

chen. Tatsächlich betrug die SHG-Aktivität von **2** ca. 50% der von Harnstoff<sup>[10]</sup>. Das hochsubstituierte aromatische System **2** repräsentiert eine neue Basis für die Entwicklung SHG-aktiver Materialien und könnte die Herstellung noch wirksamerer Verbindungen durch Variation der Ringsubstituenten ermöglichen.

Fazit: Wir haben einen kurzen und effizienten Syntheseweg zum aromatischen Teilstück **2** von Calichemicin  $\gamma_{1a}$  **1** entwickelt. **2** kristallisiert spontan in Form der reinen Enantiomere (*S,S,S*)-**2a** und (*R,R,R*)-**2a**. Das azentrische Kristallgitter enthält parallele Reihen von Molekülen in „Kopf-Schwanz“-Anordnung; der phenolische Wasserstoff ist zugleich an einer intra- und einer intermolekularen Wasserstoffbrücke beteiligt. Verbindungen dieser Klasse lassen beträchtliche SHG-Aktivitäten erwarten.

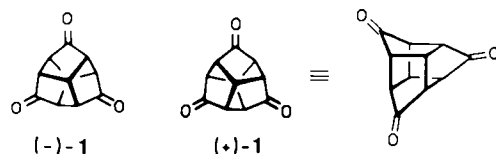
Eingegangen am 23. März 1988 [Z 2675]

- [1] M. D. Lee, T. S. Dunne, M. M. Siegel, C. C. Chang, G. O. Morton, D. B. Borders, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3464; M. D. Lee, T. S. Dunne, C. C. Chang, G. A. Ellestad, M. M. Siegel, G. O. Morton, W. J. McGahren, D. B. Borders, *ibid.* **109** (1987) 3466.
- [2] Über eine ähnliche Verbindungsklasse, die Esperamicine, hat eine Arbeitsgruppe bei Bristol-Myers berichtet: J. Golik, J. Clardy, G. Dubay, G. Groenewold, H. Kawaguchi, M. Konishi, B. Krishnan, H. Ohkuma, K. Saitoh, T. W. Doyle, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3461; J. Golik, G. Dubay, G. Groenewold, H. Kawaguchi, M. Konishi, B. Krishnan, H. Ohkuma, K. Saitoh, T. W. Doyle, *ibid.* **109** (1987) 3462.
- [3] H. Suzuki, *Org. Synth.* **51** (1971) 94.
- [4] R. E. Dolle, S. J. Schmidt, L. I. Kruse, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 904.
- [5] Wir danken Dr. May Lee (Lederle Laboratories) für diese Spektren.
- [6] Bei den beiden anderen Diastereomerenpaaren – mit *syn*-Orientierung der Methylgruppen an C-2 und C-3 – traten starke nichtbindende Wechselwirkungen zwischen diesen beiden Methylgruppen auf.
- [7] Wir danken Prof. W. C. Still (Columbia University), daß er uns dieses Programm zugänglich machte.
- [8] Interessante Beispiele und Diskussionen zum Thema der spontanen Enantiomerentrennung: a) J. Jacques, A. Collet, S. H. Wilen: *Enantiomers, Racemates and Resolutions*, Wiley, New York 1981, zit. Lit.; b) R. E. Pincok, K. R. Wilson, *J. Chem. Educ.* **50** (1973) 455, zit. Lit.; c) E. Havinga, *Biochem. Biophys. Acta* **13** (1954) 171; d) I. Bernal, W. Ries, H. Brunner, D. K. Rastogi, *J. Organomet. Chem.* **290** (1985) 353; e) I. Bernal (University of Houston), persönliche Mitteilung; f) J. Shaeffer (University of British Columbia), persönliche Mitteilung.
- [9] D. J. Williams, *Angew. Chem.* **96** (1984) 637; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 690, zit. Lit.
- [10] Wir danken Dr. David Eaton (Du Pont de Nemours, Experimental Station, Wilmington, DE) für diese Ergebnisse. Diese Messungen wurden mit pulverförmigem **2** durchgeführt; die Korngröße des verwendeten Harnstoffs betrug 250  $\mu\text{m}$ . Die Phasenanpassung wurde noch nicht untersucht.
- [11] Studien über den cyclischen Endiin-Teil von **1**: K. C. Nicolaou, G. Zucarello, Y. Ogawa, E. J. Schweiger, T. Kumazawa, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 4866.

