

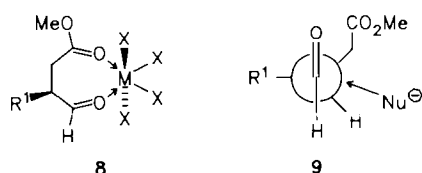
Dies spricht wiederum für eine chelatkontrollierte Reaktion an der Formylgruppe. Besser ist die Stereoselektivität mit $MeTi(OiPr)_3$ sowie vor allem mit Me_2CuLi . Bei diesen Reagentien ist eine Addition ohne vorherige Komplexierung wahrscheinlicher^[9]. Auch der Transfer einer Butylgruppe gelingt mit dem entsprechenden Cuprat am besten. Jetzt findet man ausgehend von **1a-c** praktisch nur noch die *trans*-substituierten Lactone **6a-c**!

Tabelle 2. Reaktionen der Aldehyde **1** mit weiteren Organometallreagentien R^2M .

1	R^2M	Ausb. [%]	4 : 5 [a, b] bzw. 6 : 7
a	$MeTiCl_3$	59	68 : 32
a	$MeTi(OiPr)_3$	60 [c]	79 : 21
a	Me_2CuLi	34	95 : 5
b	$MeTiCl_3$	74	92 : 8
c	$MeTiCl_3$	79	93 : 7
c	Me_2CuLi	53	97 : 3
a	$nBuMgBr$	39	60 : 40
a	$nBu_2Cu(CN)Li_2$	47	75 : 25
a	nBu_2CuLi	50	> 95 : 5
b	nBu_2CuLi	82	> 95 : 5
c	nBu_2CuLi	65	> 97 : 3

[a], [b] Siehe Tabelle 1. [c] Stärker verunreinigt.

Die Stereoselektivität der Additionen an die Aldehyde **1** ließe sich nach dem Felkin-Anh-Modell^[10] mit der Reaktivkonformation **9** deuten, vorausgesetzt, daß für die Größe der Substituenten $R^1 > CH_2CO_2Me > H$ gilt^[11]. Vielleicht wird jedoch **9** auch bei den weniger Lewis-sauren Reagentien durch Chelatierung (vgl. **8**) fixiert.



Trans-substituierte γ -Lactone sind als Zwischenprodukte für die Synthese von Bedeutung und kommen auch als Naturstoffe vor (z. B. Whisky-Lacton **6a**^[12]). Da die Aldehyde **1** zum Teil in optisch aktiver Form zugänglich sind^[13], können nach dem vorgestellten Konzept auch nichtracemische *trans*-substituierte γ -Lactone hergestellt werden.

Eingegangen am 31. Juli,
veränderte Fassung am 19. Oktober 1987 [Z 2383]

[1] Übersicht: M. T. Reetz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 556; *Organotin Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Berlin 1986.

[2] a) G. Maier, M. Schneider, T. Sayrac, *Chem. Ber.* 111 (1978) 3412; b) T. Fukuyama, B. Vranesic, D. P. Negri, Y. Kishi, *Tetrahedron Lett.* 1978, 2741; c) M. T. Reetz, R. Steinbach, J. Westermann, R. Urz, B. Wenderoth, R. Peter, *Angew. Chem.* 94 (1982) 133; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 135; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 257; d) M. T. Reetz, K. Kessler, S. Schmidtberger, B. Wenderoth, R. Steinbach, *ibid.* 95 (1983) 1007 bzw. 22 (1983) 989 bzw. 1983, 1511; e) G. Maier, C. Roth, R. K. Schmitt, *Chem. Ber.* 118 (1985) 704; f) I. Fleming, H. Kühne, K. Takai, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1986, 725; g) R. Bloch, L. Gilbert, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 423; h) R. Frenette, M. Kakushima, R. Zamboni, R. N. Young, T. R. Verhoeven, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 304.

