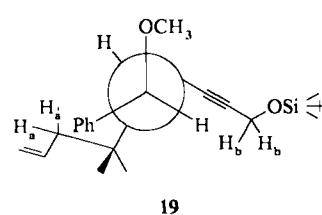
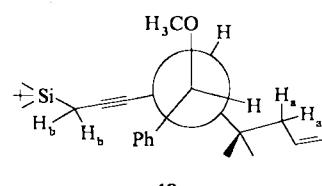


ester **18** und **19** der geschützten enantiomeren Alkohole **4** (Schema 4) wird (*R*)-**16** erhalten (**18**: $\delta = 2.05$ (H_a), 4.23



Schema 4. Die Ester **18** und **19** in erweiterter Newman-Projektion.

(H_b); **19**: $\delta = 1.79$ (H_a), 4.34 (H_b)^[17]. Die *R*-Konfiguration ist auch in Einklang mit zahlreichen Befunden bei der Mosher-Reduktion acetylenischer Ketone^[7].

Erfreulicherweise führt die durch den **12**-Palladiumacetat-Komplex katalysierte Cycloisomerisierung von **4** problemlos zum enantiomerenreinen Dien **3**^[13]. Die Übertragung der stereochemischen Information des Carbinol-Kohlenstoffatoms in **3** auf die stereogenen Zentren von Sterepolid **1** hängt von der diastereofacialen Selektivität der Diels-Alder-Reaktion ab, von der wir vermuteten, daß sie durch die Art des *O*-Substituenten gesteuert werden kann. Die Möglichkeit, daß eine – allerdings umstrittene – „ π -stacking“-Wechselwirkung^[18] das Dienophil auf diejenige Seite des Dienls lenkt, die am weitesten vom Sauerstoff entfernt ist, ließ uns die *p*-Methoxybenzylgruppe als *O*-Substituent wählen. In der Tat ergeben die Cycloaddition mit dem Dien **3** und der anschließende Cyclopropyl-Ringschluß nur ein einziges tetracyclisches Anhydrid **20a**. Bei einer vergleichbaren Reaktionssequenz des Dien **17** erhält man dagegen ein 5.4:1-Gemisch diastereomerer Tetracyclen. Die gleichen Schritte wie bei der racemischen Synthese^[6] führen schließlich zu (–)-Stereopolid **1** ($F_p = 226$ –227 °C, $[\alpha]_D^{28} (c = 0.56, \text{CDCl}_3)$: $x = \text{Na-D-Linie}$, –112.7°; $x = 557 \text{ nm}$, –113.2°; $x = 546 \text{ nm}$, –130.4°; $x = 435 \text{ nm}$, –234.3°; $x = 405 \text{ nm}$, –275.4°).

Da der Drehwert des Naturstoffs bisher nicht publiziert worden ist, bestimmten wir ihn an einer von *W. Ayer* freundlicherweise zur Verfügung gestellten Probe. Die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen dem Drehwert des Naturstoffs ($[\alpha]_D^{28} = -114^\circ$ ($c = 0.63, \text{CDCl}_3$)) und dem der synthetischen Probe sowie der scharfe Misch-Schmelzpunkt von 227–227.5 °C bestätigen die Identität beider Proben und beweisen die in Schema 1 wiedergegebene absolute Konfiguration. Diese Konfiguration zeigt, daß die Isolactarane durch dieselbe enantiomere Faltung von Farnesylpyrophosphat entstehen wie die Sterpurane, Illudane und Marasmane.

