

kulares 1,2,3-Trikaliumdiphosphaboracyclopropan könnte z. B. die klassischen Valenzen aller Atome in **1** befriedigen, nicht aber das Streben nach einer höheren Koordination der peripheren K-Atome. Diese läßt sich aus stöchiometrischen Gründen nur erreichen, wenn die P-Atome als Minderheitskomponente noch höher koordiniert sind. Soll Kalium im Mittel vierfach oder sechsfach koordiniert werden, dann muß Phosphor die Koordinationszahlen (CN) 8 bzw. 12 haben, weil K_3BP_2 ($\equiv M_3M'X_2 \approx M''_2X$) im Prinzip eine 2:1-Verbindung ist. Dementsprechend ist die Struktur von **1** tatsächlich eine Variante des AlB_2 -Typs, wobei die P-Atome die Ecken trigonaler Prismen bilden, deren Zentren zu drei Vierteln von K-Atomen besetzt werden: $P_2(K_3\Box)$. Das B-Atom könnte die Lücke \Box (CN 6), das Zentrum des hierzu benachbarten P_3 -Dreiecks (CN 3) oder eine der Prismenkanten besetzen (CN 2). Das letztere ist der Fall, und die Bildung der Propadienstruktur $[P=B=P]^{3\ominus}$ wird offensichtlich nicht durch die Zusammensetzung von **1** erzwungen. Die defekten 6^3 -Netze der K-Atome werden zu Fünfeckbändern reorganisiert (Abb. 1), wodurch kurze K-K-Abstände vermieden werden ($d_{K-K} \geq 331.5$ pm statt 269 in AlB_2). Je fünf K-Atome umgeben die Taille einer $[BP_2]^{3\ominus}$ -Einheit (pentagonale Bipyramide K_5P_2) um das B-Atom mit $d_{B-K} = 307.2$ –331.5 pm). Die jeweils sechs Abstände d_{K-P} betragen für K 1 330.2–399.3 pm ($\bar{d} = 355.2$ pm) und für K 2 338.0–378.9 pm ($\bar{d} = 354.0$ pm). Die P-Atome sind an ein B-Atom gebunden und werden von neun K-Atomen (statt zwölf) koordiniert.

Das Anion $[BX_2]^{3\ominus}$ mit $D_{\infty h}$ -Symmetrie läßt drei interne Schwingungen erwarten: $\Gamma_{vib} = \sum_g^+ (RE, \nu_1) + \sum_u^+ (IR, \nu_2) + \sum_u^- (IR, \nu_3)$, mit einer Isotopenaufspaltung (^{11}B , ^{10}B) bei den IR-aktiven Moden ν_2 und ν_3 . In den IR-Spektren (Abb. 2) beobachtet man auch – neben den Gittermoden mit

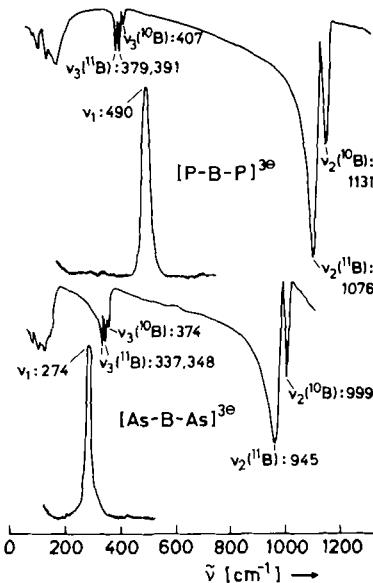


Abb. 2. IR- und Raman-Spektren von **1** (oben) und **2** (unten).

