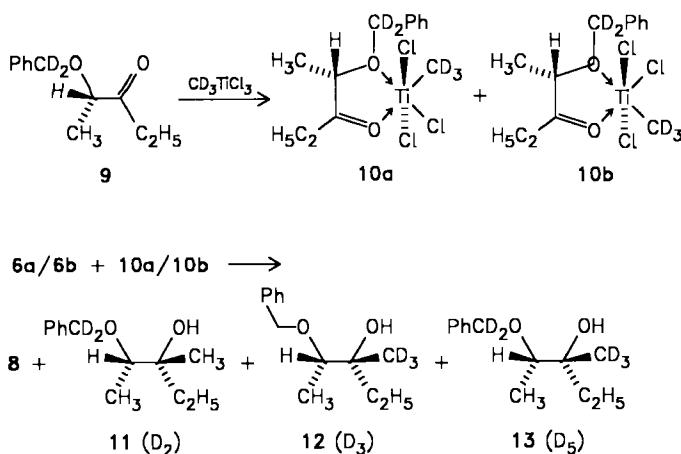


Komplex **6a/6b** mit dem getrennt dargestellten doppelt markierten Analogon **10a/10b** bei -78°C gemischt. Man ließ auf -10°C kommen, arbeitete mit Wasser auf und analysierte das Produkt durch Massenspektroskopie (chemische Ionisation). Gefunden wurde eine fast statistische Verteilung der Produkte **8**, **11**, **12** und **13**. Bei einem rein intramolekularen Prozeß wären nur **8** und **13** zu erwarten. Allerdings sind Liganden-Austauschreaktionen zwischen **6a/6b** und **10a/10b** denkbar, die eine intermolekulare CC-Verknüpfung vortäuschen würden.



Um auch diese mechanistische Unklarheit auszuräumen, haben wir kinetische Messungen durchgeführt. Bei einem rein intramolekularen CC-Verknüpfungsschritt **6a/6b** \rightarrow **7** ist eine Reaktion erster Ordnung bezogen auf den Komplex zu erwarten, während bei einer intermolekularen Reaktion eine Kinetik zweiter Ordnung gilt. Experimentell fanden wir letzteres ($k = 3.29 \cdot 10^{-3} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ bei -15°C). Somit läßt sich der intramolekulare Methyltransfer ausschließen.

Unsere Untersuchungen zeigen somit^[13], daß das Chelat-Modell von Cram eine reale Basis hat und daß eine scheinbar einfache und stereochemisch saubere Reaktion kompliziert (mehrstufig) verlaufen kann.

Eingegangen am 9. Januar,
ergänzte Fassung am 5. Februar 1987 [Z 2043]

CAS-Registry-Nummern:
5: 107798-64-1 / CH_3TiCl_3 : 4015-75-2.

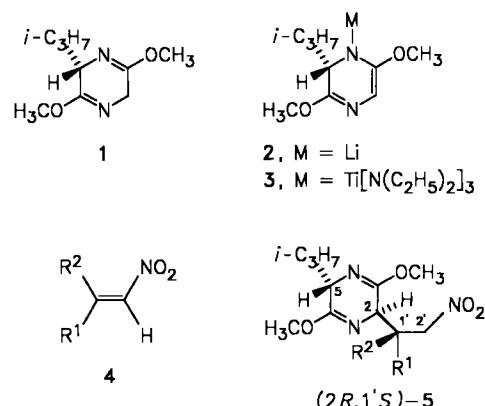
- [1] D. J. Cram, J. D. Knight, *J. Am. Chem. Soc.* **81** (1959) 2748.
- [2] W. C. Still, J. H. McDonald, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 1031.
- [3] Übersicht über chelat- und nicht-chelat-kontrollierte Additionen an chirale Alkoxyketone und -aldehyde: M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 556.
- [4] M. T. Reetz, M. Hüllmann, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1600.
- [5] Es wurde destilliertes CH_3TiCl_3 verwendet. Übersicht über Organotitanagentien in der organischen Synthese: M. T. Reetz: *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1986.
- [6] Eingesetztes **5**: gezeichnet ist eines der Enantiomere. – Mischt man CH_3TiCl_3 mit **5** bei -78°C , so entsteht in einer kinetisch kontrollierten Reaktion fast nur das Diastereomer mit der Carbonyl-Absoption bei höherem Feld. Beim Erwärmen auf -45°C findet die Isomerisierung zum Diastereomerengemisch und erst danach die CC-Verknüpfung statt.
- [7] Chirale α - und β -Alkoxyketone und -aldehyde bilden mit TiCl_4 charakteristische 1:1-Komplexe, die ^1H - und ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht worden sind: M. T. Reetz, K. Kesseler, S. Schmidberger, B. Wenderoth, R. Steinbach, *Angew. Chem.* **95** (1983) 1007; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 989; *Angew. Chem. Suppl.* 1983, 1511; G. E. Keck, S. Castellino, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 3847; K. Kesseler, *Dissertation*, Universität Marburg 1986; siehe auch [5].
- [8] R. J. H. Clark, A. J. McAlees, *Inorg. Chem.* **11** (1972) 342.