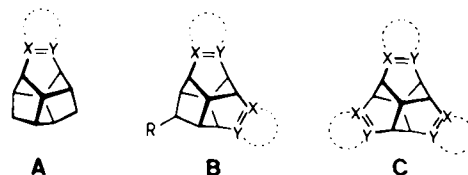
## Funktionalisierte, enantiomerenreine [2.1.1]-, [2.2.1]- und [2.2.2]-Triblattane\*\*

Von Hermann Müller, Johann-Peter Melder, Wolf-Dieter Fessner, Dieter Hunkler, Hans Fritz und Horst Prinzbach\*

Für das gyrochirale,  $D_3$ -symmetrische Trishomocubantion **1** haben wir eine leistungsfähige Synthese und Racemattrennung ausgearbeitet<sup>[1]</sup>. Zu den mit **1** angepeilten

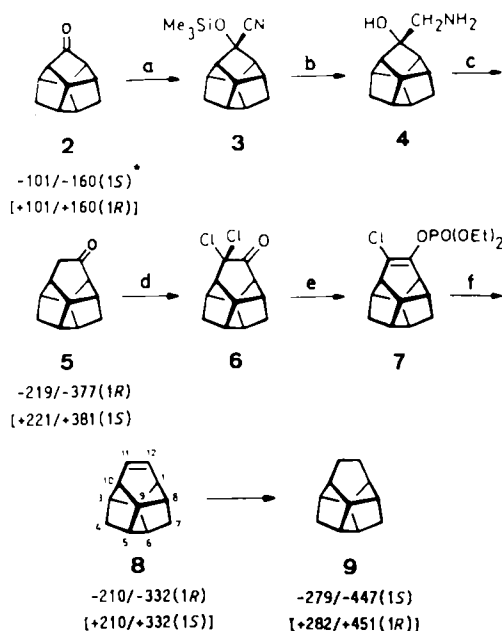


präparativen Zielen gehören neben den bereits realisierten  $D_3$ -symmetrischen 1,4,7-Trisoxomethylen- und 1,4,7-Trispiro-Derivaten<sup>[1]</sup> sowie 1,4,7-Triscarbokationen<sup>[2]</sup> auch unterschiedlich funktionalisierte sowie unterschiedlich (hetero)benzoid anellierte [2.1.1]- (**A**), [2.2.1]- (**B**) und [2.2.2]-Triblattane (**C**)<sup>[3,4]</sup>. Derartige Gerüste interessieren unter



anderem als Syntheseintermediate, wegen der intramolekularen Wechselwirkungen<sup>[5]</sup> zwischen ihren charakteristisch orientierten  $X=Y$ -Chromophoren, wegen ihrer chir optischen Eigenschaften<sup>[3]</sup> und wegen ihrer potentiellen Qualität als „Chiralica“. Für prototypische, enantiomerenreine A-, B- und C-Gerüste mit homonuclearen  $X=Y$ -Einheiten ( $HC=CH$ ,  $C_6H_4$ ) stellen wir hier leistungsfähige Synthesen vor. Über Analysen ihrer Photoelektronen- und optischen Rotationsdispersionspektren, Röntgenstrukturanalysen<sup>[6]</sup>, präparative Ausweitungen (z. B.:  $X=Y=C=N$ ;  $R=CO_2H$ ,  $NH_2$ ) sowie präparative/analytische Anwendungen wird getrennt berichtet werden<sup>[7]</sup>.

Bei der Synthese des  $C_2$ -symmetrischen Dimethanotwistens *rac*-**8** aus dem [1.1.1]-Keton *rac*-**2**<sup>[8]</sup> (Schema 1) wurden im Hinblick auf die Problematik doppelter und dreifacher Funktionalisierung von **10** bzw. **1** mehrere Standardmethoden der Homologisierung und Olefinierung getestet. Die Ringerweiterung von **2** zum [2.1.1]-Keton **5** (nach



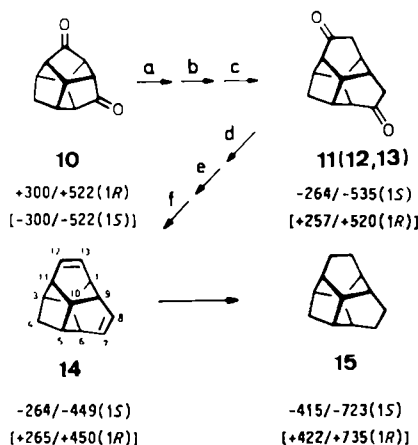
Schema 1. Bei den hier und in den anderen Schemata angegebenen Zahlen handelt es sich um spezifische Drehwerte der reinen Enantiomere, gemessen bei  $\lambda = 587 \text{ nm}$  in Cyclohexan bzw. Chloroform (**10**, **17**).

\* Prof. Dr. H. Prinzbach, Dipl.-Chem. H. Müller, Dipl.-Chem. J.-P. Melder, Dr. W.-D. Fessner, Dr. D. Hunkler, Prof. Dr. H. Fritz  
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.