Auf diesem einfachen Reaktionsweg ist (–)-Stereopolid **1** in elf Stufen mit einer Gesamtausbeute von 34% zugänglich. Das steuernde stereochemische Zentrum, das letztendlich zerstört wird, ist bei dieser Strategie ein Carbinol-Kohlenstoffatom, dessen Konfiguration durch asymmetrische Carbonylreduktion zustandekommt. Besonders wichtig ist die Einführung des Liganden *N,N*-Bis(benzyliden)ethylendiamin **12**, durch den die Anwendungsbreite dieser neuen palladiumkatalysierten Cycloisomerisierung erheblich ver-

größert werden kann. Die auf diesem Weg zugänglichen 1-substituierten Diene **13**, speziell **13f** mit Ethoxy- oder **13d** mit Trimethylsilyl-Substituent, sind wertvolle Bausteine für die Konstruktion weiterer Ringsysteme durch Cycloaddition.

Eingegangen am 26. Juni 1989 [Z 3413]

- [1] Übersicht: D. E. Cane, *Acc. Chem. Res.* **18** (1985) 220; einige neue Veröffentlichungen: D. E. Cane, D. B. McIlwaine, P. H. M. Harrison, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 1152; C. Abell, A. P. Leach, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 4337.
- [2] W. A. Ayer, L. M. Browne, *Tetrahedron* **37** (1981) 2199; W. Steglich, *Pure Appl. Chem.* **53** (1981) 1233.
- [3] W. M. Daniewski, M. Kocor, S. Thoren, *Pol. J. Chem.* **52** (1978) 561.
- [4] a) B. Giannetti, B. Steffan, W. Steglich, W. Quack, T. Anke, *Tetrahedron* **42** (1986) 3579; b) die (8S)-Konfiguration von Merulidial ist unter Verwendung von *Horeaus* Methode vorgeschlagen worden.
- [5] W. A. Ayer, M. H. Sacedi-Ghomi, *Tetrahedron Lett.* **22** (1981) 2071.
- [6] Synthese von racemischen **1**: B. M. Trost, J. Y. L. Chung, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 4586. Zur Desilylierung von **20** verwenden wir nun Tetrabutylammoniumfluorid in THF bei Raumtemperatur; für die nachfolgende Reduktion mit Disiamylboran erwies sich Ether als bestes Lösungsmittel.
- [7] S. Yamaguchi, H. S. Mosher, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 1870; R. S. Brinkmeyer, V. M. Kapoor, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8339; siehe auch P. A. Wender, N. C. Ihle, C. R. D. Correia, *ibid.* **110** (1988) 5904.
- [8] a) B. M. Trost, M. Lautens, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 1781; b) M. Lautens, *Ph. D. Thesis*, University of Wisconsin 1985.
- [9] C. H. Heathcock, B. L. Finkestein, E. T. Jarvi, P. A. Radel, C. R. Hadley, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 1922. Wie von Heathcock et al. zitiert, steht der von Brewster vorgeschlagene Ausdruck „scalemisch“ für ein Gemisch, das ungleiche Anteile von Enantiomeren enthält.
- [10] Alternative Reaktionen siehe B. M. Trost, D. C. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7255.
- [11] In Vorarbeiten wurde die Zugänglichkeit eines Substrats mit Methoxymethylgruppen gezeigt (siehe [8b]).
- [12] B. M. Trost, D. J. Jebaratnam, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 1611.
- [13] Alle neuen Verbindungen sind durch ihre spektroskopischen Daten und ihre Zusammensetzung (hochauflöste MS und/oder Elementaranalyse) vollständig charakterisiert worden.
- [14] Der Reaktionsmechanismus ist zwar nicht bewiesen, doch sind mindestens zwei Wege denkbar, von denen einer über ein Analogon von **14b** als Zwischenprodukt führt; siehe B. M. Trost, G. J. Tanoury, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 4753; B. M. Trost, D. C. Lee, F. Riss, *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 651.
- [15] Neuerer Hinweis, daß Stickstoff-Liganden die Bildung von Pd^{IV} erleichtern: P. K. Byers, A. J. Carty, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 639.
- [16] D. J. Hart, T. Yang, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 235.
- [17] B. M. Trost, J. L. Belletire, S. Godleski, P. McDougal, J. M. Balkovec, J. J. Baldwin, M. E. Christy, G. S. Ponticello, S. L. Varga, J. P. Springer, *J. Org. Chem.* **51** (1986) 2370.
- [18] Dieses Konzept war durchaus umstritten; siehe B. M. Trost, D. O'Kronly, J. L. Belletire, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 7595; D. A. Evans, K. T. Chapman, J. Bisaha, *ibid.* **110** (1988) 1238; C. Siegel, E. R. Thornton, *Tetrahedron Lett.* **29** (1988) 5225.