- [9] J. Dawoodi, M. L. H. Green, V. S. B. Mtetwa, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1982, 1410.
- [10] Im Gegensatz dazu ist die Lage der Benzylgruppe (Anordnung um den Sauerstoff der Etherfunktion) ungeklärt; NOE-Versuche ließen keine sichere Schlussfolgerung zu.
- [11] Einige zusätzliche, jedoch sehr schwache Signale sind im Originalspektrum zu erkennen; möglicherweise röhren sie von Spuren eines Produktes der Etherspaltung her. Das Titanalkoholat **7** dürfte die gezeigte Chelat-Struktur haben, denn die ^{13}C -NMR-Signale der α, α' -C-Atome der Etherfunktion sind gegenüber den Absorptionen des titanfreien Produkts **8** deutlich tieffeldverschoben (M. Hüllmann, *Dissertation*, Universität Marburg 1986). Normale Titanalkoholate vom Typ RO_2TiCl_3 sind monomere Verbindungen, die am Titan keine zusätzliche Koordination aufweisen: R. L. Martin, G. Winter, *J. Chem. Soc.* 1961, 2947.
- [12] Nach 2 h Reaktionszeit ist das Verhältnis der noch nicht umgesetzten diastereomeren Komplexe 27:73 zugunsten der Verbindung mit dem Carbonylsignal bei $\delta = 225.9$.
- [13] Wir haben die hier beschriebene Reaktion auch ^1H -NMR-spektroskopisch verfolgen können: M. Hüllmann, *Dissertation*, Universität Marburg 1986.

Asymmetrische Synthese von α -Amino- γ -nitro-carbonsäureestern nach der Bislactimether-Methode**

Von Ulrich Schöllkopf*, Wulf Kühnle, Ernst Egert* und Michael Dyrbusch

Optisch aktive γ -Nitro- α -aminosäuren (vgl. 7) mit definierter Konfiguration verdienen Beachtung wegen ihrer potentiellen biologischen Aktivität und als Bausteine für modifizierte Oligopeptide. Obendrein eignen sie sich als Ausgangsverbindungen für die Synthese weiterer ungewöhnlicher Aminosäuren, weil die Nitrogruppe zur Aminogruppe reduzierbar^[1,2] oder durch Nef-Reaktion in die Carbonylgruppe umwandelbar ist^[1,3]. Bislang gab es für diese Verbindungsklasse noch keine asymmetrische Synthese. Wir beschreiben hier eine asymmetrische Synthese für die α -Amino- γ -nitro-carbonsäure-methylester **7**, die vom Titanderivat **3** des (kommerziell erhältlichen^[4]) Bislactimethers **1** von cyclo-(L-Val-Gly-) und von den Nitroolefinen **4** ausgeht. Zwischenstufen der Synthese sind die Addukte **5**, die bei den (E)-Nitroolefinen **4a-c** mit hoher asymmetrischer Induktion bezüglich beider Stereozentren (C-2 und C-1') entstehen (Tabelle 1). Überraschend ist



