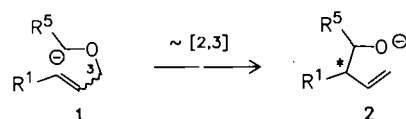


- [9] W. B. Scott, R. E. Pincock, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2040; P. G. Gassman, G. S. Proehl, *ibid.* 102 (1980) 6882; K. B. Wiberg, F. H. Walker, W. E. Pratt, J. Michl, *ibid.* 105 (1983) 3638.
- [10] Ich danke Dr. W. Marx, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, für eine CAS-online-Suche.
- [11] Die erste effiziente Synthese eines [1.1.]Propellans findet sich in: K. Semmler, G. Szeimies, J. Belzner, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6410.
- [12] Spinnerfrequenz 3.516 kHz; Kreuzpolarisationszeit 3 ms; in KBr; Raumtemp.; Standard: TMS extern.
- [13] Die Intensität des fünf C-Atome repräsentierenden Phenylsignals bei $\delta = 128$ beträgt nur 5% von derjenigen des C-2/C-6-Signals.
- [14] **2a**, $\alpha \approx 11$: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , 50°C): $\delta = 0.84$ (s; CH_3), 1.15 (s; H(terminal(t)-8)), 1.27 (H-8), 1.35 (s; H(t)-8), 1.43 (H-4), 1.59 (H-3(5), H(t)-3(5)), 2.16 (H-2(6)), 2.29 (schlecht aufgelöstes t; H(t)-2(6)); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 50°C): $\delta = 17.92$ (t; C-4), 22.56 (t; C-3, C-5), 27.76 (q; CH_3), 41.12 (s; C-1, C-7), 47.30 (t; C-8), 57.75 (d; C-2, C-6).
- [15] Zum Vergleich liegt die Löslichkeit von Quinquiphenyl, das gleichfalls eine steife Struktur hat, bereits unter 0.1 g/L: W. Kern, M. Seibel, H. O. Wirth, *Makromol. Chem.* 29 (1959) 165.
- [16] Wir vermuten, daß ein Teil des Initiators gemischte Aggregate mit den lithiierten Spezies **3** bildet. Außerdem dürfte der Initiator geringe Mengen des Hydrolyseproduktes Lithiumhydroxid enthalten. Beide Effekte führen zu einer Unterschätzung des wahren P_n von **2**.
- [17] Besonders indikativ sind die H-8-Signale: für beide Termini kleine, scharfe Singulets bei $\delta = 1.15$ bzw. 1.35.

Asymmetrische Induktion bei der [2,3]-Wittig-Umlagerung durch chirale Substituenten im Allylteil**

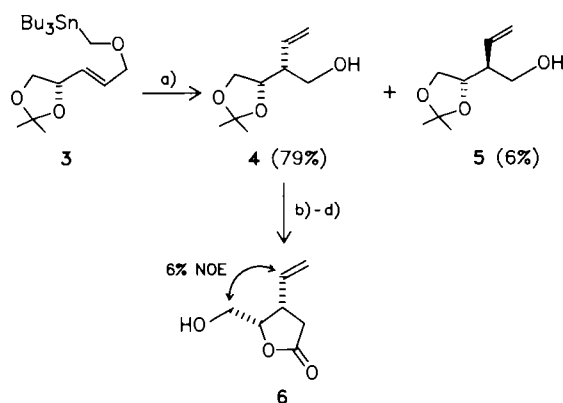
Von Reinhard Brückner* und Henning Pripke

Im Hinblick auf die Entwicklung von Methoden zur stereoselektiven C-C-Verknüpfung findet die Wittig-Umlagerung von Allyloxy-carbanionen (**1** \rightarrow **2**) seit wenigen Jahren erneut Beachtung^[1]. Die relative Konfiguration der neu entstehenden stereogenen Zentren („Stereozentren“) wird durch die Konfiguration der Doppelbindung im Allylether **1** und durch den Rest R^5 beeinflusst; die absolute Konfiguration der neu entstehenden Stereozentren wurde bisher durch ein Stereozentrum an C-3 des Edukts oder durch einen chiralen Rest R^5 gesteuert^[1,2]. Wir beschreiben nun zwei Beispiele hoher asymmetrischer Induktion durch ein Stereozentrum im Rest R^1 .



