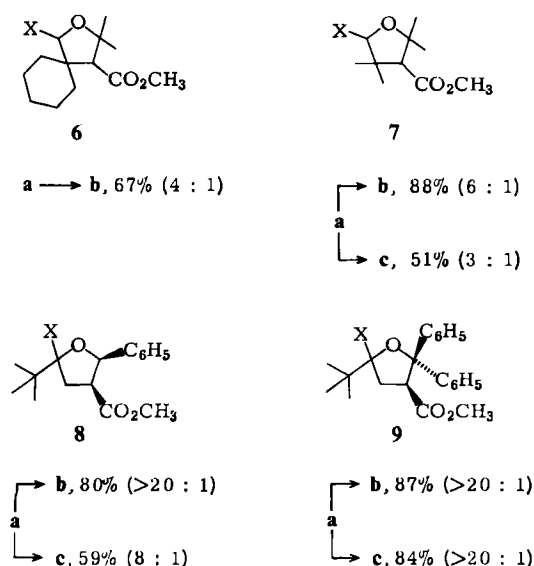


these von 3-Tetrahydrofurancarbonsäureestern nutzen^[2]. Andere silylierte Nucleophile wie Allyltrimethylsilan 4, Cyantrimethylsilan 5 oder Silylenolether wurden nur in einigen Spezialfällen direkt mit cyclischen Halbacetalen gemäß 1 → 3 umgesetzt^[3].

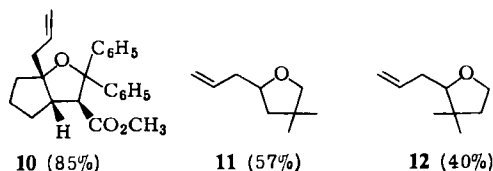


Zahlreiche neuere Arbeiten, in denen die Substitution von RO- und RS-Gruppen sowie Halogenatomen an anomeren C-Atomen – insbesondere bei Zuckerderivaten – beschrieben wird, dokumentieren das große Interesse an diesem Reaktionstyp^[4]. Wir zeigen nun, daß sich auch die freie OH-Gruppe effektiv und teilweise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



Schema 1. Synthese der 5-Allyl-3-tetrahydrofurancarbonsäureester **6b-9b** ($X = \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH}_2$) und der 5-Cyan-3-tetrahydrofurancarbonsäureester **7c-9c** ($X = \text{C} \equiv \text{N}$) aus den γ -Lactolen **6a-9a** ($X = \text{OH}$) und Allyltrimethylsilan 4 bzw. Cyantrimethylsilan 5 unter $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ -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 $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ mit Allyltrimethylsilan 4 oder Cyantrimethylsilan 5 um (Dichlormethan, $-78 \rightarrow 20^\circ\text{C}$), 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, illustrieren die allylierten Produkte **10-12**^[6] (Ausbeuten in Klammern), die man analog aus den entsprechenden γ -Lactolen mit Allyltrimethylsilan 4/ $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 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°C mit 2 Äquivalenten 4 oder 5 (für **6** und **7** genügen auch 1.1 Äquivalente) und anschließend mit 2 Äquivalenten $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$ 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 γ -Lactole durch Addition von Nucleophilen (z. B. Hydrid aus Diisobutylaluminiumhydrid) an γ -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


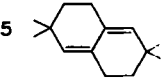
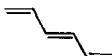

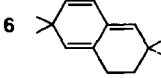
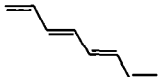
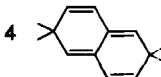

Von Thomas Loerzer, Ralf Gerke und Wolfgang Lüttke*
Professor Edgar Heilbronner zum 65. Geburtstag gewidmet

Von den vier Gruppen der Polyene – Linearpolyene, Anulene, Radialene, Dendralene^[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

und der durch ihre Topologie bedingten Eigenschaften^[2] Interesse verdient. Die beiden ersten, schon bekannten Glieder **1** und **2** zeigen die Lichtabsorption des Butadien-Chromophors (vgl. Tabelle 1); sie müssen also aus sterischen Gründen stark verdreht sein.

