

mit derselben Elektrode nach 2 Tagen betrug die Lactatbildung  $8.4 \text{ nmol cm}^{-2} \text{ h}^{-1}$ .

Die im Vergleich zur NADH-Bildung in Abwesenheit einer NADH-verbrauchenden Reaktion hohe Lactatbildung kann dadurch erklärt werden, daß Pyruvat/Lactat im Ver-

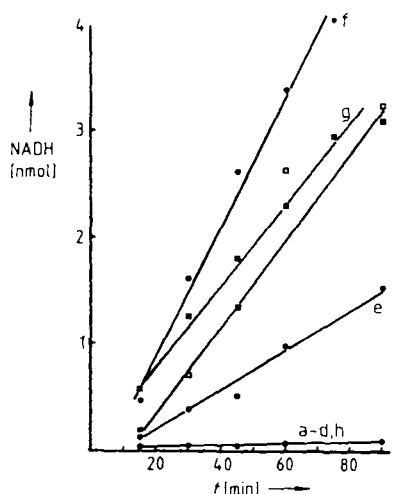


Abb. 4. Verlauf der Geschwindigkeit der NADH-Bildung von Kohlelektroden, die, wie in Abbildung 3 beschrieben, modifiziert waren. Elektrodenfläche:  $1 \text{ cm}^2$  (Glaskohlenstoff), Potential:  $-407 \text{ mV vs. NHE}$ ,  $6 \text{ mL}$  sauerstofffreier Katholyt (TRIS/HCl-Puffer,  $0.1 \text{ M}$ ,  $\text{pH } 7.0$ );  $18 \text{ } \mu\text{mol}$  NAD (Indizierung mit a)–i) wie in Abb. 3). Biolumineszenz-NADH Test:  $250 \text{ } \mu\text{L}$  Kaliumphosphatpuffer ( $25 \text{ mM}$ ,  $\text{pH } 7.0$ ) enthält  $25 \text{ nmol}$  Dithiothreitol,  $1.25 \text{ } \mu\text{g}$  Luciferase EC 1.14.14.3,  $9.5 \text{ mU}$  Flavinmononucleotid(FMN)-Oxidoreduktase EC 1.6.8.1,  $0.6 \text{ nmol}$  FMN,  $10 \text{ } \mu\text{g}$  TRITON X-100,  $5 \text{ nmol}$  Myristinaldehyd,  $150 \text{ nmol}$  NAD und  $50 \text{ } \mu\text{L}$  Probe. Meßgerät: BIOLUMAT LB 9500T, Berthold, D-7547 Wildbad.

gleich zu NAD/NADH rascher diffundieren und daß die Elektrode LDH adsorbiert<sup>[8]</sup>. Auch wird durch die Dehydrierung des NADH die NAD-Konzentration in der Reaktionsschicht erhöht.

Nach den vorstehenden Ergebnissen können bei der Verwendung von Kohlefilzen mit großer innerer Oberfläche (bezogen auf die makroskopische Oberfläche) Stromdichten erwartet werden, die im unteren Bereich der Stromdichten industrieller Verfahren liegen<sup>[9]</sup>.

Eingegangen am 17. Mai 1990 [Z. 3963]