Nakazaki et al. mit  $\text{CH}_2\text{N}_2$  wenig selektiv (56%)<sup>[3]</sup> gelingt in 75–80% Ausbeute sowohl nach Schöllkopf et al.<sup>[9]</sup> als auch mit einer modifizierten Tiffeneau-Demjanov-Methode (2 → 3 → 4 → 5, 82%)<sup>[10,11]</sup>. Mehrere Varianten der  $\beta$ -Eliminierung zur Olefinierung auf der Stufe der vom Keton **5** abgeleiteten Alkohole (z. B.  $-\text{H}_2\text{O}$ ,  $-\text{HOAc}$ ,  $-\text{HOMes}$ ) erwiesen sich als nicht ergiebig (gleiches gilt für die Versuche mit den vom Diketon **12** und vom Triketon **16** abgeleiteten Diolen bzw. Triolen). Daher wurde die Olefinierung von **5** nach Bamford, Stevens und Shapiro, nach Fetizon et al.<sup>[12]</sup> sowie nach Perkow und Bianchini et al.<sup>[13]</sup> versucht. Für das nach<sup>[13]</sup> als wachsartige Festsubstanz in 80–85% Ausbeute (bezogen auf **5**) isolierte *rac*-**8** (*rac*-Pentacyclo[6.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,10</sup>.0<sup>5,9</sup>]dodeca-11-en,  $\lambda_{\text{max}}$ (Cyclohexan) = 210 nm ( $\epsilon = 1220$ )<sup>[11]</sup> weisen das  $^1\text{H}$ - und das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum die für  $\text{C}_2$ -Symmetrie erwarteten sieben bzw. sechs Signale auf (Tabelle 1). Aus den nach Eaton und Leipzig<sup>[14]</sup> getrennten Enantiomeren von **2** wurden analog (+)- und (–)-**8** gewonnen, womit auch deren absolute Konfiguration festgelegt war. Hydrierung von (+)- und (–)-**8** ergab enantiomerenreines (+)- bzw. (–)-[2.1.1]-Triblattan **9**; (–)-**9** wurde bereits als optisch angereicherte Probe beschrieben<sup>[3]</sup>.

Für die auf dem Weg zum  $\text{C}_2$ -symmetrischen Methanoditwistadien *rac*-**14** erforderliche jeweils einfache Ringaufweitung der beiden Cyclopentanon-Ringe im [1.1.1]-Diketon *rac*-**10**<sup>[15]</sup> kam die  $\text{CH}_2\text{N}_2$ -Variante wegen der relativ raschen Bildung höherer Triblattane<sup>[3]</sup> a priori nicht in Frage. Über die zu 3/4 analogen (Reaktionsschritte a und b in Schema 2) und nur in Probeläufen isolierten Intermediate<sup>[11]</sup> erreichte man mit 75% eine ansprechende Ausbeute an den drei [2.2.1]-Diketonen **11** ( $\text{C}_2$ ; *rac*-Pentacyclo[7.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,11</sup>.0<sup>5,10</sup>]trideca-7,12-dion), **12** ( $\text{C}_2$ ; -8,13-dion) und **13** ( $\text{C}_1$ ; -7,13-dion). Aus dem Gemisch ließen sich **11** (Fp = 175–176°C, 18–20%) durch Chromatographie und **12** (Fp = 183–184°C, 25%) durch Kristallisation rein isolieren. Auch die doppelte Olefinierung war nicht unproblematisch. Nach umfangreichen Vorarbeiten mit reinem Diketon *rac*-**11**, reinem Tetrachloriderivat (Schritt d) und reinem Bisenolester (Schritt e) wurde schließlich unter Verwendung des Gemischs der Diketone **11–13** nach der auf der Chlorierungsstufe modifizierten Perkow-Route (Schritte d–f) eine Ausbeute an kristallinem *rac*-**14** (*rac*-Pentacyclo[7.4.0.0<sup>2,6</sup>.0<sup>3,11</sup>.0<sup>5,10</sup>]trideca-7,12-dien) von durchschnittlich 75% erreicht<sup>[11]</sup>.  $\text{C}_2$ -Symmetrie für **14** ist durch die  $^1\text{H}$ -/ $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren mit jeweils sieben Signalen bestätigt (Tabelle 1,  $J_{1,2} = J_{2,3} = J_{2,6} = 6.0$ ,  $J_{3,4} = 1.5$ ,  $J_{5,6} \approx 0$ ,  $J_{6,7} = 7.0$ ,  $J_{7,8} = 8.0$ ,  $J_{8,9} = 7.0$  Hz;  $\lambda_{\text{max}}$ (Cyclohexan) = 215 nm ( $\epsilon = 2720$ )). Nach bewährter Enantiomeren-trennung von *rac*-**10** mit (*R,R*)-2,3-Butandiol<sup>[1]</sup> konnten die reinen Enantiomere (+)- und (–)-**14** hergestellt und durch Hydrierung zu (+)- bzw. (–)-**15**<sup>[3]</sup> in ihrer absoluten Konfiguration gesichert werden ((–)-**15** war bereits in 15% optischer Reinheit beschrieben;  $[\alpha] = -58.6$ , berechnet –404<sup>[3]</sup>).



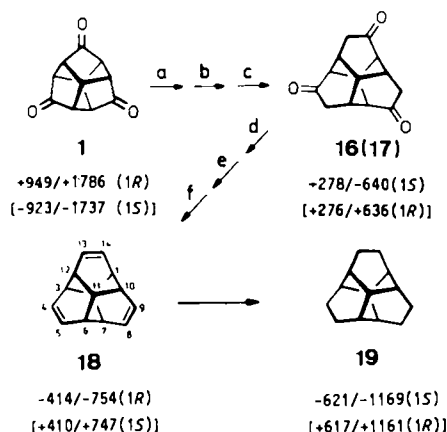
Schema 2.

Tabelle 1. Schmelzpunkte,  $^1\text{H}$ - ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren ( $\text{CDCl}_3$ , 100.6 MHz) ausgewählter Verbindungen.