Tabelle 1. UV-Absorptionsdaten (λ_{max} (lg ϵ); Cyclohexan) von Linearpolyenen und Dendralenen.

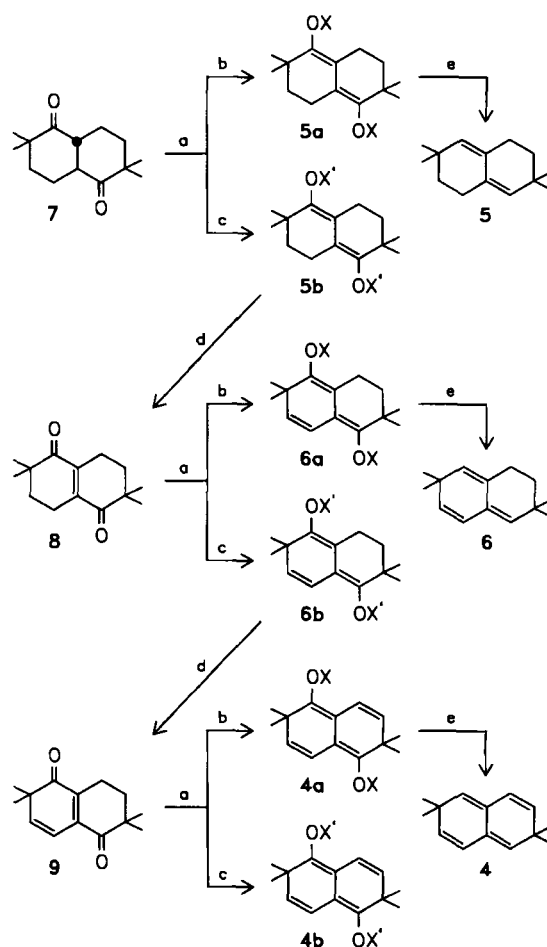
		
217(4.32)[9a]		243(4.21)[4b]
	1	
268(4.54)[9a]		244(4.43)[9b]
		
		253(4.46)[4b]
	2	
304[9a]		263(4.37)[4b]
		
		217(4.56)[9b, c]

Um die „wahren“ Struktureigenschaften der Dendralene zu bestimmen, müssen daher planar fixierte Verbindungen dieser Art hergestellt werden. Für das Trien **1** ist eine entsprechende Substanz **3** bereits bekannt^[3]. Wir berichten hier über die Synthese des fixierten Tetraens **2**, des Dendralens **4** und dessen teilhydrierter Analoga **5** und **6**, die zum Schutz gegen Wasserstoffverschiebungen jeweils zwei Paare geminaler Dimethylgruppen tragen.

Die Synthese geht vom Tetramethyldiketon **7** aus, in das die Doppelbindungen sukzessiv eingeführt werden. Dabei wird der Kunstgriff genutzt, Carbonylverbindungen vollständig zu enolisieren (Schritt a), um dann die resultierenden Endiolat-Ionen entweder in die reduzierbaren Enolphosphate **5a**, **6a**, **4a** (Schritt b) zu überführen oder über die Trimethylsilylenolether **5b**, **6b** (Schritt c und d) zu oxidieren (Schema 1).

Die Ausgangsverbindung **7** (Fp = 163°C; Gesamtausbeute 34%)^[4] läßt sich leicht durch eine schon bekannte dreistufige Synthese^[5] aus 1,5-Decalindion erhalten. Zur vollständigen Enolisierung von **7** sowie seiner Dehydroverbindungen **8** und **9** ist nach unserer Erfahrung das Busen-System Kaliumhydrid/[18]Krone-6 am besten geeignet. Die Enolate werden anschließend in situ mit Chlorodiethylphosphat bzw. Chlortrimethylsilan abgefangen; man erhält so in Ausbeuten von > 60% die Enolether-Derivate **5a**, **6a**, **4a** bzw. **5b**, **6b**, **4b**. Diese Verbindungen werden durch die geminalen Dimethylgruppen dermaßen stabilisiert, daß sie sich sogar säulenchromatographisch reinigen lassen (basisches Aluminiumoxid; Pentan).