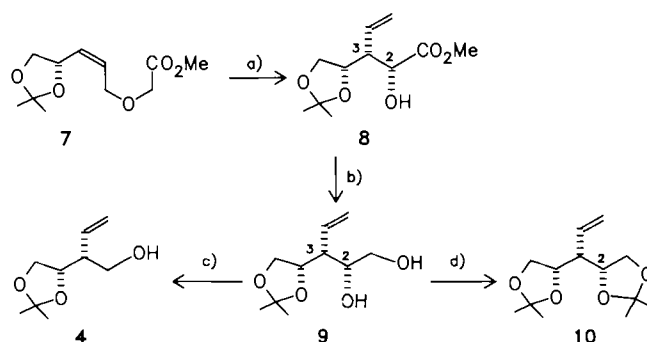
Im ersten Beispiel wurde der Allylether **3** mit *trans*-konfigurierter Doppelbindung lithiiert und umgelagert (Schema 1)^[3]. Das neue Stereozentrum wurde unter dem Einfluß des chiralen Dioxolanringes mit einer Diastereoselektivität von 86% gebildet. Die Konfiguration dieses Stereozentrums im Hauptprodukt **4**^[4] wurde nach Umwandlung in das Lacton **6** $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. Bei Einstrahlen in die CH_2OH -Resonanz von **6** fanden wir einen Kern-Overhauser-Effekt (NOE) von 6% für das $\text{CH}_2=\text{CH}$ -Signal, was für eine *cis*-Anordnung von Vinyl- und Hydroxymethylgruppe spricht. Im isomeren *trans*-Lacton trat kein entsprechender NOE auf^[5].

Das andere Beispiel für die neuartige asymmetrische Induktion fanden wir bei dem Allylether **7**^[6] mit *cis*-konfigu-



Schema 1. a) 0.2 M in THF; + 2 Äquiv. 1.5 M $n\text{BuLi}$ in Hexan, -78°C , 1 h. b) $n\text{Bu}_3\text{P}$, Ph_2S_2 , CH_2Cl_2 , Raumtemp., 4 h; 84%. c) LiNaphth/THF, dann ClCO_2Me , jeweils -78°C , 30 min; 29%. d) Lit. [5]; 49%.

rierter Doppelbindung: Die Wittig-Umlagerung des Lithium-Enolats von **7** ergab in 40% Ausbeute nur *einen* Homomallylalkohol, **8**^[7], neben <2% der anderen drei möglichen Stereoisomere (Schema 2). Die Konfiguration der Stereozentren von **8** wurde nach Umwandlung in das Diol **9** ermittelt. Glykolspaltung und Reduktion führen zu dem oben beschriebenen Alkohol **4**, d. h. C-3 muß in **9** und **8** (*S*)-konfiguriert sein. Die Konfiguration an C-2 von **8** ergab sich nach Überführung des Diols **9** in das Bisacetonid **10**; dieses ist optisch inaktiv und zeigt sowohl im ^1H - als auch im ^{13}C -NMR-Spektrum nur *einen* Signalsatz für *zwei* Dioxolanringe. **10** enthält also eine Spiegelebene, was die (*R*)-Konfiguration von C-2 in **8** beweist.



Schema 2. a) 0.2 M in THF zu 1.25 Äquiv. 0.2 M Lithiumdiisopropylamid, -78°C , 30 min; dann 5.5 Äquiv. Tetramethylethylen-diamin, -40°C , 3 h; 40%. b) $\text{LiAlH}_4/\text{THF}$; 92%. c) 1. $\text{NaIO}_4/\text{wäBr}$. MeOH , 2. $\text{NaBH}_4/\text{EtOH}$; 58%. d) $\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$, Aceton, *p*-TsOH; 76%.