- [3] **1a-c** wurden in Analogie zu publizierten Beispielen synthetisiert: E. Kunkel, T. Reichelt, H.-U. Reißig, *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 512, 802. Die empfindlichen Aldehyde sollten erst kurz vor ihrer Verwendung hergestellt werden.
- [4] Neuere Synthesen von *trans*-substituierten γ -Lactonen: a) D. Hoppe, A. Brönneke, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1687; b) H. Frauenrath, T. Phillips, *Liebigs Ann. Chem.* 1985, 1951; c) J.-M. Fang, B.-C. Hong, L.-F. Liao, *J. Org. Chem.* 52 (1987) 855.
- [5] A. Hosomi, H. Sakurai, *Tetrahedron Lett.* 1976, 1295.
- [6] Die kleine, aber signifikante Änderung der Diastereoselektivität beim Wechsel von einem Äquivalent zu zwei Äquivalenten $BF_3 \cdot OEt_2$ spricht für eine zweifach komplexierte Spezies: vgl. M. T. Reetz, K. Kessler, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1984, 1079.
- [7] a) Fünfring- und Sechsring-Chelate sind inzwischen spektroskopisch eindeutig nachgewiesen worden: M. T. Reetz, M. Hüllmann, T. Seitz, *Angew. Chem.* 99 (1987) 478; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 477, zit. Lit.; G. E. Keck, S. Castellino, M. R. Wiley, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 5478; S. V. Frye, E. L. Eliel, R. Cloux, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 1862; b) Kristallstrukturanalyse eines Siebenring-Chelats: T. Poll, J. O. Metter, G. Helmchen, *Angew. Chem.* 97 (1985) 117; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 116; ein Siebenring-Chelat analog zu **8** wird postuliert in [2h] sowie bei einer 1,4-Addition an ein Enon [D. Mobilio, B. De Lange, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 1483].
- [8] ¹H-NMR ($CDCl_3$) von **1a**: δ = 9.70 (s, 1H; 4-H), 3.69 (s, 3H; CO_2Me), ABM-Teil eines ABMX₃-Systems (2.38, 2.74, 2.86, 3H, 3-H, 2-H), 1.20 (d, 3H, 3-Me); ¹H-NMR ($CDCl_3$) von **1a** + $BF_3 \cdot OEt_2$: δ = 9.70 (breites s, 1H; 4-H), 3.75 (s, 3H; CO_2Me), 3.1–2.2 (m, 3H; 3-H, 2-H), 1.40 (d, 3H; 3-Me) + Signale für OEt_2 ; ¹H-NMR (CD_2Cl_2) von **1a** + $TiCl_4$: δ = 9.32 (s, 1H; 4-H), 4.14 (s, 3H; CO_2Me) 3.7–3.5, 3.4–3.0 (2m, 1H und 2H; 3-H, 2-H), 1.48 (d, 3H; 3-Me). ¹³C-NMR ($CDCl_3$) von **1a**: δ = 202.6 (d; C=O), 172.1 (s; C-1), 51.5 (q; OMe), 42.5 (d; C-3), 34.6 (t; C-2), 13.3 (q; 3-Me); ¹³C-NMR (CD_2Cl_2) von **1a** + $TiCl_4$: δ = 215.0 (d; C=O), 180.9 (s; C-1), 58.4 (q; OMe), 43.3 (d; C-3), 35.9 (t; C-2), 14.1 (q; 3-Me). IR ($CDCl_3$) von **1a** + $TiCl_4$: $\nu(CO)$ = 1658 cm^{-1} .
- [9] Zur (vermutlich) chelatgesteuerten Addition von Cupraten an chirale Aldehyde siehe W. Clark Still, J. A. Schneider, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1035; siehe auch Y. Yamamoto, K. Maruyama, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6411.
- [10] a) M. Cherest, H. Felkin, N. Prudent, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2199; N. T. Anh, *Top. Curr. Chem.* 88 (1980) 145; b) neuere theoretische Arbeit, die das Felkin-Anh-Modell stützt: Y.-D. Wu, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 908; c) neuere experimentelle Arbeit: E. P. Lodge, C. H. Heathcock, *ibid.* 109 (1987) 3353.
- [11] Da $R^1 = Me$ sterisch weniger anspruchsvoll sein sollte als die CH_2CO_2Me -Gruppe, übt letztere möglicherweise auch einen dominierenden elektronischen Effekt aus.
- [12] Zur Synthese von **6a** siehe [4] sowie C. Günther, A. Mosandl, *Liebigs Ann. Chem.* 1986, 2112, zit. Lit.
- [13] a) **1a** ist mit 93% ee zugänglich, wenn ein optisch aktives Hilfsreagens in äquimolarer Menge verwendet wird: A. Bernardi, S. Cardani, G. Poli, C. Scolastico, *J. Org. Chem.* 51 (1986) 5041; b) durch asymmetrische Katalyse sind **1a-c** mit bisher maximal 50% ee synthetisiert worden: T. Kunz, H.-U. Reißig, unveröffentlicht.

Synthese und Struktur eines Azastibacubans**

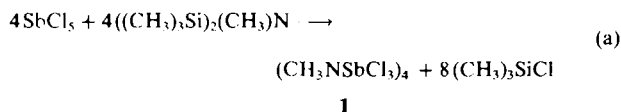
Von Walter Neubert, Hans Pritzkow und Hans P. Latscha*

Verbindungen zwischen Antimon(v) und Stickstoff bilden sich nur, wenn die Basizität der Stickstoffatome durch elektronenziehende Gruppen oder durch mesomere Effekte herabgesetzt ist. Zusätzlich muß der stickstoffhaltige Reaktionspartner gegen Oxidation relativ unempfindlich sein^[1–3]. Amine z. B. geben mit Antimonpentachlorid unter anderem gemischtvalente Verbindungen^[4]; einheitliche Produkte sind nur zu erhalten, wenn trimethylsilylsubstituierte Amine verwendet werden.