Die Bis-trimethylsilylenolether **5b** und **6b** lassen sich mit *N*-Bromsuccinimid bei Raumtemperatur – formal gesehen – oxidativ desilylieren^[7]. Wir nehmen an, daß dabei



Schema 1. a) KH/[18]Krone-6, THF (Tetrahydrofuran), RT, 15 h; Molverhältnis **7**, **8** oder **9**:KH = 1:4. b) Umsetzung in situ mit (EtO)₂POCl/Et₃N, RT, 3 h; 80–95%. c) Umsetzung in situ mit Me₃SiCl/Et₃N, RT, 30 min; 60–85%. d) *N*-Bromsuccinimid, THF, RT, 15 min; 95%. e) Ti⁰, THF, Rückfluß, 2 h; 5–20%. – X = P(O)(OC₂H₅)₂, X' = Si(CH₃)₃.

die Stufe des jeweiligen 1-Oxo-8a-brom-trimethylsilylenolethers durchlaufen wird, der spontan Bromtrimethylsilan abspaltet. Es ist somit möglich, die Dicarbonylverbindungen **7** und **8** über die Zwischenstufen **5b** bzw. **6b** äußerst schonend zu dehydrieren.

Die Reduktion der Enolphosphate **5a**, **6a**, **4a** mit nullwertigem Titan (aus Titantrichlorid und Kalium hergestellt) lieferte das Dien **5** und die Dendralene **4** und **6**^[8]. Die Ausbeuten nahmen mit steigender Anzahl von Doppelbindungen stark ab. Dies ist zum Teil auf Überreduktionen zurückzuführen. **4**, **5** und **6** ließen sich durch gaschromatographische Trennung (15% FFAP auf Chromosorb W/AW-DMCS; 180°C) rein isolieren (**4**: Fp = 68°C, 5%; **5**: Fp = 44°C, 20%; **6**: Fp = 43°C, 15%).

Zur Charakterisierung der Bindungseigenschaften betrachten wir hier nur die UV-Absorptionsdaten (Tabelle 1). Anders als bei den offenkettigen Dendralenen **1** und **2** findet man bei den cyclisch fixierten Spezies **3**, **6** und **4** mit wachsender Doppelbindungszahl eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums um ca. 10 nm pro Doppelbindung. Die Verschiebung ist – ungeachtet der Alkylsubstitution – wesentlich kleiner als bei den analogen Linearpolyenen. Die π -Delokalisierung ist bei den Dendralenen offensichtlich noch wesentlich schwächer als bei den Linearpolyenen – in Einklang mit PPP-Rechnungen^[4b] und mit der Molekültopologie^[2].

Eingegangen am 21. Februar 1986 [Z. 1678]

- [1] Übersicht: H. Hopf, *Angew. Chem.* 96 (1984) 947; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 948.
 [2] I. Gutman, B. Rušić, N. Trinajstić, C. F. Wilcox, *J. Chem. Phys.* 62 (1975) 3399.
 [3] K. Auwers, K. Müller, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 44 (1911) 1595; H. E. Zimmerman, P. Hackett, D. F. Juers, J. M. McCall, B. Schröder, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 3653.
 [4] a) Alle neuen Verbindungen wurden durch ^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, IR- und Massenspektren sowie Elementaranalyse eindeutig charakterisiert; b) T. Loerzer, *Dissertation*, Universität Göttingen 1983.
 [5] Regiospezifische geminale Dimethylierung von Ketonen: R. M. Coates, S. K. Chung, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 3677; R. M. Coates, R. L. Sowerby, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1027.
 [6] Vgl. C. A. Brown, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3913; A. A. Millard, M. W. Rathke, *ibid.* 43 (1978) 1834; C. A. Brown, *ibid.* 39 (1974) 1324.
 [7] Vgl. Herstellung von α -Bromketonen aus Trimethylsilylenolethern: R. H. Reuss, A. Hassner, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 1785; L. Blanco, P. Amice, J. M. Conia, *Synthesis* 1976, 194.
 [8] Reduktion von einfachen Enolphosphaten mit Ti^0 : S. C. Welch, M. E. Walters, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2715.
 [9] a) E. S. Stern, C. J. Timmons: *Gillam and Stern's Introduction to Electronic Absorption Spectroscopy in Organic Chemistry*, 3. Aufl. Edward Arnold, London 1970, S. 31; b) A. Cassens, *Dissertation*, Universität Göttingen 1979; c) W. J. Bailey, N. A. Nielsen, *J. Org. Chem.* 27 (1962) 3088.