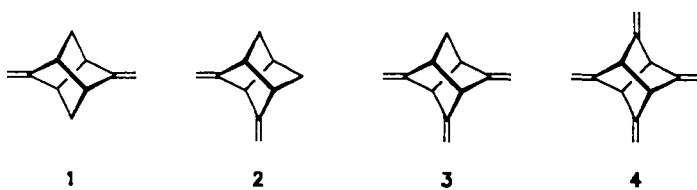
4,6-Dimethyltricyclo[3.3.0.0^{3,7}]octan-2-on und 2,4,6-Trimethyltricyclo[3.3.0.0^{3,7}]octan **

Von *Rolf Gleiter**, *Christoph Sigwart* und *Bernd Kissler*

Die Methylen-substituierten Tricyclo[3.3.0.0^{3,7}]octan-Derivate **1**–**4**^[1] sind nicht nur aufgrund ihrer Molekülsymmetrie und der elektronischen Wechselwirkung zwischen den Doppelbindungen von Interesse, sondern auch wegen der Möglichkeit von Umlagerungen, die auf das gespannte Ringgerüst zurückzuführen sind. Als wir kürzlich über Synthese und Eigenschaften von **1** und **2** berichteten^[2, 3], waren

[*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dipl.-Chem. C. Sigwart, Dr. B. Kissler
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

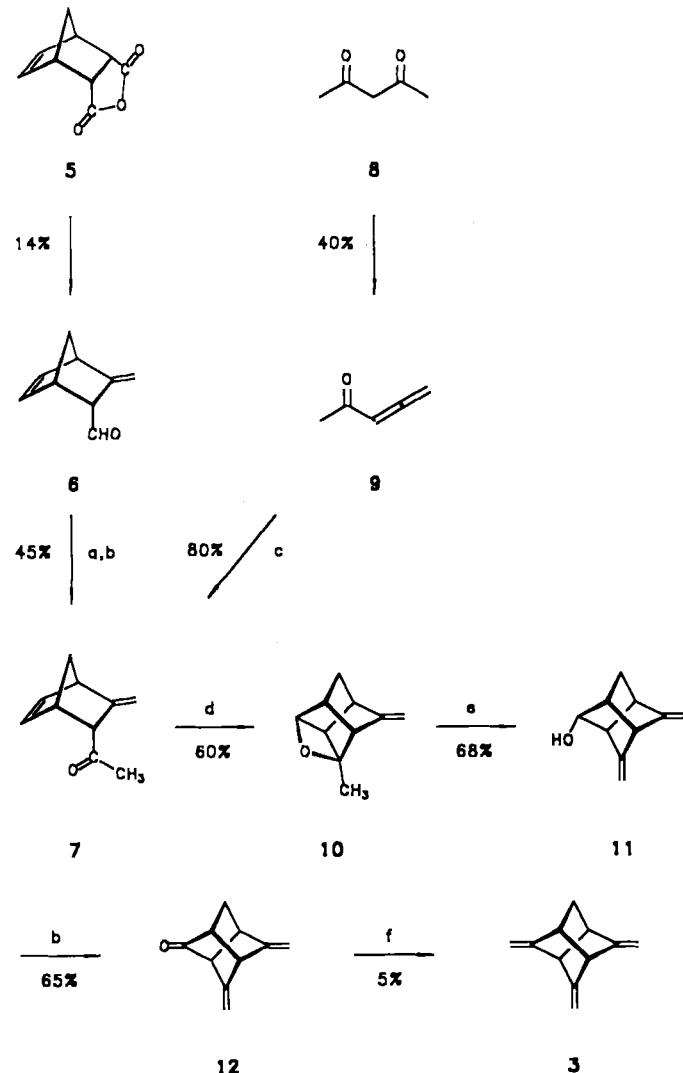
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG gefördert.