<b>8</b> : Fp = 84–86°C; $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz): $\delta = 6.14$ (m, 11-, 12-H), 2.20–2.25 (m, 1-, 10-H; m, 3-, 8-H), 1.68 (m, 5-, 6-H), 1.56 (m, 2-, 9-H), 1.48 und 1.28 (AB, 4,4-, 7,7- $\text{H}_2$ ); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 130.2$ (C-11, -12), 50.1 (C-1, -10), 47.3 (C-5, -6), 44.2 (C-3, -8), 36.1 (C-2, -9), 33.6 (C-4, -7)
<b>14</b> : Fp = 47–48°C; $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz): $\delta = 6.35$ (ddd, 8-, 13-H), 6.07 (ddd, 7-, 12-H), 2.44 (t, 6-, 11-H), 1.90 (m, 3-, 5-H), 1.80 (t, 1-, 9-H), 1.56 (br. s, 4,4- $\text{H}_2$ ), 1.34 (br. q, 2-, 10-H); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 133.8$ (C-8, -13), 129.1 (C-7, -12), 48.2 (C-3, -5), 46.9 (C-6, -11), 45.1 (C-1, -9), 36.2 (C-4), 29.5 (C-2, -10)
<b>18</b> : Fp = 106–107°C; $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz): $\delta = 6.42$ (m, 6H, $\text{H}_{\text{olefin}}$ ), 1.97 (m, 6H, $\text{H}_{\text{aliph}}$ ), 0.95 (br. q, 2H, 2-, 11-H); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 134.3$ (6C), 47.1 (6C), 20.8 (2C)
<b>21</b> : $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 3.31$ (t, 4-, 8-, 14-H), 3.20 (t, 5-, 9-, 13-H), 2.83 (br. t, 1-, 3-, 7-H), 2.18 (m, 6-, 10-, 11-, 12-H), 1.97 (br. q, 2-H); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 54.6$ (C-4, -8, -14), 48.6 (C-5, -9, -13), 36.0 (C-6, -10, -12), 33.0 (C-2), 29.9 (C-11), 29.7 (C-1, -3, -7)
<b>22</b> : Fp = 189–190°C; $^1\text{H}$ -NMR (250 MHz): $\delta = 3.46$ (t, 1H), 3.42 (t, 1H), 3.28 (t, 1H), 3.24 (t, 1H), 3.12 (br. t, 2H), 3.03 (br. t, 1H), 2.98 (br. t, 1H), 2.90 (br. t, 1H), 1.99–2.15 (m, 4H), 1.94 (br. t, 1H); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 54.5$ , 54.2, 54.1, 49.5, 49.2, 49.0, 35.7, 35.4, 34.9, 31.6, 30.7, 30.6 (2C), 29.9
<b>23</b> : Fp = 100–101°C; $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 7.20$ (m, 4H), 2.73 (d, 1-, 10-H), 2.43 (m, 5-, 6-H), 1.90 (br. q, 2-, 9-H), 1.80 (m, 3-, 8-H), 1.63 und 1.47 (AB, 4,4-, 7,7- $\text{H}_2$ ); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 140.3$ (C-11, -12), 125.6 (C-3', -6'), 124.4 (C-4', -5'), 49.6 (C-5, -6), 47.8 (C-1, -10), 46.4 (C-3, -8), 37.4 (C-2, -9), 34.0 (C-4, -7)
<b>24</b> : Fp = 59–60°C; $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 7.10$ –7.19 (m, 4H), 6.39 (br. t, 13-H), 6.18 (br. t, 12-H), 2.93 (br. d, 6-H), 2.58 (br. t, 11-H), 2.30 (d, 9-H), 2.06 (m, 3-H), 1.93 (m, 5-H), 1.80 (br. t, 1-H), 1.71 und 1.65 (AB, 4,4- $\text{H}_2$ ), 1.62 (m, 2-, 10-H); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 143.2$ , 139.9 (C-7, C-8), 133.5 (C-13), 129.7 (C-12), 125.6 (C-3', -4'), 124.8, 123.4 (C-5', C-6'), 50.8 (C-6), 49.1 (C-9), 48.0 (C-3), 47.4 (C-5), 46.6 (C-11), 43.9 (C-1), 36.5 (C-4), 31.5, 30.9 (C-2, C-10)
<b>25</b> : Fp = 209–210°C; $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 7.20$ (m, 6H), 7.08 (m, 2H), 3.06 (br. d, 6-, 11-H), 2.30 (br. d, 1-, 9-H), 2.08 (m, 3-, 5-H), 1.90 (br. q, 2-, 10-H), 1.82 (m, 4,4- $\text{H}_2$ ); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 142.5$ , 139.8 (C-7, -12, C-8, -13), 126.0, 125.8 (C-4', -4'', C-5', -5''), 125.0 (C-6', -6''), 123.4 (C-3', -3''), 50.4 (C-6, -11), 47.4 (C-1, -9), 47.2 (C-3, -5), 36.9 (C-4), 32.8 (C-2, -10)
<b>26</b> : Fp = 91–93°C; $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 7.17$ (br. s, 4H), 6.48 (td, 9-, 14-H), 6.44 (td, 8-, 13-H), 2.50 (d, 3-, 6-H), 2.12 (br. t, 1-, 10-H), 1.90 (br. t, 7-, 12-H), 1.27 (br. q, 2-, 11-H); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 143.8$ (C-4, -5), 134.4 (C-9, -14), 133.6 (C-8, -13), 125.3 (C-4', -5'), 123.8 (C-3', -6'), 50.4 (C-3, -6), 46.7 (C-7, -12), 45.2 (C-1, -10), 22.8 (C-2, -11)
<b>27</b> : Fp = 178–179°C; $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 7.22$ (m, 4H), 7.15 (m, 2H), 7.10 (m, 2H), 6.51 (m, 13-, 14-H), 2.63 (d, 3-, 10-H), 2.42 (d, 6-, 7-H), 2.05 (m, 1-, 12-H), 1.57 (br. q, 2-, 11-H); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 143.5$ , 142.9 (C-4, -9, C-5, -8), 133.7 (C-13, -14), 125.7, 125.6, 124.0 (C-4', -5', C-5', -4'', C-6', -3''), 123.8 (C-3', -6''), 50.0 (C-3, -10), 48.6 (C-6, -7), 44.9 (C-1, -12), 24.7 (C-2, -11)
<b>28</b> : Fp = 215–216°C; $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 7.23$ (m, 6H), 7.17 (m, 6H), 2.57 (br. d, 6H), 1.90 (br. q, 2H); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 142.7$ (6 <i>ipso</i> -C), 125.9 (6 <i>m</i> -C), 124.0 (6 <i>o</i> -C), 48.4 (6C), 26.7 (2C)
<b>30</b> : Fp = 370°C; $^1\text{H}$ -NMR: $\delta = 8.11$ (m, 6H), 7.80 (m, 6H), 3.34 (dd, 6H), 2.87 (br. q, 2H); $^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta = 155.5$ (C-4, -5, -8, -9, -13, -14), 142.2 (6 <i>ipso</i> -C), 129.6 (6 <i>o</i> -C), 129.1 (6 <i>m</i> -C), 47.4 (6C), 28.2 (2C)