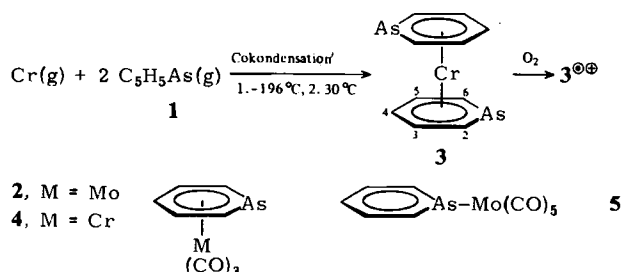
Bis(η^6 -arsabenzol)chrom(0)**

Von Christoph Elschenbroich*, Jörg Kroker, Werner Massa, Martin Wunsch und Arthur J. Ashe III

Der umfangreichen Organischen Chemie der Sechsring-heterocyclen stehen bislang nur wenige Befunde zu Synthese und Eigenschaften von Bis(η^6 -heteroarene)metall-Komplexen gegenüber^[2]. Gründe hierfür sind eine geringe Zahl von Synthesewegen sowie die Ambidenz vieler Heteroarene, muß doch zur Bildung eines η^6 -Komplexes die Donorfähigkeit einsamer Elektronenpaare, die die klassische η^1 -Koordination begünstigt, unterdrückt werden^[3]. Bei Pyridin kann das einsame Elektronenpaar am Stickstoffatom durch 2,6-Dialkylsubstitution sterisch blockiert werden, was die Synthese von Bis(2,6-dimethyl- η^6 -pyridin)chrom als erstem binären Sandwichkomplex eines neutralen Heteroarens ermöglichte^[2e, f]. Auf der Suche nach den unsubstituierten Stammverbindungen [η^6 - $\text{C}_5\text{H}_5\text{E}$] $_2\text{Cr}$ (E = Element der Stickstoffgruppe) haben wir zunächst Arsabenzol 1 als Liganden gewählt, denn die σ -Basizität von 1 ist, verglichen mit der von Pyridin, stark vermindert^[4], und die η^6 -Koordinationsfähigkeit von 1 ist durch Bildung des Komplexes [η^6 - $\text{C}_5\text{H}_5\text{As}$] $\text{Mo}(\text{CO})_3$ 2 bewiesen^[5]. Wir konnten nun Bis(η^6 -arsabenzol)chrom(0) 3 durch Metallatom-Ligand-Cokondensation in etwa 15% Ausbeute als schwarzrote, luftempfindliche Kristalle, die im Hochvakuum unzersetzt sublimierbar sind, darstellen^[6].

Das cyclovoltammetrisch bestimmte Oxidationspotential $E_{1/2}(3/3^{\oplus}) = -0.51\text{ V}$ (reversibel, bei 25°C in 1,2-Dimethoxyethan (DME)/Tetra-*n*-butylammonium-perchlorat (TBAP) gegen die gesättigte Kalomelektrode) ist relativ zu dem von Bis(η^6 -benzol)chrom um 0.17 V an-

odisch verschoben. 3 läßt sich auch, allerdings nicht vollständig reversibel, reduzieren ($E_{1/2}(3/3^{\ominus}) = -1.36\text{ V}$, 25°C , 100 mV s^{-1} , $\Delta E_p = 94\text{ mV}$, $I_{pa}/I_{pc} = 0.6$). Ein Vergleich mit den elektrochemischen Daten für freies Arsabenzol 1 ($E_{1/2}(1/1^{\oplus}) = -1.10\text{ V}$, irreversibel, $E_{1/2}(1/1^{\ominus}) = -2.08\text{ V}^{[8]}$) zeigt, daß die Verschiebungen der Redoxpotentiale durch die Komplexbildung für die Übergänge vom Neutramolekül zum Radikalkation und -anion (+0.59 V bzw. +0.72 V) ähnlich groß sind.