$\tilde{\nu} < 200$ cm $^{-1}$ – jeweils ein Dublett sehr hoher Frequenz (ν_2) und ein tiefer liegendes Triplet (site-Symmetrie-Aufspaltung; ν_3). $\tilde{\nu}(^{11}B)/\tilde{\nu}(^{10}B)$ ist jeweils 0.95/1, wie erwartet^[14], und die nach Siebert^[15] ermittelten Kraftkonstanten f, f', d [$N \cdot cm^{-1}$] betragen für **1** 3.78, 0.60, 0.20 und für **2** 3.00, 0.30, 0.18. Hieraus erhält man Bindungsordnungen von 1.8 bzw. 1.9, die mit den oben aus den Abständen abgeleiteten PBO's ausgezeichnet übereinstimmen.

K_3BP_2 reagiert mit Wasser, Laugen und Säuren sehr heftig. Es reagiert auch mit NH_3 sowie mit Chloralkanen in THF, jedoch stets zu heterogenen Produkten, die bisher nicht identifiziert werden konnten.

Nach neuesten theoretischen Untersuchungen von Pyykkö und Zhao^[16] erwartet man im Anion von **1** eine Bindungslänge von 183 pm. Die zugehörigen, rechnerisch ermittelten Schwingungswellenzahlen lauten 451 (ν_1), 1033 (ν_2) und 389 cm $^{-1}$ (ν_3). Im Mittel sind die berechneten Wellenzahlen um 5% kleiner als die beobachteten, während die berechnete Bindungslänge mit 6 pm um 3% größer ist als die beobachtete. Diese Diskrepanz könnte mit der Unzulänglichkeit der Rechnungen zusammenhängen, andererseits passen aber die Abweichungen gut zu Badgers Regel, nach der $\tilde{\nu} \sim f^{1/2} \sim d^{-3/2}$ ist^[17]. Im K_3BP_2 -Kristall werden durch die Wechselwirkungen mit den Kationen die effektiven Ladungen im $[BP_2]^{3\ominus}$ -Anion sicher kleiner sein als in der gasförmigen Gruppe. Die Verkürzung von d_{B-P} gegenüber dem rechnerisch ermittelten Wert wird damit verständlich. Möglicherweise ist dieser Effekt aber auch ein Indiz für eine beträchtliche Asymmetrie in der Elektronendichte der sicher stark polarisierten P-Atome. Wir planen deshalb eine Bestimmung der Kernabstände durch Neutronenbeugung.

Eingegangen am 15. August 1989 [Z 3502]

- [1] E. Zintl, *Angew. Chem.* 52 (1939) 1.
- [2] R. Juza, F. Hund, *Naturwissenschaften* 4 (1946) 121; R. Juza, W. Schulz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 269 (1952) 1.
- [3] H. Pfister, *Acta Crystallogr.* 11 (1958) 221.
- [4] H. Hahn, G. Frank, W. Klinger, A. Meyer, G. Störger, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 271 (1953) 153.
- [5] B. Eisenmann, M. Somer, *Z. Naturforsch.* 39c (1984) 736.
- [6] J. Wolf, D. Weber, H. G. von Schnering, *Z. Naturforsch. B* 41 (1986) 731.
- [7] G. Cordier, H. Ochmann, *Z. Naturforsch. B* 43 (1988) 1538.
- [8] H. Riek, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 400 (1973) 311; B. Nowitzki, R. Hoppe, *Croat. Chim. Acta* 57 (1984) 537.
- [9] B. Eisenmann, M. Somer, *Z. Naturforsch. B*, im Druck.
- [10] Die Verbindungen werden aus den reinen Elementen oder aus K, Pnicogen und BP bzw. BAs synthetisiert. Die Ausgangskomponenten (Molverhältnis K:B:Pnicogen = 3:1:2) werden in verschweißten Nb-Tiegel (Schulzrohr: Quarz) innerhalb 4 h auf 1000 (K₃As₂) bzw. 1100 K (K₃BP₂) erhitzt und innerhalb 40 h auf Raumtemperatur abgekühlt.
- [11] Kristallographische Daten: **1**: C_2/c (Nr. 15), $a = 936.2(2)$, $b = 889.4(2)$, $c = 901.3(2)$ pm, $\beta = 110.99(2)$ °, $\rho_{ber} = 1.802$ g cm $^{-3}$, $N(hkl)[N'(hkl)] = 702[523]$ mit $I > 3\sigma(I)$; $R_{all} = 0.034$. **2**: C_2/c (Nr. 15), $a = 960.8(8)$, $b = 910.8(7)$, $c = 919.4(6)$ pm, $\beta = 111.68(3)$ °, $\rho_{ber} = 2.468$ g cm $^{-3}$, $N(hkl)[N'(hkl)] = 739[608]$ mit $I > 3\sigma(I)$, $R_{all} = 0.067$. Einzelheiten zu den Strukturbestimmungen vgl. M. Somer, M. Hartweg, K. Peters, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr.*, im Druck.
- [12] H. Yamane, S. Kikkawa, M. Koizumi, *J. Solid State Chem.* 71 (1987) 1.
- [13] V. J. Goubeau, W. Anselmet, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 310 (1961) 248.
- [14] H. V. R. Dias, P. P. Power, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1320; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1270.
- [15] H. Siebert, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 273 (1953) 170.
- [16] P. Pyykkö, Y.-F. Zhao, persönliche Mitteilung, 1989.
- [17] R. M. Badger, *J. Chem. Phys.* 2 (1934) 128; *ibid.* 3 (1935) 710.