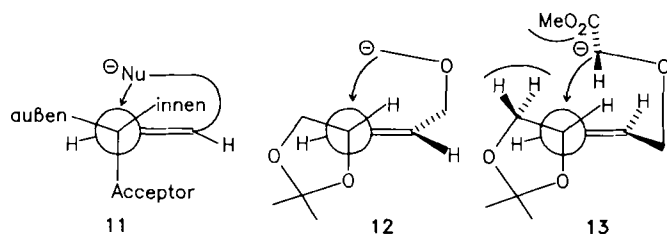
Bei den Wittig-Umlagerungen **3** \rightarrow **4** und **7** \rightarrow **8** beobachteten wir mithin die gleiche 1,2-asymmetrische Induktion: Die Vinylgruppe des bevorzugten Umlagerungsprodukts steht *syn* zu der C—O-Bindung am ursprünglich vorhandenen Stereozentrum. Dieser Befund ist verständlich, wenn man im Grenzoritalbild den Reaktionspfad mit dem energetisch niedrigsten Übergangszustand aufspürt. Dazu betrachtet man die Wittig-Umlagerung als $\text{S}_{\text{N}}2'$ -Reaktion an einem Allylether. Die entscheidende Orbitalwechselwirkung besteht zwischen dem $\text{HOMO}_{\text{Anion-Teil}}$ und dem $\text{LU}_{\text{MO-Allylether-Teil}}$, wobei letzteres mit dem $\pi_{\text{C-C}}^*$ -Orbital gleichgesetzt werden kann. Die Energie des $\pi_{\text{C-C}}^*$ -Orbitals wird durch benachbarte *parallel* angeordnete σ^* -Orbitale gesenkt^[8], wie sie im Dioxolanring von **3** und **7** vorhanden sind. Je energieärmer das $\pi_{\text{C-C}}^*$ -Orbital dadurch wird, de-

[*] Dr. R. Brückner, H. Pripke
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Br 881/2-1) gefördert. R. B. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium.

sto besser ist die HOMO/LUMO-Wechselwirkung im Übergangszustand und desto rascher die [2,3]-sigmatrope Umlagerung. Da ein σ^*_{C-O} -Orbital energetisch niedriger ist als ein σ^*_{C-C} -Orbital, senkt jenes die π^*_{C-C} -Energie wirksamer als dieses. Im bevorzugten Übergangszustand **11** der Wittig-Umlagerung steht die C–O-Bindung des Allylsubstituenten senkrecht zur Doppelbindungsebene; der größere verbleibende Allylsubstituent befindet sich aus sterischen Gründen „außen“.

Wir schlagen deshalb **12** und **13** als Übergangszustände der Wittig-Umlagerungen **3** → **4** bzw. **7** → **8** vor. Darin weisen der sperrige Heterocyclen nach „außen“ und das H-Atom nach „innen“^[9].



Cha et al. untersuchten die den hier beschriebenen Wittig-Umlagerungen verwandten Claisen-Ireland-Umlagerungen, fanden jedoch geringere asymmetrische Induktionen durch das chirale Dioxolan^[10]. Die Ursache hierfür könnte sein, daß bei der Umlagerung des neutralen Ketenacetals im Übergangszustand weniger Ladung durch das σ^*_{C-O} -Orbital stabilisiert werden muß als bei der Umlagerung der Carbanionen.

Mit den Reaktionen **3** → **4** und **7** → **8** fanden wir eine neuartige Stereokontrolle bei der Wittig-Umlagerung, die sich mit einem dem Felkin-Anh-Modell analogen Übergangszustand **11** verstehen läßt. **4** und **8** interessieren als Edukte für die Synthese von Amphotericin B.

Eingegangen am 15. Juli,
endgültige Fassung am 26. November 1987 [Z 2357]