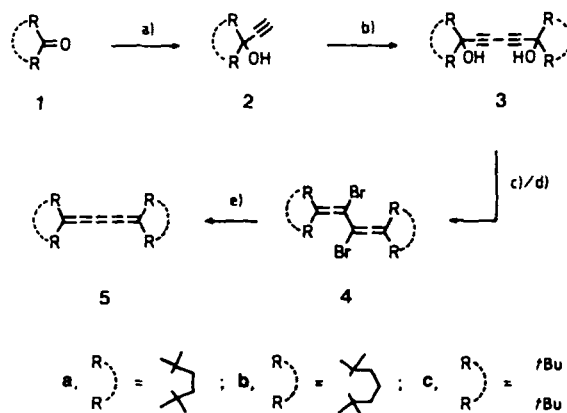
- [1] H. Simon, J. Bader, H. Günther, S. Neumann, J. Thanos, *Angew. Chem.* 97 (1985) 541–555; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 539–553.
- [2] C. van Dijk, T. van Eijs, J. W. van Leeuwen, C. Veeger, *FEBS Lett.* 166 (1984) 76–80.
- [3] C. Bourdillon, R. Lortie, J. M. Laval, *Biotechnol. Bioeng.* 31 (1988) 553–589, zit. Lit.
- [4] A. E. G. Cass, G. Davis, G. D. Francis, H. A. O. Hill, W. J. Aston, I. J. Higgins, E. V. Plotkin, L. D. L. Scott, A. P. F. Turner, *Anal. Chem.* 56 (1984) 667–671.
- [5] S. Nagata, R. Feicht, W. Bette, H. Günther, H. Simon, *Eur. J. Appl. Microbiol. Biotechnol.* 26 (1987) 263–267.
- [6] A. S. Paxinos, H. Günther, D. J. M. Schmedding, H. Simon, unveröffentlicht.
- [7] J. W. Hastings, *Methods Enzymol.* 57 (1978) 125–134; P. E. Stanley, *ibid.* 57 (1978) 215–222.
- [8] T. Eguchi, T. Iizuka, T. Kogotani, J. H. Lee, I. Urabe, H. Okada, *Eur. J. Biochem.* 155 (1986) 415–421.
- [9] C. H. Hamann, W. Vielstich: *Elektrochemie II, Elektrodenprozesse, Angewandte Elektrochemie*, Verlag Chemie, Weinheim 1981, S. 265.

## Nickel-katalysierte Cyclodimerisation von Hexapentaenen: [4]Radialene und [5]Radialenone mit cumulierten Doppelbindungen\*\*

Von Masahiko Iyoda\*, Yoshiyuki Kuwatani, Masaji Oda, Yasushi Kai\*, Nobuko Kanehisa und Nobutami Kasai\*

Cumulene<sup>[1]</sup> zeichnen sich durch eine Vielzahl reaktiver Zentren aus, die zur Synthese neuer cyclischer Dimere, Trimere und Oligomere genutzt werden können. Einem häufigeren Einsatz dieser Verbindungen in der organischen Synthese steht die nur schwierig zu kontrollierende Reaktivität im Wege. Wir haben kürzlich über die Nickel-katalysierte Cyclooligomerisation von [3]Cumulenen (Butatrienen)<sup>[2]</sup> und die Cyclodimerisation von [5]Cumulenen (Hexapentaenen)<sup>[3]</sup> berichtet. Diese Methode ist präparativ nutzbar und ermöglicht den Zugang zu den unterschiedlichsten Radialen-Derivaten. Wir möchten nun von der Nickel-initiierten Synthese neuer [4]Radialene und [5]Radialenone<sup>[4]</sup> berichten, die derselben Strategie folgt.

Tetramethyl- und Tetra-*tert*-butyl[5]cumulene dimerisieren thermisch zu Octamethylcyclododeca-1,3,7,9-tetraen<sup>[6]</sup> bzw. Tetrakis(di-*tert*-butylvinyliden)cyclobutan<sup>[7]</sup>. Die Nickel-katalysierte Cyclodimerisation von Tetraarylhexapentaenen liefert 1,2-Bis(diaryl-methylen)-3,4-bis(diarylpropadienyliden)cyclobutan als Kopf-Kopf-Dimer<sup>[3]</sup>. Demzufolge verläuft die bekannte thermische Nickel-katalysierte Dimerisation von [5]Cumulenen regioselektiv. Um Unterschiede in der Reaktivität der einzelnen Doppelbindungen zu untersuchen, haben wir die [5]Cumulene **5** in Gegenwart von Nickel-Katalysatoren umgesetzt. Die [5]Cumulene **5a–c** wurden gemäß Schema 1 synthetisiert. Ethinylierung der Ketone **1a** und **1b** mit Lithiumacetylid in THF ergab **2a** und **2b** in 91 bzw. 89% Ausbeute. Es folgte die oxidative Kupplung von **2a** und **2b** mit  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  in Pyridin-Methanol bei  $55^\circ\text{C}$  zu den Diolen **3a** (90% Ausbeute) bzw. **3b**<sup>[8]</sup>. Behandelt man **3a** mit konz. HBr in Essigsäure, so erhält man das