Stellatrien **3**^[1] und Stellatetraen **4**^[1] noch unbekannt. In der Zwischenzeit gelang uns die Synthese von **3** auf zwei Wegen (Schema 1): Der erste geht vom Aldehyd **6**^[4] aus, der in vier Stufen aus dem *endo*-Diels-Alder-Addukt von Cyclopenta-

Dienon **12** und Trien **3** enthalten eine bzw. zwei 1,5-Hexadien-Einheiten in einem hochgespannten Kohlenstoffgerüst. Beide Verbindungen reagieren in einer [3,3]-sigmatropen Umlagerung zu den entsprechenden Tricyclo[5.2.1.0^{4,10}]deca-1(2),6-dien-Derivaten **14**^[8] bzw. **13**^[8] ($\tau_{1/2}$ (50 °C) = 31 min für **12**, $\tau_{1/2}$ (30 °C) ≈ 30 min für **3**).

In Tabelle 1 sind die charakteristischen spektroskopischen Daten von **3** und **12**–**14** zusammengefaßt. In [D₆]Benzol lagert sich **12** in einer Reaktion erster Ordnung zu **14** mit den Aktivierungsparametern $\lg A = 16.5$ und $E_a = 29.4$ kcal



Schema 1. a) CH₃MgI/Et₂O; b) CrO₃·2 Py/CH₂Cl₂; c) C₅H₆/CH₂Cl₂/ZnCl₂; d) hν/C₆H₆; e) LDA/THF; f) [(C₆H₅)₃PCH₃]Br/NaNH₂/THF, – 10 °C.

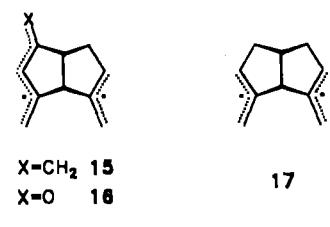
dien und Maleinsäureanhydrid gewonnen werden kann. Acetylallen **9**, das in zwei Stufen aus Acetylaceton **8** zugänglich ist^[5], ist die Ausgangsverbindung des zweiten Weges, der kürzer und ökonomischer ist. Die Schlüsselverbindung bei der Routen ist das Norbornen-Derivat **7**, welches in einer intramolekularen Paterno-Büchi-Reaktion das Oxetan **10** liefert^[6]. Bei dessen Umsetzung mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) entsteht durch regioslektive Öffnung des Oxetanringes der Alkohol **11**, der anschließend durch Oxidation^[7] in 4,6-Dimethyltricyclo[3.3.0.0^{3,7}]octan-2-on **12**^[8] überführt wird. Stellatrien **3** erhält man durch Wittig-Reaktion von **12** mit „Instant-Ylid“ bei – 10 °C.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten von **3**, **12**, **13** und **14**.