- [1] Übersicht: T. Nakai, K. Mikami, *Chem. Rev.* **86** (1986) 885.
[2] a) M. Uchikawa, T. Hanamoto, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *Tetrahedron Lett.* **27** (1986) 4577; b) M. Uchikawa, T. Katsuki, M. Yamaguchi, *ibid.* **27** (1986) 4581.
[3] Methode: W. C. Still, A. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 1927. Der Stannylether **3** ($[\alpha]_D^{20}$ ($c = 1.63$, $CHCl_3$) + 11.2) wurde in 60% Ausbeute aus (4*S*)-*trans*-3-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)prop-2-en-1-ol ($[\alpha]_D^{20}$ ($c = 6.37$, CH_2Cl_2) + 23.7; Lit. [5]: $[\alpha]_D$ ($c = 0.21$, $CHCl_3$) + 26.7; N. Minami, S. S. Ko, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1109; $[\alpha]_D$ ($c = 3.63$, $CHCl_3$) + 33.9) durch Behandlung mit KH/Bu_3SnCH_2 hergestellt.
[4] **4**: $[\alpha]_D^{20}$ ($c = 1.26$, $CHCl_3$) + 13.9. 300MHz- 1H -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 1.30$ und 1.36 (2s; 2'- $(CH_3)_2$), 1.89 (dd, $J = 7.0$, $J = 5.0$; OH), 2.39 (mc; 2-H), 3.59–3.70 (m; 1-H₂ und 5'-H¹), 3.97 (dd, $J_{gem} = 8.2$, $J_{5-H^1:4'} = 6.4$; 5'-H¹), 4.22 (ddd, $J_{4'-H^1:4'} = J_{4'-H^1:5'} = 6.9$, $J_{4'-H^1:3'} = 4.6$; 4'-H), 5.15 (ddd, $J_{trans} = 17.3$, $J_{gem} = 1.7$, $J_{2'} = 0.8$; Z-4-H), 5.22 (dd, $J_{cis} = 10.4$, $J_{gem} = 1.7$; E-4-H), 5.75 (ddd, $J_{trans} = 17.3$, $J_{cis} = 10.4$, $J_{3'} = 8.7$; 3-H).
[5] Das *cis*-Lacton **6** und sein *trans*-Isomer wurden beschrieben: T. Suzuki, E. Sato, S. Kamada, H. Tada, K. Unno, T. Kametani, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1986**, 387; T. Kametani, T. Suzuki, M. Nishimura, E. Sato, K. Unno, *Heterocycles* **19** (1982) 205. Den Konfigurationsbeweis der Autoren halten wir nicht für zwingend.
[6] Der Ester **7** ($[\alpha]_D^{20}$ ($c = 4.02$, CH_2Cl_2) + 1.2) wurde in 89% Ausbeute aus (4*S*)-*cis*-3-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)prop-2-en-1-ol ($[\alpha]_D^{20}$ ($c = 2.42$, CH_2Cl_2) + 13.5; Lit. [5]: $[\alpha]_D$ ($c = 0.34$, $CHCl_3$) + 17.1; N. Minami, S. S. Ko, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1109; $[\alpha]_D$ ($c = 4.52$, $CHCl_3$) + 14.0) durch die Sequenz 1. Dimethyl-Na; $ClCH_2CO_2Na$, 2. CH_2N_2 gewonnen.
[7] **8**: $[\alpha]_D^{20}$ ($c = 5.36$, CH_2Cl_2) – 25.7. 300MHz- 1H -NMR ($CHCl_3$): $\delta = 1.37$ und 1.42 (2s; 2'- $(CH_3)_2$), 2.65 (ddd, $J_{1,4} = 9.4$, $J' = 6.2$, $J'' = 2.6$; 3-H), 3.12 (d, $J = 4.6$; OH), 3.78 (s; OCH₃), 3.85 (dd, $J_{gem} = 8.1$, $J_{5-H^1:4'} = 7.1$; 5'-H¹), 4.10 (dd, $J_{gem} = 8.2$, $J_{5-H^1:4'} = 6.2$; 5'-H¹), 4.33–4.39 (m; 2-H, 4'-H), 5.15 (ddd, $J_{trans} = 17.2$, $J_{gem} = 1.7$, $J_{5-H^1:3'} = 0.7$; Z-5-H), 5.25 (dd, $J_{cis} = 10.4$, $J_{gem} = 1.8$; E-5-H), 5.87 (ddd, $J_{trans} = 17.2$, $J_{cis} = 10.3$, $J_{4,3} = 9.5$; 4-H).