[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf, Dipl.-Chem. W. Kühnle
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen
Dr. E. Egert, M. Dyrbusch
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[**] Asymmetrische Synthesen über heterocyclische Zwischenstufen, 34.
Mitteilung. – 33. Mitteilung: U. Schöllkopf, J. Bardenhagen, *Liebigs Ann. Chem.* 1987, 393.

nicht nur die hohe Stereoselektivität, mit der zwei Stereozentren simultan gebildet werden, sondern auch der Befund, daß Nitroolefine **4** in zufriedenstellenden Ausbeuten mit dem Azaenolat **3** (oder **2**) reagieren. Zu erwarten wären SET-Prozesse zwischen der Nitrogruppe und dem Azaenolat, weil sich von **3** ein relativ stabiles „Diazapentadienyl-Radikal“ ableitet. Das 2,2-Dimethyl-substituierte Nitroolefin **4d** reagiert nicht mit **3**, wohl aber – und zwar mit hoher Induktion (Tabelle 1) – mit der Lithiumverbindung **2**^[5].

Tabelle 1. Synthese der diastereomeren Verbindungen **5**.

5	R ¹	R ²	Kp [b] [°C/ 0.01 Torr]	Ausb. [%]; Diastereomere [a]	
				mit 3 [c]	mit 2 [d]
a	CH ₃	H	80	51; 97.4 : 0.8 : 1 : 0.8	81; 86 : – : 10 : 4
b	C ₆ H ₅	H	140	57; 94 : 2.7 : 3.3 : –	78; 45 : 38 : 11 : 6
c	[e]	H	94–95 [f]	60; 99 : – : 1 : –	52; 49 : 41 : 6 : 4
d	CH ₃	CH ₃	80	–	80; 98 : 2 [g]

[a] Angegeben ist das Verhältnis (2R,1'S):(2R,1'R):(2S,1'S):(2S,1'R); die 1'-Konfiguration bei (2S)-Isomeren ist willkürlich. Ein Strich bei den Zahlenwerten bedeutet: Nicht mehr eindeutig erkennbar. [b] Kugelrohr. [c] Kapillargc. [d] Mittelwert aus einer Kapillargc- und einer ¹³C-Nmr-Analyse. [e] R¹=3,4-Methylendioxyphenyl. [f] Fp; durch Niederdruck-Chromatographie gereinigt [Kieselgel, Ether/Petrolether (1:5)]. [g] (2R):(2S).

Die C-2/C-5-trans-Konfiguration der Hauptkomponenten von **5** folgt aus der (im Bislactimether-System typischen) trans-⁵J_{H-5/H-2}-Nmr-Kopplungskonstante von ca. 4 Hz sowie daraus, daß die 1'-Arylverbindungen im ¹H-Nmr-Spektrum eine Hochfeld-Verschiebung des cis-ständigen H-5 zeigen, die auf die vermutete „Aryl-innen“-Vorzugskonformation („gefaltete“ Konformation) zurückgeführt wird. Die (1'S)-Konfiguration wurde exemplarisch an **5c** durch Röntgen-Strukturanalyse bestimmt (Abb. 1),

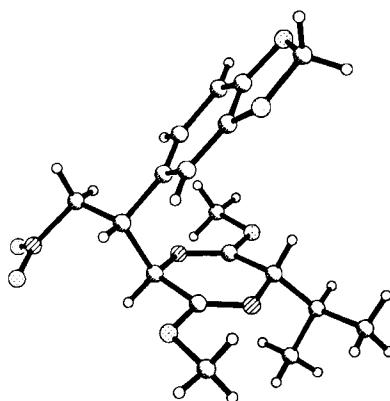


Abb. 1. Struktur von (5S,2R,1'S)-**5c** im Kristall [11]. Bemerkenswert ist die „Aryl-innen“-Konformation („gefaltete“ Konformation). O-Atome sind gepunktet, N-Atome sind schraffiert.

welche zugleich die Nmr-spektroskopisch diagnostizierte „gefaltete“ Konformation bestätigte. Die Diastereomerenverhältnisse (Tabelle 1) wurden kapillargaschromatographisch^[6] (mit und ohne GC/MS-Kombination) und/oder ¹H- und ¹³C-Nmr-spektroskopisch bestimmt (Tabelle 2).