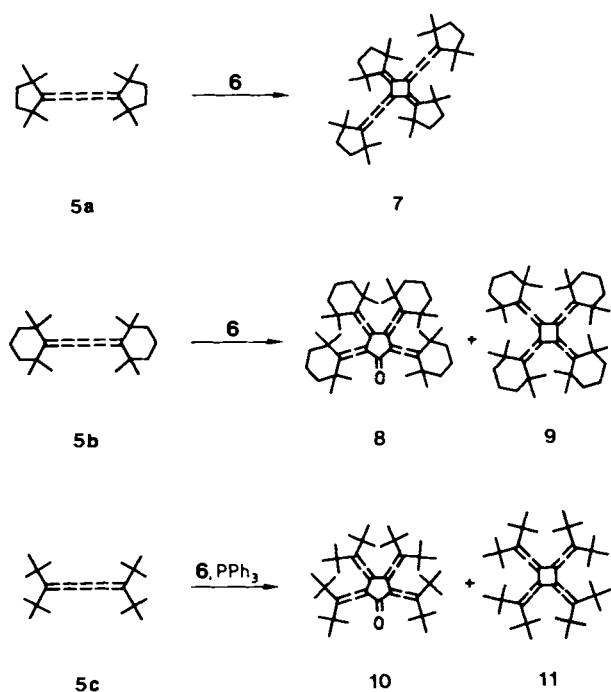
Schema 1. a)  $\text{LiC}\equiv\text{CH}$ , THF,  $-78^\circ\text{C}$  bis Raumtemperatur. b)  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Pyridin-Methanol (1:1),  $55^\circ\text{C}$ . c) HBr, AcOH, Raumtemperatur d)  $\text{PBr}_3$ , Benzol,  $50^\circ\text{C}$ . e) Zn, THF, Ultraschall.

[\*] Prof. Dr. M. Iyoda, Y. Kuwatani, Prof. Dr. M. Oda  
Department of Chemistry, Faculty of Science  
Osaka University  
Toyonaka, Osaka 560 (Japan)  
Prof. Dr. Y. Kai, Prof. Dr. N. Kasai, N. Kanehisa  
Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering  
Osaka University  
Yamadaoka, Suita, Osaka 565 (Japan)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Ciba-Geigy Foundation (Japan) for the Promotion of Science und dem Ministerium für Erziehung, Wissenschaft und Kultur, Japan (Grant-in-Aid for Scientific Research Nr. 63 540 396), gefördert.

entsprechende Dibromid **4a** (90%). Die Reduktion von **4a** mit Zink in THF ergibt dann das gewünschte [5]Cumulen **5a** (95%). Die Umwandlung von **3b** in **5b** ist bereits bekannt<sup>[8]</sup>. Das Cumulen **5c** wurde ebenfalls nach Schema 1 hergestellt [a) 88.5%; b) 89%; c/d) 84%; e) 81%]<sup>[9]</sup>.

Tetraarylhexapentaene reagieren mit  $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$  **6** in Benzol glatt zum Dimer. Dagegen liefern die weniger reaktiven Verbindungen **5a–c** mit stöchiometrischen Mengen **6** in Benzol bei derselben Temperatur nur sehr langsam das cyclische Dimer. Setzt man **5a** mit einem halben Äquivalent **6** 24 Stunden in siedendem Benzol unter Argon um, so erhält man das Kopf-Schwanz-Dimer **7** in 82% Ausbeute (Schema 2). Interessanterweise reagiert das sterisch anspruchsvollere **5b** mit einem Äquivalent **6** innerhalb von zwei Tagen in



Schema 2. **6** =  $[\text{Ni}(\text{CO})_2(\text{PPh}_3)_2]$ .

siedendem Benzol zum [5]Radialenon **8** und dem entsprechenden [4]Radialen **9** in 32 bzw. 36% Ausbeute. Die unterschiedliche Reaktivität von **5a** und **5b** gegenüber dem Nickel(o)-Komplex ist wahrscheinlich sterisch bedingt. Die Reaktion des sterisch anspruchsvollsten Cumulens **5c** mit einem Äquivalent **6** in Gegenwart von drei Äquivalenten Triphenylphosphan liefert nach acht Tagen in siedendem Benzol neben einer kleinen Menge **11** (6%) das [5]Radialenon **10** als Hauptprodukt (74%). Da die Edukte **5** leicht zugänglich sind, lassen sich die [4]Radiale **7** und **9** sowie die [5]Radialenone **8** und **10** in nur wenigen Schritten herstellen.