Synthese von (+)-Terrein aus L-Weinsäure

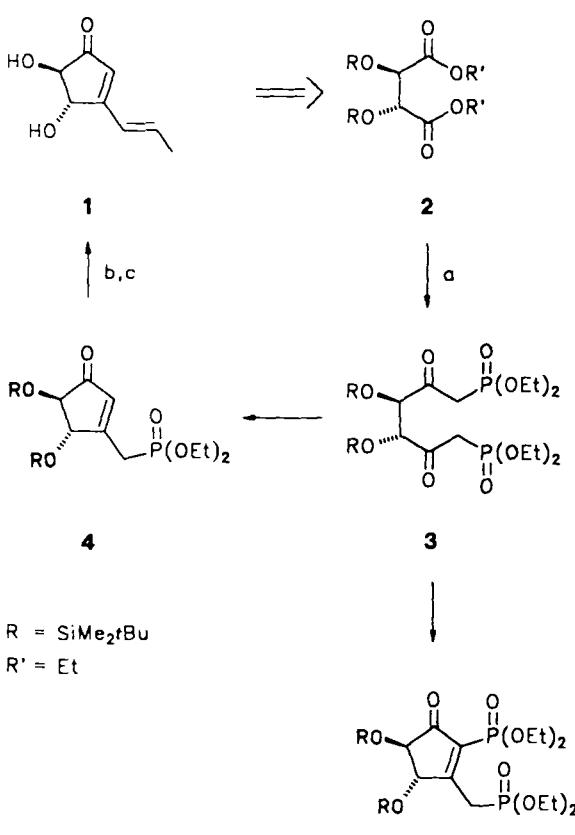
Von Hans-Josef Altenbach* und Winfried Holzapfel

(+)-Terrein ist ein Stoffwechselprodukt mehrerer Schimelpilzarten^[1], das schon 1935 isoliert wurde, dessen korrekte Struktur **1** aber erst 1955 aufgeklärt werden konn-

* Prof. Dr. H.-J. Altenbach, Dr. W. Holzapfel
Fachbereich Chemie und Chemietechnik,
Organische Chemie der Universität-Gesamthochschule
Warburger Straße 100, D-4790 Paderborn

te^[1b, 2]. Fermentativ leicht gewinnbar, aber ohne bemerkenswerte eigene biologische Aktivität, hat **1** als enantiomerenreiner, hochfunktionalisierter cyclopentanoider Baustein beispielsweise für Prostaglandinvorstufen Interesse gefunden^[3]. Die Synthese von Terrein erwies sich wegen seiner großen Empfindlichkeit gegenüber Säuren und Basen als problematisch, inzwischen sind aber drei Wege zu *rac*-**1** bekannt^[4].