Die Hydrolyse der Addukte **5** zu L-Valinmethylester **6** und den (2R,3S)-Methyl-2-amino-4-nitro-butanoaten **7** (Tabelle 2), den Zielverbindungen, gelang unter so milden Bedingungen (0.1 N HCl, Raumtemperatur, Tetrahydrofuran (THF) als Cosolvans), daß die Nitrogruppe intakt blieb. Bei einem Versuch, den Ester **7a** sauer (4 N HCl) zur Aminosäure zu hydrolysieren, trat allerdings Nef-Reaktion

Tabelle 2. Einige physikalische Daten von **5** und **7**. ¹H- und ¹³C-Nmr: δ-Werte (CDCl₃). Kp: Kugelrohr; [α]_D²⁰: c=2.0; Ethanol.

5a: ¹H-Nmr: 0.70, 1.04 (2d, J=7 Hz; 6H, CH(CH₃)₂), 1.13 (d, J=7 Hz; 3H, CH, an C-1), 2.04–2.50 (dsp, J₁=3 Hz, J₂=7 Hz; 1H, CH(CH₃)₂), 2.7–3.25 (m; 1H, 1'-H), 3.68, 3.73 (2s; 6H, OCH₃), 3.98, 3.99 (2dd, ³J=3.5 Hz, J=3.5 Hz; 2H, 2-H, 5-H), 4.13 (dd, J_{AB}=11 Hz, J_{AX}=8 Hz; A-Teil von ABX, 1H, 2'-H), 4.34 (dd, J_{BA}=11 Hz, J_{AX}=6 Hz; B-Teil von ABX, 1H, 2'-H). – ¹³C-Nmr: 14.25 (CH₃ an C-1), 16.59, 18.89 (CH(CH₃)₂), 31.88 (CH(CH₃)₂), 36.01 (C-1'), 52.48, 52.57 (OCH₃), 57.79, 60.84 (C-2, C-5), 78.51 (CH₂NO₂), 161.42, 164.81 (C-3, C-6)

5b: ¹H-Nmr: 0.62, 0.94 (2d, J=7 Hz; 6H, CH(CH₃)₂), 2.04–2.30 (dsp, J₁=3.5 Hz, J₂=7 Hz; 1H, CH(CH₃)₂), 3.54 (dd, ³J₁=3.8 Hz, J₂=3.5 Hz; 1H, 5-H), 3.73, 3.76 (2s; 6H, OCH₃), 4.16 (ddd, J_{AX}=6 Hz, J_{BX}=9 Hz, J₃=3.5 Hz; X-Teil von ABX, 1H, 1'-H), 4.30 (dd, ³J₁=3.8 Hz, J₂=3.5 Hz; 1H, 2-H), 4.74 (dd, J_{AB}=6 Hz; A-Teil von ABX, 1H, 2'-H), 4.85 (dd, J_{BA}=12 Hz, J_{AX}=9 Hz; B-Teil von ABX, 1H, 2'-H), 7.3–7.37 (m; 5H, Phenyl-H). – ¹³C-Nmr: 16.22, 19.01 (CH(CH₃)₂), 31.53 (CH(CH₃)₂), 46.90 (C-1'), 52.72, 52.72 (OCH₃), 58.45, 60.57 (C-2, C-5), 78.33 (CH₂NO₂), 127.80, 128.23, 128.44, 128.54, 128.57, 137.23 (Phenyl-C), 160.91, 165.28 (C-2, C-5)