Die [4]Radiale und [5]Radialenone **7–11** sind gegenüber Licht und Luft sehr stabil. Molekülmodelle zeigen, daß **7** eine planare Struktur mit  $D_{2h}$ -Symmetrie zugeordnet werden kann. Die  $^1\text{H}$ - und die  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren (Tabelle 1) reflektieren seine hochsymmetrische Struktur. Die Elektronenspektren von **7** zeigen Absorptionsbanden bis zu 450 nm, was die ausgedehnte  $\pi$ -Konjugation widerspiegelt. Dagegen zeigt das Elektronenspektrum von **9** nur Absorptionsbanden bis 350 nm, welche für die „spiroorientierten“, allenischen  $\pi$ -Bindungen typisch sind. Die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten der Verbindungen **7–10**.

**7**: Gelbe Nadeln (umkristallisiert aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ -Hexan),  $\text{Fp} = 281–282^\circ\text{C}$ ; MS (70 eV):  $m/z$  592 ( $M^+$ );  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $30^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 1.23$  (s, 24 H;  $\text{CH}_3$ ), 1.45 (s, 24 H;  $\text{CH}_3$ ), 1.65 (s, 8 H;  $\text{CH}_2$ ), 1.68 (s, 8 H;  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $30^\circ\text{C}$ , TMS):  $\delta = 27.8$  (q), 30.3 (q), 40.6 (s), 41.6 (s), 46.1 (t), 48.0 (t), 118.5 (s), 136.7 (s), 145.2 (s), 148.9 (s), 155.2 (s), 155.9 (s); UV/VIS (Cyclohexan):  $\mu_{\text{max}}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 253 (4.46), 260 sh (4.42), 285 (4.22), 323 sh (4.73), 334 (4.98), 406 (3.93), 431 sh (3.82); Raman (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2005 (C=C=C=C), 1637, 1610 (C=C)

**8**: Gelbe Nadeln (aus Ethanol),  $\text{Fp} = 226–227^\circ\text{C}$ ; MS:  $m/z$  676 ( $M^+$ );  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.12$  (s, 12 H;  $\text{CH}_3$ ), 1.14 (s, 12 H;  $\text{CH}_3$ ), 1.17 (s, 12 H;  $\text{CH}_3$ ), 1.19 (s, 12 H;  $\text{CH}_3$ ), 1.34–1.47 (m, 16 H;  $\text{CH}_2$ ), 1.58–1.69 (m, 8 H;  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.0$  (t), 19.3 (t), 30.8 (q), 30.9 (q), 31.4 (q), 31.5 (q), 35.7 (t), 35.9 (t), 40.8 (s), 41.7 (s), 101.4 (s), 107.7 (s), 126.9 (s), 128.1 (s), 191.9 (s, CO), 196.7 (s), 202.4 (s); UV/VIS (Cyclohexan):  $\mu_{\text{max}}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 215 (4.78), 246 (4.70), 263 sh (4.22), 298 (3.64), 313 (3.47), 378 (3.39), 408 sh (3.26); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1941, 1919 (C=C=C), 1691 (C=O)

**9**: Farblose Nadeln (aus Ether-Ethanol),  $\text{Fp} = 315^\circ\text{C}$  (Subl.); MS:  $m/z$  648 ( $M^+$ );  $^1\text{H}$ -NMR (90 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.12$  (s, 48 H;  $\text{CH}_3$ ), 1.25–1.80 (m, 24 H;  $\text{CH}_2$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (22.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 19.2$  (t), 31.7 (q), 35.5 (t), 40.9 (s), 109.4 (s), 127.6 (s), 192.5 (s), UV/VIS (Cyclohexan):  $\mu_{\text{max}}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 215 (5.13), 252 sh (4.27), 259 (4.28), 268 sh (4.19), 300 (3.38), 318 (3.42); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1957, 1917 (C=C=C)