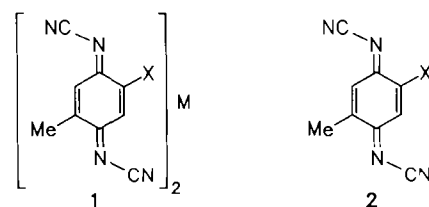
- [8] K. N. Houk, M. N. Paddon-Row, N. G. Rondan, Y.-D. Wu, F. K. Brown, D. C. Spellmeyer, J. T. Metz, Y. Li, R. L. Loncharich, *Science* **231** (1986) 1108.
[9] Die Konfiguration an C-2 von **8** resultiert dadurch, daß die Esterfunktion dem Dioxolanring im Übergangszustand **13** ausweicht und ausschließlich die gezeigte *exo*-Stellung (vgl. aber [1]) einnimmt. – Ersetzt man in **13** den Dioxolanring durch die kleinere Methylgruppe, wodurch man den Übergangszustand der Wittig-Umlagerung des (*cis*-Crotyloxy)essigester-Anions erhält, so wird die Esterfunktion nicht vollständig in die *exo*-Position gedrängt; demgemäß zeigt der dort resultierende Hydroxyester im Gegensatz zu **8** nur eine 2:1-Präferenz für die *syn*-Anordnung von Hydroxygruppe und Vinylrest [2b].
[10] J. K. Cha, S. C. Lewis, *Tetrahedron Lett.* **25** (1984) 5263.

Das Kupfersalz von 2-Iod-5-methyl-*N,N'*-dicyanchinondiimin – ein Radikalanionensalz mit metallischer Leitfähigkeit bis zu tiefsten Temperaturen**

Von Peter Erk, Siegfried Hünig*, Jost Ulrich von Schütz,
Hans-Peter Werner und Hans Christoph Wolf
Professor Helmut Dörfel zum 60. Geburtstag gewidmet

„Organische Metalle“, deren elektrische Leitfähigkeit bis zu tiefsten Temperaturen kontinuierlich ansteigt, finden besonderes Interesse, da dann spezielle Eigenschaften, z. B. Supraleitung, zu erwarten sind. Supraleitung wurde bisher an mehreren Salzen mit organischen Radikalkationen gefunden^[1]. Als erste Verbindung mit organischem Radikalanion, deren Einkristalleitfähigkeit bis 0.45 K auf ca. 500 000 S cm⁻¹ ansteigt, haben wir kürzlich das Salz **1a** beschrieben^[2]. Es leitet sich von der neuen Acceptor-Klasse der *N,N'*-Dicyanchinondiimine (DCNQI) ab^[3], deren 2,5-disubstituierte Derivate bevorzugt Radikalanionensalze bilden, die dichtgepackt in getrennten Stapeln der Stöchiometrie (DCNQI)₂M kristallisieren^[4].

Wir haben nun geprüft, ob diese speziellen Eigenschaften auch bei anderen 2,5-disubstituierten DCNQI-Salzen auftreten.



1a, X = Me, M = Cu

1b, X = I, M = Cu

1c, X = Cl, M = Cu

2a, X = Me

2b, X = I

1. Radikalanionen-Salze vom Typ **1**^[5] mit X = Me, Cl, Br und M = Cu^[6] (außer **1a**), Ag und Alkalimetallen^[7] zeigen zwischen 300 und 100 K praktisch konstante Leitfähigkeit von $\sigma = 700$ –1000 S cm⁻¹ (Cu-Salze) und $\sigma = 100$ –300 S cm⁻¹ (Ag- und Alkalimetallsalze). Unterhalb eines Phasenübergangs (Peierls-Verzerrung) gehen diese Salze in einen halbleitenden Zustand über. Neben ihrer hohen elektrischen Leitfähigkeit weisen sie alle sehr ähnliche ma-

* Prof. Dr. S. Hünig, Dipl.-Chem. P. Erk
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg
Dr. J. U. von Schütz, Dipl.-Phys. H.-P. Werner,
H. C. Wolf (physikalische Messungen)
Physikalisches Institut der Universität (Teil 3)
Pfaffenwaldring 57, D-7000 Stuttgart 80

** Diese Arbeit wurde von der Stiftung Volkswagenwerk, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG, Ludwigshafen, gefördert.