3: ¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 200 MHz, 263 K): δ = 4.46 (2H, s, br), 4.45 (2H, s, br), 4.36 (2H, s, br), 2.94–2.91 (2H, m), 2.78–2.74 (2H, m), 1.59–1.56 (2H, m); ¹³ C-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 50.32 MHz, 263 K): δ = 159.19 [a] (s), 156.44 (s), 94.80 [a] (t), 94.33 (t), 50.51 [a] (d), 44.99 [a] (d), 42.58 (t)
12: ¹ H-NMR (CD ₂ Cl ₂ , 300 MHz): δ = 4.80 (1H, s), 4.73 (1H, s), 4.70 (1H, s), 4.65 (1H, s), 3.22–3.18 (1H, m), 3.02–2.98 (1H, m), 2.76–2.72 (1H, m), 2.59–2.55 (1H, m), 1.79 (1H, d, <i>J</i> = 11.06 Hz), 1.72 (1H, d, <i>J</i> = 11.06 Hz); ¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 75.46 MHz): δ = 205.58 (s), 155.49 (s), 148.27 (s), 101.00 (t), 97.76 (t), 53.16 (d), 49.62 (d), 48.72 (d), 43.63 (d), 36.50 (t)
13: ¹ H-NMR (C ₆ D ₆ , 300 MHz, 283 K): δ = 5.69 (1H, s, br), 5.06–5.04 (1H, m), 4.90 (1H, s, br), 4.77 (1H, s, br), 3.55 (1H, s, br), 3.22–3.08 (2H, m), 2.38–2.13 (5H, m)
14: ¹ H-NMR (CDCl ₃ , 200 MHz): δ = 5.74–5.72 (1H, m), 5.09–5.07 (1H, m), 3.71 (1H, s, br), 3.12–2.68 (5H, m), 2.56–2.37 (2H, m); ¹³ C-NMR (CDCl ₃ , 50.32 MHz): δ = 212.54 (s), 186.74 (s), 144.81 (s), 125.24 (d), 120.16 (d), 61.79 (d), 46.23 (d), 38.74 (t), 29.32 (t), 26.43 (t)

[a] Doppelte Intensität.

mol^{–1} um. Im Gegensatz dazu ist **2** sogar bis 100 °C (in einer geschlossenen Ampulle) stabil^[9]. Um diese Resultate zu erklären, nehmen wir einen zweistufigen Reaktionsverlauf für die Cope-Umlagerung an. Im ersten, geschwindigkeitsbestimmenden Schritt wird die zentrale CC-Einfachbindung unter Bildung der Diradikale **15** bzw. **16**^[10] gebrochen. Daraus bilden sich die Produkte **13** bzw. **14**. Aus **2** würde zunächst das Diradikal **17** entstehen.



Die Tatsache, daß die CC-Doppelbindungen in **3** und **12** voneinander wegweisen, spricht gegen einen konzertierten Prozeß. Auch der relativ hohe Wert des präexponentiellen Faktors stützt unsere Postulierung eines stufenweisen Verlaufs. In Übereinstimmung hiermit sind die Resultate von Kraftfeldrechnungen (MMX^[11]), die eine Energiedifferenz von nur 1.20 kcal mol^{–1} zwischen **3** und **15** ergeben; für **2** und **17** beträgt diese Differenz 10.13 kcal mol^{–1}^[12]. Dieser Unterschied läßt sich durch zwei Effekte erklären, die die zusätzliche Doppelbindung in **3** verursacht: a) **3** hat eine

höhere Spannungsenergie als **2**; b) **15** ist besser stabilisiert (ein Allyl- und ein Pentadienyl-Fragment) als **17** (zwei Allyl-Fragmente).

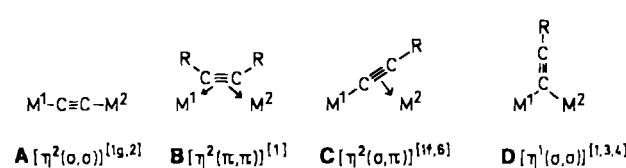
Eingegangen am 28. Juni 1989 [Z 3415]