**10**: Gelbe Prismen (aus Ether-Methanol),  $\text{Fp} = 220^\circ\text{C}$  (Subl.); MS:  $m/z$  628 ( $M^+$ );  $^1\text{H}$ -NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.24$  (s, 36 H;  $t\text{Bu}$ ), 1.25 (s, 36 H;  $t\text{Bu}$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 32.2$  (q), 32.5 (q), 36.6 (s), 36.7 (s), 100.7 (s), 107.0 (s), 129.0 (s), 130.6 (s), 192.2 (s, CO), 199.2 (s), 205.1 (s); UV/VIS (THF):  $\mu_{\text{max}}$  [nm] (log  $\epsilon$ ) = 244 (4.67), 270 sh (4.15), 300 sh (3.75), 315 sh (3.36), 378 (3.36), 408 (3.27); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 1908 (C=C=C), 1691 (C=O)

NMR-Spektren der [5]Radialenone **8** und **10** sprechen ebenfalls für die erwarteten symmetrischen Strukturen. In den IR-Spektren findet man die beiden charakteristischen Banden  $\alpha,\beta;\beta,\gamma$ -ungesättigter Ketone bei  $\tilde{\nu} = 1940–1910$  (C=C=C) und  $1690\text{ cm}^{-1}$  (C=O). Die Adsorption der Ketone **8** und **10** auf Kieselgel ruft eine hellgelbe Färbung hervor, während die Elektronenspektren von **8** und **10** in  $\text{CF}_3\text{COOH}$  eine beträchtliche bathochrome Verschiebung zeigen, die bis etwa 700 nm reicht und von einer tiefvioletten Färbung begleitet wird.

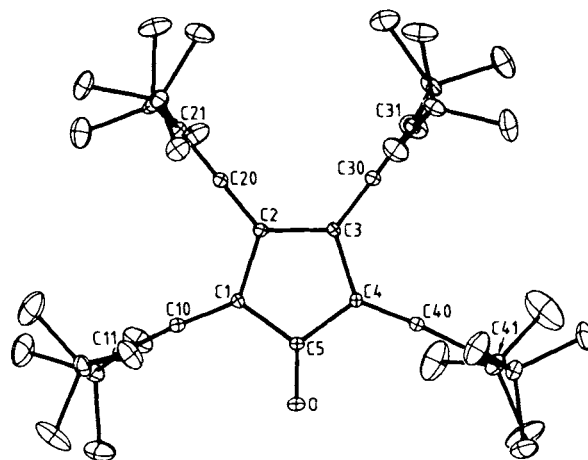


Abb. 1. Struktur von **10** im Kristall (ORTEP, Schwingungsellipsoide der Nichtwasserstoffatome mit 10% Wahrscheinlichkeit). Wichtige Bindungslängen (Å) und -winkel [ $^\circ$ ] (geschätzte Standardabweichung 0.009–0.011 Å bzw. 0.7–0.8 $^\circ$ ): C1–C2 1.492, C2–C3 1.483, C3–C4 1.490, C4–C5 1.488, C5–C1 1.476, C5–O 1.206, C1–C10 1.322, C10–C11 1.302, C2–C20 1.318, C20–C21 1.312, C3–C30 1.320, C30–C31 1.310, C4–C40 1.325, C40–C41 1.286, C1–C2–C3 107.8, C2–C3–C4 107.8, C3–C4–C5 108.1, C4–C5–C1 107.7, C5–C1–C2 108.4, C1–C2–C20 123.9, C20–C2–C3 128.4, C2–C3–C30 126.4, C30–C3–C4 125.7, C40–C4–C5 122.0, C4–C5–O 126.2, C2–C1–C10 129.2, C3–C4–C40 129.9, O–C5–C1 126.0, C5–C1–C10 122.4, C1–C10–C11 175.4, C2–C20–C21 177.7, C3–C30–C31 179.2, C4–C40–C41 175.4.