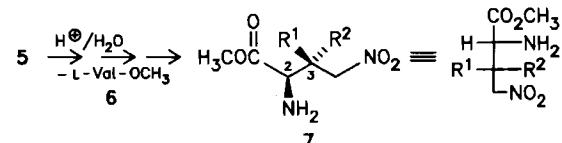
5c: ¹H-Nmr: 0.64, 0.99 (2d, J=7 Hz; 6H, CH(CH₃)₂), 2.08–3.32 (dsp, J₁=3.5 Hz, J=7 Hz; 1H, CH(CH₃)₂), 3.70 (dd, ³J₁=3.5 Hz, J₂=3.5 Hz; 1H, 5-H), 3.76, 3.78 (2s; 6H, OCH₃), 4.10 (ddd, J_{AX}=3.5 Hz, J_{BX}=9.5 Hz, J₃=3.5 Hz; X-Teil von ABX, 1H, 1'-H), 4.26 (dd, ³J₁=3.5 Hz, J₂=3.5 Hz; 1H, 2-H), 4.64 (dd, J_{AB}=13 Hz, J_{AX}=6 Hz; A-Teil von ABX, 1H, 2'-H), 4.73 (dd, J_{AB}=13 Hz, J_{AX}=9.5 Hz; B-Teil von ABX, 1H, 2'-H), 5.96 (s; 2H, CH₂O₂), 6.6–6.95 (m; 3H, Aryl-H). – ¹³C-Nmr: 16.48, 18.92 (CH(CH₃)₂), 31.60 (CH(CH₃)₂), 45.48 (C-1'), 52.76, 52.52 (OCH₃), 57.18, 60.34 (C-2, C-5), 77.14 (CH₂NO₂), 101.08 (CH₂O₂), 108.10, 108.88, 122.07, 128.93, 147.23, 147.49 (Aryl-C), 160.46, 165.00 (C-3, C-6)

5d: ¹H-Nmr: 0.67, 1.08 (2d, J=6 Hz; 6H, CH(CH₃)₂), 1.01, 1.20 (2s; 6H, CH₃ an C-1'), 2.1–2.5 (dsp, J₁=3 Hz, J₂=6 Hz; 1H, CH(CH₃)₂), 3.69, 3.72 (2s; 6H, OCH₃), 3.90 (dd, J₁=3 Hz, J₂=3 Hz; 1H, 5-H), 4.13 (d, J=3 Hz; 1H, 2-H), 4.40, 4.61 (2d, J_{AB}=11 Hz; AB-Spektrum, 2H, 2'-H). – ¹³C-Nmr: 16.37, 19.19 (CH(CH₃)₂), 21.39, 22.91 (CH₃ an C-1'), 31.06 (CH(CH₃)₂), 40.00 (C-1'), 52.34, 52.70 (OCH₃), 60.45, 61.10 (C-2, C-5), 84.03 (CH₂NO₂), 161.68, 164.75 (C-3, C-6)

7a: (2R,3S); Ausb. 78%; Kp=60°C/0.001 Torr; [α]_D²⁰=-40.7°; ¹H-Nmr: 1.06 (d, J=6.5 Hz; 3H, CH-CH₃), 2.66 (s, br; 2H, NH₂), 2.4–3.1 (m; 1H, 3-H), 3.42 (d, J=6.5 Hz; 1H, 2-H), 3.76 (s; 3H, OCH₃), 4.31 (dd, J_{AB}=12 Hz, J_{AX}=8 Hz; A-Teil von ABX, 1H, 4-H), 4.64 (dd, J_{AB}=12 Hz, J_{BX}=6.5 Hz; B-Teil von ABX, 1H, 4-H). – ¹³C-Nmr: 14.59 (CH-CH₃), 36.63 (C-3), 52.25 (OCH₃), 57.02 (C-2), 78.25 (C-4), 174.54 (C-1)