[*] Prof. Dr. H. P. Latscha, Dipl.-Chem. W. Neubert, Dr. H. P. Pritzkow
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert

Wir setzten nun Antimonpentachlorid mit Methylbis(trimethylsilyl)amin um [Gl. (a)] und erhielten in guter Aus-



beute blaßgelbe Kristalle von 1. Es handelt sich hier um die erste Verbindung, deren cubanartige Struktur ausschließlich aus Stickstoff- und Antimonatomen aufgebaut ist (Abb. 1)^[1]. Das Molekül weist eine vierzählige Drehinversionsachse auf; die Sb-N-Abstände sind denen in Sb_2N_2 -Vierringen vergleichbar^[2,6].

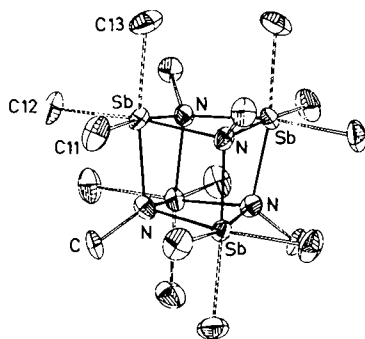


Abb. 1. Struktur von 1 im Kristall. Wichtige Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Sb-Cl 2.320-2.337(3), Sb-N 2.151-2.189(10), N-C 1.504(13); Sb-N-Sb 99.6-100.8(4), N-Sb-N 78.2-79.1(3).

Experimentelles

Man löst äquimolare Mengen SbCl_5 und $((\text{CH}_3)_3\text{Si})_2(\text{CH}_3)\text{N}$ in CH_2Cl_2 . Beide Lösungen sollten möglichst verdünnt sein. Die SbCl_5 -Lösung tropft man bei Raumtemperatur unter Rühren langsam zu der Silylaminlösung. Nach dem Zutropfen wird das Reaktionsgemisch noch etwa 1 h unter Rückfluß erhitzt. Anschließend wird das Lösungsmittel zusammen mit Trimethylchlorosilan abdestilliert. Der Rückstand wird mit CH_2Cl_2 extrahiert. Beim Einengen der Lösung werden gelbe Kristalle von 1 erhalten. Sie lösen sich in aromatischen und chlorierten Kohlenwasserstoffen. Gereinigt wird 1 durch Chromatographie an Kieselgel (Laufmittel: Cyclohexan/Dichlormethan 3/1), $\text{Fp} = 180^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute: ca. 55%. - IR-Spektrum (KBr-Preßling): $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] = 3500-3400 (w, KBr), 3250 (w, NH), 2930 (w, $\nu(\text{CH})$), 2860 (w, $\nu(\text{CH})$), 1440 (s, $\delta(\text{CH})$), 1410 (m, $\delta(\text{CH})$), 970 (s, $\nu(\text{N}-\text{CH})$), 780 (m), 635 (w), 530 (s, $\nu_{\text{as}}(\text{SbN})$), 395 (m, $\nu(\text{SbCl}_2)$), 330 (m, $\nu(\text{SbCl})$), $\nu_{\text{t}}(\text{SbN}_2)$. - ^1H -NMR-Spektrum (CDCl_3 , TMS als Standard): $\delta = 3.65$. - ^{13}C -NMR-Spektrum (CDCl_3): $\delta = 35.9$. MS: m/z 984 ($M^+ - \text{HCl}$). - Korrekte Elementaranalyse (C, H, N, Cl, Sb).

Eingegangen am 6. August,
veränderte Fassung am 7. Oktober 1987 [Z 2391]

CAS-Registry-Nummern:

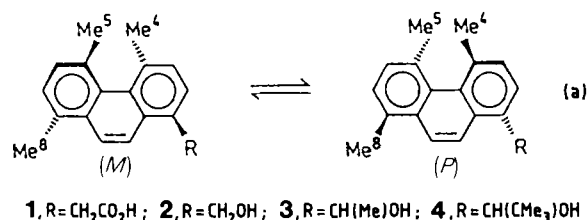
1: 112373-65-6 / SbCl_5 : 7647-18-9 / $(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{NCH}_3$.