xan) = 215 nm ( $\epsilon = 2720$ )). Nach bewährter Enantiomeren-trennung von *rac*-**10** mit (*R,R*)-2,3-Butandiol<sup>[1]</sup> konnten die reinen Enantiomere (+)- und (–)-**14** hergestellt und durch Hydrierung zu (+)- bzw. (–)-**15**<sup>[3]</sup> in ihrer absoluten Konfiguration gesichert werden ((–)-**15** war bereits in 15% optischer Reinheit beschrieben;  $[\alpha] = -58.6$ , berechnet –404<sup>[3]</sup>).

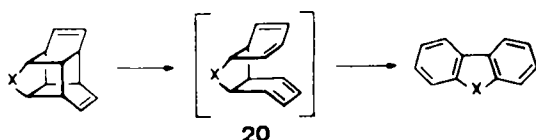
Eine Schlüsselstellung in unseren Projekten mit den ungesättigten [2.2.2]-Triblattanen kommt dem  $\text{D}_3$ -symmetrischen  $(\text{CH})_{14}$ <sup>[16]</sup> Tritwistatrien **18** zu. Der deshalb mit der Synthese von **18** aus dem [1.1.1]-Triketon **1** verknüpfte präparative Anspruch ließ sich weitgehend erfüllen (Schema 3): Auf ökonomische Eintopfreaktionen sind sowohl die Schritte a–c zur dreifachen Homologisierung von *rac*-**1**, die ein ca. 1:2-Gemisch (53%) der chromatographisch getrennten Triketone **16** ( $\text{C}_3$ ; *rac*-Pentacyclo[8.4.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,12</sup>.0<sup>6,11</sup>]tetradeca-4,8,14-trion, Fp = 245–247°C, 17%) und **17** ( $\text{C}_1$ ; -4,8,13-trion, Fp = 236–237°C, 36%) liefern, als auch die Schritte d–f für die mit dem Ketongemisch durchgeführte dreifache Olefinierung nach der hier



Schema 3.

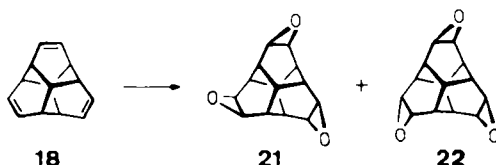
allein brauchbaren Perkow-Methode reduziert. Letztere waren aufwendig mit den reinen Triketonen **16** und **17** sowie den beiden Hexachlortriketonen (Schritt d) und Tris-enoletestern (Schritt e) auf 68% optimiert worden. Auf *rac*-**1** bezogen beträgt die Ausbeute an kristallinem *rac*-**18**<sup>[11]</sup> (*rac*-Pentacyclo[8.4.0.0<sup>2,7</sup>.0<sup>3,12</sup>.0<sup>6,11</sup>]tetradeca-4,8,13-trien,  $\lambda_{\max}(\text{Cyclohexan})=216 \text{ nm}$  ( $\epsilon=4240$ )), bei mindestens 21 funktionellen Änderungen, stattliche 36%. Die aus den Triketonen (+)- bzw. (-)-**1** oder (+)- bzw. (-)-**16**(**17**) gewonnenen Antipoden (+)- und (-)-**18** sind durch Hydrierung mit (+)- bzw. (-)-**19** korreliert (das bekannte (-)-**19** hatte eine optische Reinheit von 44%;  $[\alpha] = -250$ , berechnet  $-567^{(3)}$ ).