Wir planten, optisch aktives Terrein **1** aus dem geeigneten geschützten L-Weinsäurederivat **2** zu synthetisieren, denn die absolute Konfiguration von **1** war von Barton et al. durch Abbau bis zur natürlichen Weinsäure abgeleitet worden^[2]. Diese Idee war um so verlockender, als eine einfache retrosynthetische Überlegung, beide Doppelbindungen in **1** durch Wittig-Horner-Olefinierungen aufzubauen, zu einem *C*₂-symmetrischen Bisketophosphonat **3** als Schlüsselverbindung führt, die aus dem Weinsäureester **2** leicht zugänglich schien^[5] (Schema 1).



Schema 1. a) 4 Äquiv. LiCH₂PO(OEt)₂, THF, -78 °C → -20 °C, 1 h; 2 Äquiv. HOAc, 20 h Raumtemperatur (RT); Flash-Chromatographie. b) NaH, THF, CH₃CHO (monomer) 18 h RT; Mitteldruck-Flüssigkeitschromatographie (MPLC): Kieselgel, CH₂Cl₂, c) 6.5 Äquiv. Et₄NCl, 6 Äquiv. KF · 2H₂O, CH₃CN, 30 h RT; MPLC: Kieselgel, CH₂Cl₂.

Als Schutz für die Alkoholfunktionen der Weinsäure diente die *tert*-Butyl(dimethyl)silylgruppe, da sie sich so schonend abspalten lässt, daß eine Isomerisierung (und Racemisierung) zum Isoterrein mit *cis*-Anordnung der Hydroxygruppen vermieden wird.

Verbindung **2** erhielt man unter Standardbedingungen^[6] durch Reaktion von L-Diethyltartrat mit *tert*-Butyl(dimethyl)silylchlorid und Imidazol in Dimethylformamid in 95% Ausbeute. Bei der Umsetzung von **2** analog der Synthesemethode für β -Ketophosphonate nach Corey et al.^[7] mit vier

Moläquivalenten Lithiomethylphosphonsäurediethylester (zwei Äquivalente werden zur Deprotonierung des sich bildenden Bisketophosphonats **3** gebraucht) wurde unerwarteterweise hauptsächlich das von **3** abgeleitete Knoevenagel-Produkt **5** isoliert; daneben entstanden geringe Anteile an **4**, dem gewünschten Produkt einer intramolekularen Wittig-Horner-Reaktion von **3**. Offenbar bildet sich sofort eine cyclische Zwischenstufe, denn das offenkettige Diaddukt **3** konnte auch durch Quenchen mit Essigsäure bei -78 °C nicht abgefangen werden. Die höchsten Ausbeuten an dem für die weitere Synthese benötigten Olefinierungsprodukt **4** werden erzielt, wenn nach Zugabe des Lithiomethylphosphonats und Erwärmen der Reaktionslösung auf -20 °C erst zwei Äquivalente Essigsäure zugegeben werden und danach noch 20 h bei Raumtemperatur gerührt wird, bevor die Reaktion wäßrig aufgearbeitet wird. Das Produktverhältnis **4**:**5** beträgt unter diesen Bedingungen 4:1. **4** und **5** lassen sich aufgrund ihrer stark unterschiedlichen Polarität leicht chromatographisch voneinander trennen, und man erhält **4** [Fp = 54 °C (Ether); $[\alpha]_D^{20} = +42.1^\circ$ (c = 1.07 in CHCl₃)] im 0.1 mol-Maßstab in einer Ausbeute von 61% bezogen auf **2**. Die Einführung der Seitenkette in der geforderten *E*-Konfiguration gelingt glatt über eine Wittig-Horner-Olefinierung von **4** mit Acetaldehyd. Das als farbloses Öl anfallende Produkt, das in seinen spektroskopischen Eigenchaften mit denen der durch Silylierung von (+)-Terrein erhaltenen Verbindung^[8] übereinstimmt, ist sehr labil und wird zur Abspaltung der Alkoholschutzgruppen direkt mit Et₄NF - *in situ* aus Et₄NCl und KF · H₂O generiert^[9] - umgesetzt. Dabei entsteht in 42% Ausbeute (bezogen auf **4**) die Zielverbindung **1**, die sich in Schmelzpunkt, ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopischen Daten und Drehwert [Fp = 122 °C (CH₂Cl₂); $[\alpha]_D^{20} = 164^\circ$ (c = 0.37 in H₂O)] als identisch mit natürlichem Terrein^[11] erweist.