- [1] a) B. Milewsky, W. Dietrich, H. P. Latscha, *Chem. Ztg.* 103 (1979) 401; b) U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 422 (1976) 134; c) O. Morschheuser, H. F. Latscha, *ibid.* 525 (1985) 29, siehe dort auch Zitate 1 und 2; d) N. Wiberg, K. H. Schmidt, *Chem. Ber.* 100 (1967) 741.
[2] G. Rajca, W. Schwarz, J. Weidlein, *Z. Naturforsch. B* 39 (1984) 1219.
[3] H. D. Hausen, W. Schwarz, G. Rajca, J. Weidlein, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 1223.
[4] a) G. Birke, H. P. Latscha, H. Pritzkow *Z. Naturforsch. B* 31 (1976) 1285; b) W. Dietrich, H. Eisinger, H. P. Latscha, J. Pebler, K. Schmid, *ibid.* 34 (1979) 1454; c) H. Eisinger, H. P. Latscha, *ibid.* 34 (1979) 1059.
[5] 1: Raumgruppe $P4_2/c$, $a = b = 10.044(1)$, $c = 12.472(2)$ Å, $V = 1258$ Å³, $Z = 2$; $R = 0.033$ für 595 unabhängige Reflexe (Siemens-Stoe AED, ω -Scan, $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52713, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
[6] U. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 388 (1972) 207.

Wie hoch ist die Aktivierungsbarriere für die Helix-Inversion von 1,4,5,8-tetrasubstituierten Phenanthrenen?***

Von Albrecht Mannschreck*, Erich Gmahl, Thomas Burgemeister, Fritz Kastner und Volker Sinnwell

1947 wurden die Synthese der (4,5,8-Trimethyl-1-phenanthryl)essigsäure 1 und die Anreicherung ihres (+)-Enantiomers mitgeteilt^[2]. Diese Erscheinung wurde als Isomerie des 4,5-Phenanthren-Typs bezeichnet^[2]. Sie wird durch das Gleichgewicht (a) beschrieben und muß als Ausgangspunkt der Helicenchemie^[3] betrachtet werden. Diese Isomerie gemäß (a) trug wesentlich zu unserer heutigen Kenntnis der Helizität^[4] von Molekülen bei. Die zu Beginn genannte Anreicherung eines Enantiomers wurde häufig zitiert; ihre Bedeutung läßt sich an ihrer Erwähnung in mehreren Lehrbüchern ablesen^[5].



Über die Geschwindigkeit der Racemisierung von (+)-1 werden keine Angaben gemacht, doch werden einige Drehwerte zwischen $+0.11 \pm 0.02$ und 0.00° erwähnt, die in CHCl_3 in Abhängigkeit von der Zeit gemessen wurden^[2]. Da bis heute keine anderen Daten über die Enantio-merisierung von 1,4,5,8-tetrasubstituierten Phenanthrenen bekannt sind, wurden die genannten Drehwerte von mehreren Arbeitsgruppen dazu verwendet, die Halbwertszeit $t_{0.5}$ bei Raumtemperatur und/oder ΔG^\ddagger für die Inversion abzuschätzen. Die erhaltenen Werte^[6-10] stimmen in der Größenordnung überein ($t_{0.5} \approx 4$ h, $\Delta G^\ddagger \approx 99$ kJ mol⁻¹) und ähneln denen von 4,5-Dimethyl-9,10-dihydrophenanthren (2.8 h, 98.4 kJ mol⁻¹, bei 24.8°C in Benzol)^[6,11]. Dieses Ergebnis war unerwartet^[6], weil ein anderes Phenanthrenderivat unter analogen Bedingungen eine beträchtlich *niedrigere* Aktivierungsbarriere als das vergleichbare 9,10-Dihydrophenanthren aufwies^[12]. Auch die ΔG^\ddagger -Werte von 4,5-Bis(acetoxymethyl)phenanthren (75.7 kJ mol⁻¹ bei 24.8°C)^[7] und 4,5-Dimethylphenanthren (67 kJ mol⁻¹ bei 25°C)^[10] sind beträchtlich *niedriger* als der Wert für 1 von ca. 99 kJ mol⁻¹. Verschiedentlich wurde darauf hingewiesen^[7,8,10], daß diese Unstimmigkeiten nicht geklärt sind. Die hier berichtete Bestimmung der Aktivierungsbarrieren für die Helix-Inversion ($M \rightleftharpoons P$) der Phenanthrene 1-4 soll zur Klärung beitragen.

Unsere Synthese von 1 war auf die Cyclodehydrierung als letzten Schritt ausgerichtet (Schema 1). Diese Reaktion war zur Zeit der beschriebenen^[2] zwanzigstufigen Synthese

[*] Prof. Dr. A. Mannschreck, Dipl.-Chem. E. Gmahl, Dr. T. Burgemeister, F. Kastner
Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 31, D-8400 Regensburg
Dr. V. Sinnwell
Institut für Organische Chemie und Biochemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg

[**] Helicale Phenanthrene, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken den Herren Dr. W. Fischer und Dr. H. Scherübl für nützliche Diskussionen und Fr. N. Pustel für experimentelle Zusammenarbeit. - 1. Mitteilung: [1].