Die  $D_3$ -Symmetrie von **18** ist durch jeweils nur drei  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signale belegt (Tabelle 1,  $J_{1,2}=7.5$ ,  $J_{1,14}=4.5 \text{ Hz}$ ). **18** ist trotz einer Spannungsenergie von  $49.1 \text{ kcal mol}^{-1}$  (Kraftfeld-Rechnung, MM2;  $45.9$  ( $47.7$ )  $\text{kcal mol}^{-1}$  für **8** (**14**)) thermisch sehr stabil; es verändert sich beim Erhitzen in Benzol (ca.  $10^{-2} \text{ M}$ ) langsam ab  $200^\circ\text{C}$ ; unter dehydrierenden Bedingungen (über Pd/C) fällt – vermutlich über [4+2]-Cycloreversion (**20**, Schema 4, vgl. Basketen und Ansaradien<sup>[17]</sup>) – hauptsächlich Phenanthren ( $\text{X} = \text{HC}=\text{CH}$ ) an (bis 75%). Analog entsteht aus **14** zu ca. 75% Fluoren ( $\text{X} = \text{CH}_2$ ).

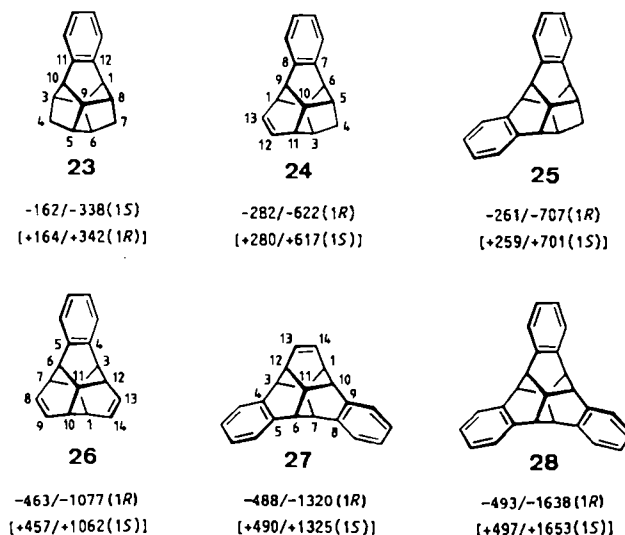


Schema 4. Isomerisierung von **14** und **18** über Pd/C.

Die präparativ wichtige, im Detail noch zu klärende Tendenz zur (säurekatalysierten) Isomerisierung des [2.2.2]-Triblattan-Gerüsts<sup>[3]</sup> zeichnete sich bei der Perepoxidierung von *rac*-**18** ab: Selbst mit Carbaminpersäuren werden neben den Trioxiden *rac*-**21** und *rac*-**22** (ca. 60% als etwa 1:10-Gemisch, Tabelle 1) auch Neben-/Folgeprodukte gefunden<sup>[18]</sup>.

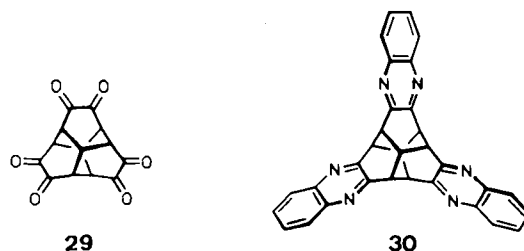


Die C=C- oder C=O-Funktionen in den hier vorgestellten [2.1.1]-, [2.2.1]- und [2.2.2]-Triblattanen lassen sich in bekannter Weise zur Anellierung von benzoiden oder heterobenzoiden Ringen nutzen. So konnten aus den enantiomerenreinen Olefinen **8**, **14** und **18** über die Tetrachlorthiophendioxid-Addukte in guten bis sehr guten Ausbeuten die benzoanellierte Derivate **23**, **24** und **25** bzw. **26**–**28** hergestellt werden (Tabelle 1).



Schema 5. Benzoanellierte Derivate von **8**, **14** und **18**.

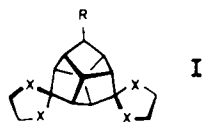
Die Umwandlung der Ketone **5**, **11** und **17** in die einfachen, doppelten bzw. dreifachen  $\alpha$ -Diketone machte Schwierigkeiten. Die  $\alpha$ -Diketone, schließlich durch Ozonolyse aus den jeweiligen  $\alpha$ -Methylenderivaten freigesetzt, erwiesen sich in der Reihenfolge einfach > doppelt > dreifach als zunehmend unbeständiger, ließen sich aber, wenngleich mit drastisch sinkender Ausbeute (95, 56, 9%), mit *o*-Phenylendiamin abfangen, z. B. das Hexaketon **29** als Trichinoxalin **30** (Tabelle 1).