Bemerkenswert erscheint an dieser einfachen Reaktionsfolge nicht nur, daß die Synthese des optisch aktiven Terreins kürzer und effektiver ist als alle bislang beschriebenen Wege zum Racemat, sondern auch, daß mit den Zwischenprodukten leicht zugängliche enantiomerenreine Fünfringbausteine zur Verfügung stehen, die sich auch für andere Zielmoleküle, etwa carbocyclische Nucleosidanaloge, nutzen lassen sollten.

Eingegangen am 6. September 1989 [Z 3539]

CAS-Registry-Nummern:

1, [582-46-7]; **2**, 124224-83-5; **4**, 124224-84-6; **5**, 124224-85-7; LiCH₂PO(OEt)₂, [41849-03-0]; L-Diethyltartrat, [87-91-2]; Acetaldehyd, [75-07-0]; L-Weinsäure, [87-69-4].

- [1] a) H. Raistrick, G. Smith, *Biochem. J.* 29 (1935) 606; *ibid.* 31 (1937) 987; b) J. F. Grove, *J. Chem. Soc.* 1954, 4693; c) A. W. Dunn, I. D. Entwistle, R. A. W. Johnstone, *Phytochemistry* 14 (1975) 2081; d) S. Kamata, H. Sakai, A. Hirota, *Agric. Biol. Chem.* 47 (1983) 2637, zit. Lit.
- [2] D. H. R. Barton, E. Miller, *J. Chem. Soc.* 1955, 1028.
- [3] G. W. Clark, P. D. Hammesfahr, P. B. Hudson, L. A. Mitscher, K. Shirahata, J. Sulko, T. Veysoglu, *Heterocycles* 13 (1979) 163, zit. Lit.
- [4] J. Auerbach, S. M. Weinreb, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 298; D. H. R. Barton, L. A. Hulshof, *ibid.* 1977, 1103; A. J. H. Klunder, W. Bos, B. Zwanenburg, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 4557.
- [5] Weitere Fünfringsynthesen ausgehend von Weinsäure: K. Ogura, M. Yamashita, G. Tsuchihachi, *Tetrahedron Lett.* 1976, 759; F. Barrière, D. H. R. Barton, J. Cleophax, A. Gateau-Olesker, S. Gero, F. Tadj, *ibid.* 26 (1985) 3121; E. J. Corey, K. Niimura, Y. Konishi, S. Hashimoto, Y. Hamada, *ibid.* 27 (1986) 2199; H. J. Bestmann, T. Moenius, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1007; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 994. Übersicht zu Weinsäure als chiralem Baustein: D. Seebach, E. Hungerbühler, *Mod. Synth. Methods* 1980, 1.
- [6] E. J. Corey, A. Venkateswarlu, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 6190.
- [7] E. J. Corey, G. T. Kwiatkowski, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 5652, *ibid.* 90 (1968) 6816.
- [8] T. Veysoglu, L. A. Mitscher, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1299.
- [9] B. L. Carpinio, A. J. Sau, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 514.