li bedeckt. Anders als in $\text{Cs}_2\text{Na}_2\text{Ge}_4$ ^[8] wird aber nur eine weitere Fläche durch ein K-Atom als μ_3 -Ligand bedeckt, während die übrigen K-Atome nur Kanten überbrücken oder nur Ecken der Si_4 -Tetraeder koordinieren (Koordinationszahl 6 bzw. 7 mit $\text{K-Si} = 339.4-356.9$ bzw. $354.6-380.7$ pm). Die Bindungslängen im Anion betragen im Mittel $\bar{d}(\text{Si-Si}) = 242.4$ pm (236.3-244.9 pm), sind also größer als in NaSi (240.9 pm^[9]). Auch in $K_7Li(Si_4)_2$ mit der hantelförmigen Einheit $[\text{Li}(Si_4)_2]^{7-}$ 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 μ_3 -Liganden ($\text{K-Si} = 338.5-351.2$ 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^- -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 $\mu_3(\text{Li})$ -Bedekungen beteiligte Kante den größten Si-Si-Abstand (244.9 pm). Offensichtlich schwächt die stärkere kovalente Li-Si-Wechselwirkung der μ_3 -gebundenen Li-Atome die Si-Si-Bindungen des Si_4^- -Tetraeders. Selbst die genannten Deformationen bei unvollständiger μ_3 -Koordination erlauben indessen keinen Zweifel mehr an der Favorisierung der T_d -Form auch für Li_4Si_4 ^[10]. Während Richie et al. für Li_4C_4 eine D_{2d} -Form höherer Stabilität voraussagen^[11], bestätigen umfangreichere Rechnungen unter Einschluß elektro- nischer Korrelationen wiederum die T_d -Symmetrie bei Li_4C_4 ^[12].

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

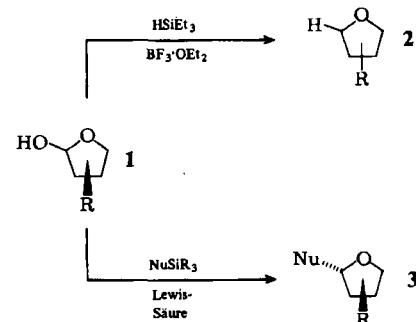
- [1] P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* 50 (1984) 151; G. Rauscher, T. Clark, D. Poppinger, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 90 (1978) 306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 276.
- [2] H. G. von Schnerring, R. Nesper, K.-F. Tebbe, J. Curda, *Z. Metallkd.* 71 (1980) 357.
- [3] E. Menges, V. Hopf, H. Schäfer, A. Weiβ, *Z. Naturforsch. B* 24 (1969) 1351; A. Grützner, *Dissertation*, Universität Stuttgart 1982.
- [4] E. Busmann, *Naturwissenschaften* 47 (1960) 82.
- [5] J. Witte, H. G. von Schnerring, *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 Schnerring, *Angew. Chem.* 95 (1983) 1026; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 998.
- [8] J. Llanos, R. Nesper, H. G. von Schnerring, *Acta Crystallogr. A* 40 (1984) Suppl. C-228, Abstr. 08.2-40.
- [9] H. G. von Schnerring, 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 Schnerring, 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 γ -Lactolen**

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

Professor Siegfried Hünig zum 65. Geburtstag gewidmet

Cyclische Halbacetale vom Typ 1 (γ -Lactole) können mit Triethylsilan/ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ glatt zu den cyclischen Ethern 2 reduziert werden^[1], eine Methode, die wir bei der Syn-



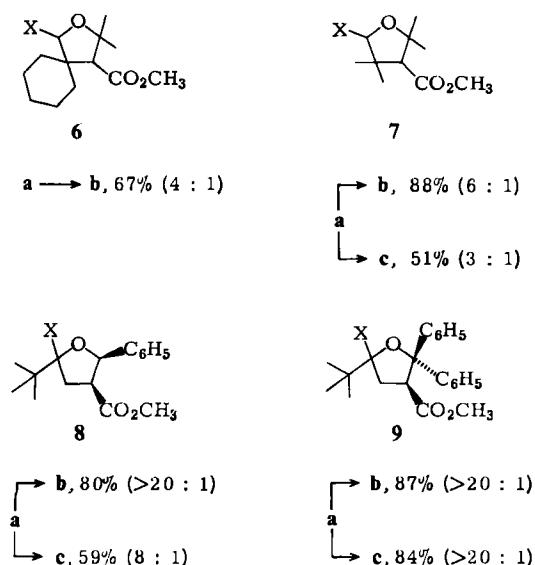
[*] Priv.-Doz. Dr. H.-U. Reißig, Dipl.-Chem. C. Brückner, H. Lorey
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] 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 nutzten^[2]. Andere silylierte Nucleophile wie Allyltrimethylsilan 4, Cyantrimethylsilan 5 oder Silylenolether wurden nur in einigen Spezialfällen direkt mit cyclischen Halbacetalen gemäß 1 → 3 umgesetzt^[3].

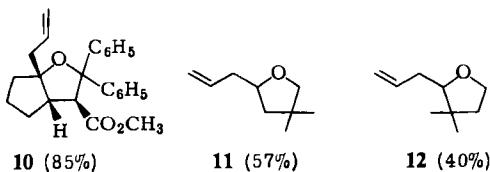


Zahlreiche neuere Arbeiten, in denen die Substitution von RO- und RS-Gruppen sowie Halogenatomen an anomeren C-Atomen – insbesondere bei Zuckerderivaten – beschrieben wird, dokumentieren das große Interesse an diesem Reaktionstyp^[4]. Wir zeigen nun, daß sich auch die freie OH-Gruppe effektiv und teilweise 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 γ -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 γ -Lactole **6a-9a**^[2,5] 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)^[6]. 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, illustriert die allylierten Produkte **10-12**^[6] (Ausbeuten in Klammern), die man analog aus den entsprechenden γ -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^[7] 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 γ -Lactole einfach zugänglich sind^[8] und sich Allyl- oder Cyan-Gruppen leicht modifizieren lassen, dürfte die hier vorgestellte Synthesemethode einen Zugang zu vielen Tetrahydrofuran-Derivaten^[9] ermöglichen.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Das γ -Lactol wird in wasserfreiem Dichlormethan (5 mL pro mmol γ -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. Neunenschwander, *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≡N), 84.6 (s, C-2), 75.9 (d, C-5), 60.8 (d, C-3), 51.5 (q, OCH₃), 46.4 (s, C-4), 30.8, 25.7, 24.7, 21.7 (4q, 4CH₃); *cis*-**7c**: $\delta=169.3$ (s, C=O), 117.4 (s, C≡N), 83.5 (s, C-2), 75.1 (d, C-5), 61.9 (d, C-3), 51.5 (q, OCH₃), 46.3 (s, C-4), 29.5, 25.5, 25.3, 19.3 (4q, 4CH₃). Ähnliche Argumente gelten auch für **6b**, **7b** und **8c**.
- [8] Am einfachsten dürften γ -Lactole durch Addition von Nucleophilen (z. B. Hydrid aus Diisobutylaluminiumhydrid) an γ -Lactone zugänglich sein.
- [9] Tetrahydrofuran-Teilstrukturen finden 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, Annulene, Radialene, Dendralene^[1] – 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