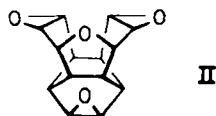
Eingegangen am 28. März 1988 [Z 2682]

- [1] W.-D. Fessner, H. Prinzbach, *Tetrahedron* **42** (1986) 1797 (auf Seite 1800 müssen die absoluten Konfigurationen von (-)-**6c** und (+)-**1** vertauscht werden (vgl. Experimentellen Teil)). Inzwischen konnte die abschließende Triol-Oxidation von ca. 50 auf reproduzierbare 70% verbessert werden (J.-P. Melder, *Diplomarbeit*, Universität Freiburg 1986). In einer späteren Arbeit zur Synthese von *rac*-**1** (A. P. Marchand, G. V. M. Sharma, G. S. Annapurna, P. R. Pednekar, *J. Org. Chem.* **52** (1987) 4784) ist die „Kunst des Zitierens“ bemerkenswert.
- [2] Über diese Triskationen wird zusammen mit G. Olah et al. berichtet werden.
- [3] M. Nakazaki, *Top. Stereochem.* **15** (1984) 199, zit. Lit.; K. Naemura, Y. Hokura, M. Nakazaki, *Tetrahedron* **42** (1986) 1763.
- [4] K. P. Meurer, F. Vögtle, *Top. Curr. Chem.* **127** (1985) 1.
- [5] H.-D. Martin, B. Mayer, *Angew. Chem.* **95** (1983) 281; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 283.
- [6] In Zusammenarbeit mit G. Snatzke, R. Gleiter, H. Irrgangtinger.

[7] Auf ihren Wert als chirale Hilfsmittel untersucht werden auch mehrere von (-)-1 ((+)-1) abgeleitete Derivate des Typs I (R = CO<sub>2</sub>H, OH, NH<sub>2</sub>; X = O, NR).



- [8] P. E. Eaton, R. A. Hudson, C. Giordano, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 978.  
 [9] U. Schöllkopf, B. Banhidai, H. Fresnelli, R. Mayer, H. Beckhaus, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1974, 1767.  
 [10] D. A. Evans, G. L. Carroll, L. K. Truesdale, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 914; W. E. Parham, C. S. Roosevelt, *Tetrahedron Lett.* 1971, 923.  
 [11] Alle neuen Verbindungen sind durch Elementaranalyse und Spektren (<sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C-NMR, IR, MS) charakterisiert. Siehe auch Tabelle 1.  
 [12] M. Fetizon, M. Jurion, N. T. Anh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1969, 112.  
 [13] W. Perkow, *Chem. Ber.* 87 (1954) 755; E. M. Gaydou, J.-P. Bianchini, *Can. J. Chem.* 54 (1976) 3626.  
 [14] P. E. Eaton, B. Leipzig, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2483.  
 [15] E. C. Smith, J. C. Barborak, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 1433.  
 [16] A. T. Balaban, C. Deleanu, *Rev. Roum. Chim.* 32 (1987) 271; vgl. J.-P. Melder, F. Wahl, H. Fritz, H. Prinzbach, *Chimia* 41 (1987) 426.  
 [17] H.-D. Martin, P. Pföhler, *Angew. Chem.* 90 (1978) 901; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 847.  
 [18] Identifiziert wurde das unter Spaltung einer der drei bisallylischen C-C-Einfachbindungen entstandene, C<sub>2</sub>-symmetrische 3,8,14,18-Tetraoxaoctacyclo[8.7.1.0<sup>2,4</sup>.0<sup>5,16</sup>.0<sup>6,12</sup>.0<sup>7,9</sup>.0<sup>11,17</sup>.0<sup>13,15</sup>]octadecan II (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>4</sub>).

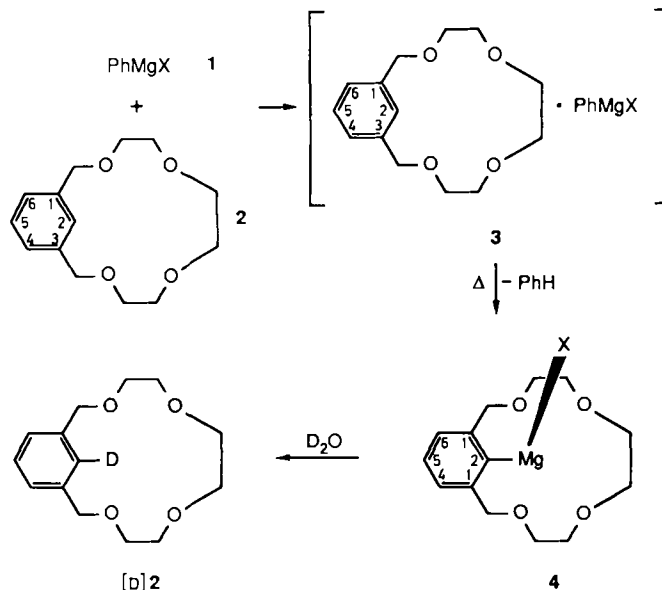


## Die Aktivierung von Phenylmagnesiumverbindungen durch Kronenether\*\*

Von Peter R. Markies, Tateo Nomoto, Otto S. Akkerman, Friedrich Bickelhaupt\*, Wilberth J. J. Smeets und Anthony L. Spek