7c: (2R,3S); Ausb. 47%; nicht destilliert; [α]_D²⁰=-8.0°; ¹H-Nmr: 1.62 (s, br; 2H, NH₂), 3.59 (s; 3H, OCH₃), 3.63 (d, J=7.5 Hz; 1H, 2-H), 3.73 (ddd, J_{AX}=8.5 Hz, J_{BX}=5.5 Hz, J_{AB}=7.5 Hz; X-Teil von ABX, 1H, 3-H), 4.70 (dd, J_{AB}=10.3 Hz, J_{AX}=8.5 Hz; A-Teil von ABX, 1H, 4-H), 5.05 (dd, J_{AB}=10.3 Hz, J_{AX}=5.5 Hz; B-Teil von ABX, 1H, 4-H). – ¹³C-Nmr: 47.50 (C-3), 52.15 (OCH₃), 57.90 (C-2), 77.35 (C-4), 101.26 (CH₂O₂), 108.10, 108.54, 121.52, 130.07, 147.42, 148.01 (Aryl-C), 173.98 (C-1)

7d: (2R); Ausb. 41%; Kp=65°C/0.001 Torr; [α]_D²⁰=-1.4°; ¹H-Nmr: 1.08, 1.16 (2s; 6H, CH₃), 1.70 (s, br; 2H, NH₂), 3.54 (s; 1H, 2-H), 3.77 (s; 3H, OCH₃), 4.33 (d, J_{AB}=11 Hz; A von AB, 1H, 4-H), 4.73 (d, J_{AB}=11 Hz; B von AB, 1H, 4-H)



ein. Beschrieben ist aber für ein Beispiel^[2] die alkalische Esterhydrolyse (1 N NaOH), bei der die Nitrogruppe erhalten blieb. Wie ein orientierendes Hydrierungsexperiment (Pd/C) mit **7a** ergab, läßt sich – hier wie sonst^[1,2] – die Nitrogruppe von **7** zur Aminogruppe reduzieren. So mit sind nach der Bislactimether-Methode auch optisch aktive α,γ-Diaminoäuren (NH₂ statt NO₂ beim Typ **7**) zugänglich, die als Analoga von GABA als potentielle Enzymhemmer interessieren^[7].

Arbeitsvorschrift

Verbindungen **5**: Der Bislactimether **1** [4, 8] wurde zu **2** lithiert [8] (1.1 Äquivalente Butyllithium, -78°C, 10 min, 8 mL THF pro mmol **1**). – Versuche mit **2**: Zur Lösung von **2** fügte man bei -70°C die Lösung von 4

in THF (10 mL pro mmol **4**). Nach 12 h Rühren gab man 1.1 Äquivalente Essigsäure zu, ließ auf Raumtemperatur kommen, fügte Wasser zu (30 mL pro mmol **4**) und extrahierte **5** (mehrmales) mit Ether. Nach Trocknen über $MgSO_4$ und Verdampfen des Ethers im Vakuum wurde **5** durch Kugelrohrdestillation isoliert (Tabelle 1). Versuche mit 3: 0.42 g (3.0 mmol) **1** wurden zu **2** lithiert. Zu **2** fügte man bei $-70^\circ C$ die Lösung von 3.15 mmol $CuCl_2 \cdot [N(C_2H_5)_2]_2$ in ca. 3.5 mL Hexan. Nach 45 min preßte man (mit Argon) die Lösung von **3** zur Lösung von 3.0 mmol **4** in 30 mL THF. Man ließ 12 h röhren, gab 3.2 mmol Essigsäure zu und arbeitete wie oben beschrieben auf [10].