- [1] Wir schlagen für Tricyclo[3.3.0.0^{3,7}]octan den Trivialnamen „Stellan“ vor. Die Methyl-Derivate heißen dann: 1 pseudo-*para*-Stelladien, 2 pseudo-*ortho*-Stelladien, 3 Stellatrien und 4 Stellatetraen.
 [2] B. Kissler, R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 185; R. Gleiter, B. Kissler, *ibid.* 28 (1987) 6151.
 [3] R. Gleiter, B. Kissler, C. Ganter, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1252.
 [4] M. Nakazaki, K. Naemura, H. Harada, H. Narutaki, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 3470.
 [5] G. Buono, *Synthesis* 1981, 872.
 [6] R. R. Sauers, J. A. Whittle, *J. Org. Chem.* 34 (1969) 3579; R. R. Sauers, K. W. Kelly, *ibid.* 35 (1970) 498, R. R. Sauers, W. Schinski, M. M. Mason, *Tetrahedron Lett.* 1969, 79.
 [7] J. C. Collins, *Tetrahedron Lett.* 1968, 3363.
 [8] Für **12**, **13** und **14** wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.
 [9] B. Kissler, unveröffentlichte Ergebnisse.
 [10] Die zentralen Bindungen in **3** sind nach MINDO/3-Rechnungen 1.61 Å lang.
 [11] J. J. Gajewski, Serena Software, Bloomington, IN, USA.
 [12] Wir sind Professor Klärner, Bochum, für hilfreiche Anregungen dankbar.

Triorganoblei-Kationen, stabilisiert durch side-on-Koordination an die C≡C-Bindung in Alkinylboraten**

Von Bernd Wrackmeyer*, Klaus Horchler und Roland Boese

Die vielfältige Koordinationschemie der C≡C-Bindung (vgl. Schema 1) ist besonders für Übergangsmetalle gut dokumentiert^[1]. Bei Hauptgruppenelementen begegnen uns neben der η^1 -Bindung in $L_nM-C\equiv C-R^1$ ^[2] vorwiegend Dimere [z. B. ($R_2M-C\equiv C-Ph$)₂ mit $M=Be$ ^[3a], Al ^[3b], Ga ^[3c] und fließendem Übergang zwischen den Strukturtypen **C** und **D**^[3d]], oligomere Lithiumalkinide^[4] (Typ **D**) oder ionische Acetylide (z. B. CaC_2)^[5]. Es gibt wenige Verbindungen,

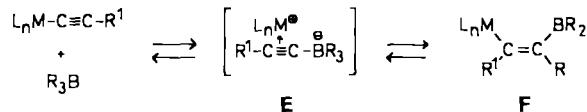


Schema 1.

gen, in denen der Alkinid-Ligand ein Übergangs- und ein Hauptgruppenelement wie in **C** oder **D** verbrückt^[6], und bisher ist eine derartige Verbrückung von unterschiedlichen Hauptgruppenelementen unbekannt.

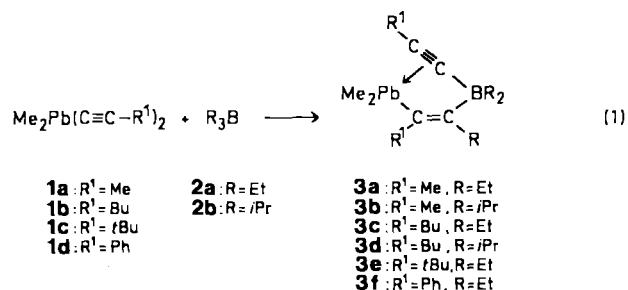
Bei vielen Reaktionen der Alkinide $L_nM-C\equiv C-R^1$ mit Triorganoboranen wird die M-Alkinyl-Bindung gespalten (Schema 2). Als Zwischenstufe auf dem Weg zu **F** wurde eine Struktur **E** vorgeschlagen^[7], die an Alkinylborate erinnert.

Im mit C vergleichbaren Typ **E** ist das kationische Fragment side-on an die C≡C-Bindung koordiniert.



Schema 2. $L_nM = Me_3Si, Me_3Sn, Me_3Pb, (Et_3P)_2(Me-C\equiv C)Pt$; $R = \text{Alkyl}$; $R^1 = H, \text{Alkyl}, Aryl, L_nM$.