Die η^6 -Koordination der beiden Heteroarene in 3 kann bereits aus den NMR-Spektren gefolgert werden (Tabelle 1): Wie schon bei 2 beobachtet, ist im Sandwichkomplex 3 der im freien Liganden 1 außergewöhnlich große Unterschied in der Abschirmung der Protonen H-2,6 und H-3,4,5 verringert, was gemäß den ^1H -NMR-Daten von [$(\text{C}_5\text{H}_5\text{As})\text{Mo}(\text{CO})_3$] 5 bei η^1 -Koordinatation nicht gefunden wird^[9]. Die NMR-Spektren von 3 lassen bis zu $T = -70^\circ\text{C}$ kein Einfrieren der Ringrotationen erkennen, was nicht a priori ausgeschlossen werden konnte, da für offene Metallocene eine Rotationsbarriere gefunden worden war^[10].

Tabelle 1. ^1H - und ^{13}C -NMR-Parameter des Liganden 1 sowie der Komplexe 3 und 4 [a].

	1	3	4 [d]
^1H-NMR			
$\delta(\text{H-2,6})$; ($\Delta\delta$) [b]	9.79	4.22(-5.57) [c]	5.99 (-3.80)
$^3J(\text{H-2,H-3})$	11.1	7.0	9.5
$\delta(\text{H-3,5})$; ($\Delta\delta$)	7.90	5.10 (-2.80)	5.55 (-2.35)
$^3J(\text{H-3,H-4})$	8.4	6.2	7.0
$\delta(\text{H-4})$; ($\Delta\delta$)	7.60	4.86 (-2.74)	5.98 (-1.62)
^{13}C-NMR			
$\delta(\text{C-2,6})$; ($\Delta\delta$)	168.4	86.8 (-81.6)	114.9 (-53.5)
$^1J(\text{C-2,H-2})$	158.7	164.8	167.9
$\delta(\text{C-3,5})$; ($\Delta\delta$)	133.8	84.8 (-49.0)	95.6 (-38.2)
$^1J(\text{C-3,H-3})$	156.8	163.2	170.3
$\delta(\text{C-4})$; ($\Delta\delta$)	129.0	75.7 (-53.3)	91.1 (-37.9)
$^1J(\text{C-4,H-4})$	159.4	164.4	171.6

[a] In [D_6]THF bei 30°C , 400 bzw. 100 MHz, δ -Werte relativ zu TMS, Kopplungskonstanten in Hz. [b] $\Delta\delta$ = Verschiebung durch Koordination. [c] $\delta(\text{H-2,6})$ ist temperaturabhängig: 4.25 (+30°C), 4.16 (-10°C), 4.06 (-40°C). [d] 4 wurde analog zu 2 dargestellt [5].

Um zu klären, ob eine bestimmte Konformation der Heteroarene bevorzugt ist, wurde ein Einkristall von 3, der nach (001) verzwillingt war, röntgenographisch untersucht (Raumgruppe $P2_1/n$; $a = 658.8(5)$, $b = 783.1(5)$, $c = 963.8(4)\text{ pm}$; $\beta = 94.78(5)^\circ$; $Z = 2$; $T = -90^\circ\text{C}$). Dabei zeigte sich eine hochgradige Fehlordnung des ganzen Komplexes. Aus diesem Grund sind wohl bisher keine Kristallstrukturuntersuchungen von Sandwichkomplexen unsubstituierter Heterocyclen bekannt. Bei 3 läßt sich die Fehlordnung annähernd durch ein Modell beschreiben, in dem sich in 1- und 4-Stellung der Ringe jeweils zur Hälfte

[*] Prof. Dr. C. Elschenbroich, Dipl.-Chem. J. Kroker, Priv.-Doz. Dr. W. Massa, Dipl.-Chem. M. Wunsch Fachbereich Chemie der Universität Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg 1 Prof. Dr. A. J. Ashe III Department of Chemistry, University of Michigan Ann Arbor, MI 48109 (USA)

[**] Metall- π -Komplexe von Benzolderivaten, 27. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. - 26. Mitteilung: [1].