In weiten Bereichen der Organometallchemie können Organomagnesium-<sup>[1b]</sup> und Organolithiumverbindungen<sup>[1c]</sup> sich wechselseitig ersetzen. Gewisse Reaktionstypen wie der Halogen-Metall-Austausch<sup>[2]</sup> oder der Wasserstoff-Metall-Austausch in Arenen<sup>[3]</sup> sind jedoch in der Regel den Organolithiumverbindungen vorbehalten und wurden bei den weniger reaktionsfreudigen Organomagnesiumverbindungen nicht – oder nur unter sehr besonderen Umständen – beobachtet<sup>[4]</sup>. Wir fanden nun diese beiden Reaktionstypen unter recht milden Bedingungen auch bei Phenylmagnesiumverbindungen, wenn man deren Reaktivität durch Komplexierung mit dem Kronenether 2, einem Derivat von [15]Krone-4, steigert.

Beispielsweise verläuft die Metallierung von 2 mit Diphenylmagnesium 1a zu 4a stufenweise über den Kom-



Schema 1. a, X = Ph; b, X = Br.

plex 3a (Schema 1). In einer Vollglasapparatur<sup>[5]</sup> fügten wir unter Rühren die Lösung von 1 mmol 1a in 10 mL Diethylether zu 1 mmol 2; der gebildete farblose Niederschlag wurde durch Abdekantieren der Mutterlauge, Waschen mit zurückdestilliertem Ether und Trocknen im Vakuum gereinigt. Das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[6]</sup> sowie die HCl- und EDTA-Titration<sup>[5]</sup> nach Hydrolyse bestätigten seine Zusammensetzung als 3a · 0.75 Et<sub>2</sub>O. Bei Raumtemperatur war in [D<sub>6</sub>]Benzol gelöstes 3a nach 24 h unverändert. Dagegen reagierte es in [D<sub>8</sub>]Toluol bei ca. 80°C innerhalb von 6 h quantitativ (<sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie) zu 4a und Benzol; 4a wurde durch sein <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum<sup>[6]</sup>, durch Deuteriolyse zu [D]-2<sup>[7]</sup> sowie durch Röntgenstrukturanalyse<sup>[8]</sup> charakterisiert. In ähnlicher Weise erhielten wir aus Phenylmagnesiumbromid 1b und 2 die Grignard-Verbindung 4b; diese hatten wir bereits früher aus dem Arylbromid 5 und Magnesium erhalten<sup>[7]</sup>. Die Strukturen von 4a (Abb. 1) und 4b<sup>[7]</sup> im Kristall stimmen in den wesentlichen Merkmalen überein.

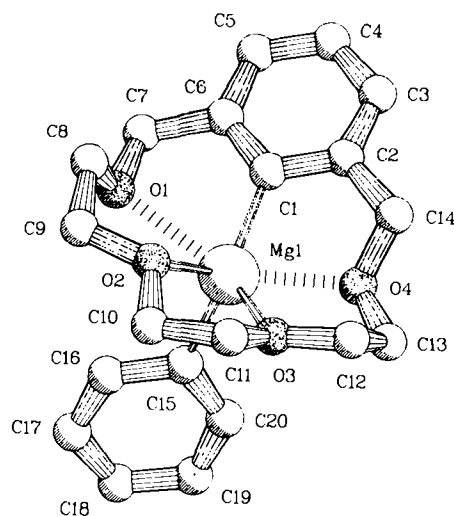


Abb. 1. PLUTON-Abbildung von 4a im Kristall (nur eines von zwei fast identischen Molekülen ist abgebildet). Ausgewählte Abstände [Å] und Winkel [°]: Mg1-C1 2.127(4), Mg1-C15 2.154(4), Mg1-O1 2.619(3), Mg1-O2 2.183(3), Mg1-O3 2.209(3), Mg1-O4 2.335(3); C1-Mg1-C15 127.8(1), C1-Mg1-O2 111.2(1), C1-Mg1-O3 125.5(1), C15-Mg1-O2 105.6(1), C15-Mg1-O3 100.5(1), O2-Mg1-O3 71.4(1).

[\*] Prof. Dr. F. Bickelhaupt, Drs. P. R. Markies, Dr. T. Nomoto, Dr. O. S. Akkerman

Scheikundig Laboratorium, Vrije Universiteit  
De Boelelaan 1083, NL-1081 HV Amsterdam (Niederlande)

Drs. W. J. J. Smeets, Dr. A. L. Spek  
Vakgroep Algemene Chemie, Afdeling Kristal- en Structuurchemie,  
Rijksuniversiteit  
Padualaan 8, NL-3584 CH Utrecht (Niederlande)

[\*\*] Wir danken Herrn A. J. M. Duisenberg für die Röntgendaten. Diese Arbeit wurde von der Niederländischen Stiftung für Chemische Forschung (SON) mit Mitteln der Niederländischen Organisation für Wissenschaftliche Forschung (NWO) gefördert (P. R. M., T. N., W. J. J. S., A. L. S.).