Verbindungen **7**: Die Lösung von 3.0 mmol **5** in 2 mL THF versetzte man mit 60 mL 0.1 N HCl und rührte die Suspension bei Raumtemperatur bis zur Lösung (ca. 24–80 h). Man sättigte mit Kochsalz, gab 20 mL Ether zu und dann (unter Rühren) konz. Ammoniak bis pH 9. Die Phasen wurden getrennt; die Wasserphase wurde noch viermal mit je 20 mL Ether extrahiert. Nach Trocknen der Etherextrakte über $MgSO_4$ wurde das Solvens im Vakuum entfernt. Methyl-L-valinat **6** verdampfte man bei $30^\circ C/0.01$ Torr (im Kugelrohrapparat) und isolierte dann **7** durch Kugelrohrdestillation (0.01 Torr); **7c** wurde durch Niederdruckchromatographie gereinigt (Kieselgel, Ether, $R_F = 0.16$). Die (rohen) Verbindungen **7** waren isomerenrein [^{13}C -NMR, Kapillar-GC und -GC/MS; 1H -NMR mit $Eu(hfCl)_3$] [10].

Eingegangen am 16. Januar 1987 [Z 2048]

- [1] Beispiele für die diastereoselektive Umsetzung von Lithiumenolaten mit Nitroolefinen sowie für die Hydrierung und die Nef-Reaktion von Nitroverbindungen siehe G. Calderari, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 68 (1985) 1592, zit. Lit.
- [2] Synthese und Abwandlung von Methyl-2-amino-4-nitrobutanoat (einzige bisher beschriebene Verbindung vom Typ **7**) siehe Z. Prochazka, J. Smolikova, P. Malon, K. Jost, *Collect. Czech. Chem. Comm.* 46 (1981) 2935.
- [3] Zur Nef-Reaktion vgl. W. E. Noland, *Chem. Rev.* 55 (1955) 137.
- [4] Merck-Schuchardt, Frankfurter Straße 250, D-6100 Darmstadt, MS Info 85-14.
- [5] Organolithiumverbindungen sind in der Regel reaktiver, aber weniger selektiv als Organotitanverbindungen. Vgl. M. T. Reetz: *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1986.
- [6] Carlo-Erba-Fractovap 2300, Chrompack-WCOT-CP-SIL-5CB-Kolonne, 50 m, 0.22 mm Durchmesser, Wasserstoff.
- [7] Siehe dazu [1].
- [8] U. Schölkopf, U. Groth, C. Deng, *Angew. Chem.* 93 (1981) 793; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 798.
- [9] M. T. Reetz, R. Urz, T. Schuster, *Synthesis* 1983, 540.
- [10] Von allen Verbindungen **5** und **7** wurden zufriedenstellende Elementaranalysen erhalten.
- [11] **5c**: Raumgruppe $P2_1,2_1,2_1$, $a = 732.6(1)$, $b = 964.5(1)$, $c = 2712.5(2)$ pm, $V = 1.917 \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\mu = 0.08 \text{ mm}^{-1}$ (Mo $K\alpha$); Kristalldimensionen $0.5 \times 0.4 \times 0.3 \text{ mm}^3$, 4538 gemessene Intensitäten, $2\theta_{\max} = 50^\circ$, 2367 symmetrieeunabhängige Reflexe mit $|F| > 3\sigma_F$ zur Strukturlösung (direkte Methoden) und -verfeinerung verwendet; C-, N- und O-Atome anisotrop verfeinert, H-Atome durch Differenzelektronendichte-Bestimmung lokalisiert und mit einem „riding“-Modell verfeinert, $R = 0.073$ ($R_w = 0.062$, $w^{-1} = \sigma_F^2 + 0.0005 \cdot F^2$). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52299, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

Die Pagodan-Route zu Dodecahedranen – thermische, reduktive und oxidative Pagodan-Umwandlungen**

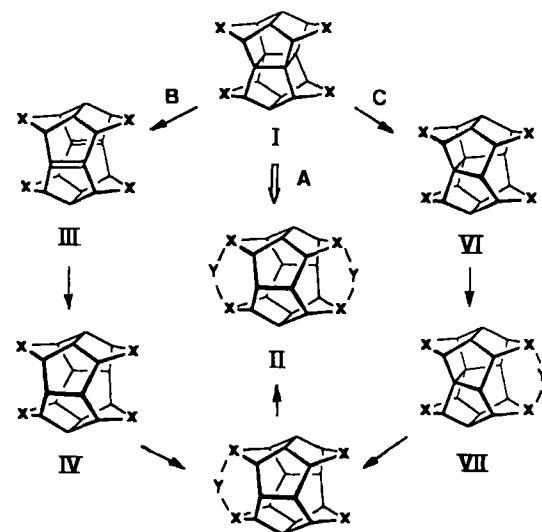
Von Wolf-Dieter Fessner, Bulusu A. R. C. Murty und Horst Prinzbach*