Wir konnten nun bei der Reaktion von Bis(alkinyl)dime-thylplumbanen **1** mit Trialkylboranen **2** [Gl. (1)] die zu **E**



analogen Zwischenstufen **3** in Lösung NMR-spektroskopisch nachweisen (vgl. Tabelle 1); zusätzlich haben wir **3b**^[8] röntgenstrukturanalytisch charakterisiert^[9] (Abb. 1).

Tabelle 1. $^{13}C/J(^{207}Pb^{13}C)$ -, ^{11}B - und ^{207}Pb -NMR-Daten [a] der Produkte **3a**, **3b** und **6-8**.

	3a [b]	3b	6	7	8
Pb-C=	146.1 [640.9]	147.1 [672.7]	150.7 [660.0]	144.0 [379.3]	141.7 [462.1]
B-C=	181.4 [~ 260(br)]	184.0 (br)	177.7 (br)	164.9 (br)	163.8 (br)
Pb-Me	19.6 [60.5]	18.1 [105.7]	20.8 [74.1]	- 1.4 [c]	2.9 [119.4]
B-R	18.8, 13.0 (br)	20.5, 22.4 (br) 22.6 [d]	17.9, 21.0 (br) 21.2 [d]	26.2, 20.8 (br)	26.6, 19.8 (br)
B-C≡C-	108.7, 106.6 [28.0]	107.0, 108.5 [30.0]	- [e]	-	-
B-C≡C-R¹	4.2 [10.9]	4.1 [10.0]	-	-	-
=C-R¹	22.5 [307.4]	26.2 [316.6]	27.2 [278.0]	23.5 [93.7]	24.3 [126.5]
=C-R	28.4, 14.5 [262.7] [28.9]	36.2, 22.1 [304.1] [20.7]	34.2, 21.7 [281.2] [22.9]	31.1, 23.0 [113.4] [10.4]	32.0, 22.6 [136.2] [9.8]
B	- 8.6 [f]	- 2.6 [f]	8.2 [66.4]	76.5 [64.1]	85.2 [195.0]
Pb	722.7 [f]	667.2 [f]	664.1 [f]	-	- 121.8

[a] 10-15proz. Lösungen in C_6D_6 , Bruker AC 300, 26-28 °C; δ-Werte gegen $Me_3Si(^{13}C) [δ(C_6D_6) = 128.0]$, $Et_2O-BF_3(^1B)$ und $Me_3Pb(^{207}Pb)$, jeweils extern; Kopplungskonstanten $J(^{207}Pb^{13}C)$ in Hz; (br) kennzeichnet breite ^{13}C -NMR-Signale Borggebundener Kohlenstoffatome. [b] in $[D_8]Toluol$ bei - 20 °C $[δ(C_6D_6, CD_3) = 20.4]$. [c] Breites Signal, da bei Raumtemperatur die Ringinversion bezüglich der NMR-Zeitskala langsam ist. [d] Die Methylgruppen sind diastereotop. [e] $δ^{13}C(OMe) = 51.7$ [3.3]. [f] Zugabe von Pyridin (Verhältnis **3b**/Pyridin 1/1.5): $δ^{11}B = - 6.3$; $δ^{207}Pb = 464.0$ (25 °C), 417 (0), 384 (- 20), 363 (- 40), 353 (- 60).

An die erste Stufe der Reaktion (Bildung von **4** analog zur Umwandlung von **E** in **F**) schließt sich die rasche intramolekulare Übertragung des Alkinylrestes vom Blei- zum Boratom an. Dabei entstehen das Alkinylborat-Anion und das Triorganoblei-Kation entsprechend der Grenzstruktur **5**

[*] Prof. Dr. B. Wrackmeyer, Dipl.-Chem. K. Horchler
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Postfach 101251, D-8580 Bayreuth

Dr. R. Boese
Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Universitätsstraße 5-7, D-4300 Essen 1

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.