„Pagodane“ sind Verbindungen des Strukturtyps **I**, die wir primär als Vorstufen für Dodecahedrane **II** synthetisieren^[1], wobei durch Variation der X, Y-Brücken diverse

[*] Prof. Dr. H. Prinzbach, Dr. W.-D. Fessner, Dr. Bulusu A. R. C. Murty
Chemisches Laboratorium der Universität,
Institut für Organische Chemie und Biochemie
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

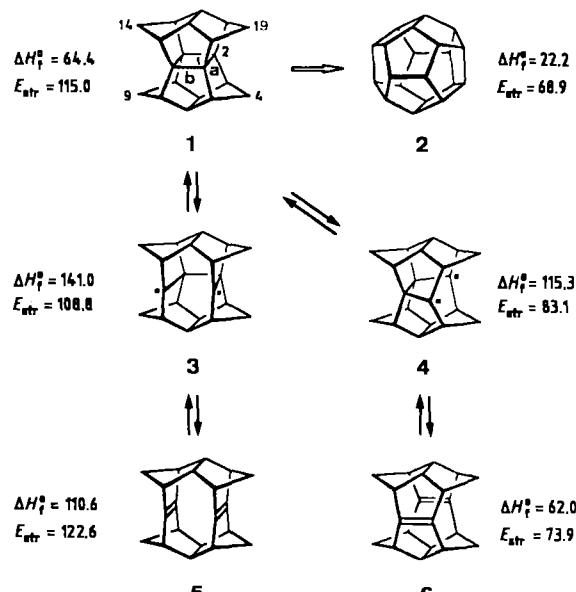
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert. B. A. R. C. M. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Stipendium. Dr. H.-D. Beckhaus danken wir für die Überlassung des für Radikale parametrisierten MM2-Kraftfeldprogramms.

Substitutionsmuster und/oder Skelettmodifizierungen in **II** und unterschiedliche methodische Ausführungen der Umwandlung **I** → **II** ermöglichen werden sollen^[2]. Die dabei erforderliche Spaltung von zwei Cyclobutanbindungen und die Verknüpfung gegenüberliegender X-Positionen wurden je nach Art von X katalytisch (Weg A) und gezielt über die mehrstufigen Reaktionsfolgen **I** → **III** → **IV** → **V** → **II** (Weg B) oder **I** → **VI** → **VII** → **V** → **II** (Weg C) angegangen (Schema 1)^[3,4].



Schema 1.

Die Prototypen der beiden Reihen **I** und **II**, [1.1.1.1]Pagodan **1** (**I**, $X = CH_2$)^[1] und Dodecahedran **2** (**II**, $X - Y - X = CH - CH$)^[5], sind $C_{20}H_{20}$ -Isomere, und sie haben hochsymmetrische (D_{2h} bzw. I_h) undecacyclische Gerüste mit jeweils zwölf Cyclopentaneinheiten. Die Umwandlung **1** → **2** ist nach MM2-Rechnungen^[6] mit einem erheblichen Energiegewinn verbunden (Bildungsenthalpieunterschied: $\Delta H_f^\circ = -42.2 \text{ kcal/mol}$; Spannungsenergieunterschied: $\Delta E_{\text{str}} = -46.1 \text{ kcal/mol}$)^[7]. Von zentralem Interesse waren die Chancen einer gezielten Öffnung des Vierrings in **1**, speziell einer $2\sigma \rightarrow 2\pi$ -Spaltung unter Bildung des Bissecododecahedradien **6**^[4] (Schema 2). Nach



Schema 2. ΔH_f° und E_{str} in kcal/mol.