Zur weiteren Klärung der Bindungsverhältnisse im präzedenzenlosen [5]Radialenon **10** wurde eine Röntgenstrukturanalyse<sup>[10]</sup> durchgeführt. Im Kristallgitter liegen zwei kristallographisch unabhängige Moleküle vor, die im wesentlichen die gleiche Struktur aufweisen, einschließlich der Konformation der *tert*-Butylgruppen. Abbildung 1 zeigt die Struktur von **10** im Kristall, wobei besonders der nahezu ebene Cyclopentanonring erwähnenswert ist. Die maximale Abweichung der einzelnen Atome des zentralen fünfgliedrigen Ringes von der besten Ebene liegt bei 0.03 Å. Die planare Struktur schließt auch die exocyclischen allenischen Doppelbindungen ein (maximale Abweichung von der besten Ebene 0.24 Å). Die Bindungslängen im Carbonyl- und Alkenteil des Moleküls weisen normale Werte auf. Dagegen weichen die Bindungswinkel C2-C1-C10 (129.2(6)°) und C3-C4-C40 (129.9(7)°) beträchtlich von dem erwarteten Wert von 126° ab – trotz des großen Abstandes zwischen den Methylgruppen benachbarter *tert*-Butylsubstituenten. Eine ähnliche Winkeldeformation, die jedoch auf der Abstoßung zwischen den Ringsubstituenten beruht, findet man auch in Tetrakis(1,3-dithiaindanylidene)cyclopentanone<sup>[11]</sup>. Diese Verbindung liegt in der Halbsessel-Konformation vor. Die planare Struktur von **10** ist möglicherweise auf das Fehlen abstoßender Wechselwirkungen zwischen den *tert*-Butylsubstituenten zurückzuführen, was wiederum im „verlängerten“ exocyclischen  $\pi$ -System (Allen statt Doppelbindung) begründet ist.

Nickel-katalysierte Reaktionen eröffnen Möglichkeiten zur Synthese hoch ungesättigter Verbindungen mit funktionellen Gruppen<sup>[12]</sup>. Diese Ergebnisse demonstrieren die Nützlichkeit der Nickel-katalysierten Cyclooligomerisation für die Synthese hoch ungesättigter Moleküle mit einzigartigen Strukturen.

Eingegangen am 21. März 1990 [Z 3864]

- [1] Über die Synthese von Cumulen und ihren Eigenschaften siehe: H. Fischer in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Alkenes*, Wiley-Interscience, New York 1964, S. 1025ff; H. Hopf in S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of Ketenes, Allenes and Related Compounds*, Wiley-Interscience, New York 1980, S. 779ff.
- [2] M. Iyoda, S. Tanaka, M. Nose, M. Oda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1058; M. Iyoda, S. Tanaka, H. Otani, M. Nose, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 8494.
- [3] M. Iyoda, Y. Kuwatani, M. Oda, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3761.
- [4] *n*-gliedrige cyclische Ketone mit  $(n-1)$  Methylenheiten sind eine interessante Stoffklasse, für die wir den allgemeinen Namen [n]Radialenone vorschlagen. Nach dieser Nomenklatur ist das von Stehling und Wilke<sup>[5]</sup> synthetisierte Tetraisopropylidencyclopentanone als Octamethyl[5]-radialenon zu bezeichnen.
- [5] L. Stehling, G. Wilke, *Angew. Chem.* 97 (1985) 505; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 496.
- [6] L. T. Scott, G. J. DeCicco, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2663; C. Santiago, K. N. Houk, G. J. DeCicco, L. T. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 692.
- [7] H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 3155; *ibid.* 93 (1971) 4527.
- [8] F. Bohlmann, K. Kieslich, *Chem. Ber.* 87 (1954) 1363.
- [9] T. Negi, T. Kaneda, H. Mizuno, T. Toyoda, Y. Sakata, S. Misumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 47 (1974) 2398.
- [10] Kristallstrukturdaten von **10**:  $C_{45}H_{72}O$ ,  $M_r = 629.1$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 16.400(2)$ ,  $b = 21.176(1)$ ,  $c = 28.087(3)$  Å,  $\beta = 116.07(1)^\circ$ ,  $V = 8762.0(16)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 0.953$  g cm<sup>-3</sup>. Die Transformation 100/010/101 gibt eine verkleinerte Zelle der Raumgruppe  $P2_1/c$ . Datensammlung: Rigaku-Vierkreisdiffraktometer, Nickel-gefilterte  $Cu_K\alpha$ -Strahlung, Kristallgröße  $0.3 \times 0.3 \times 0.3$  mm. Um die Zersetzung der Kristalle zu verhindern, wurden diese durch ein Kollodium geschützt. 11 023 Reflexe bis zu einem Winkel von  $2\theta = 120^\circ$ , 7355 Reflexe mit  $F_o > 3\sigma F_o$  für die Verfeinerung benutzt. Intensitäten hinsichtlich Lorentz- und Polarisierungseffekten korrigiert, keine Absorptionskorrektur [ $\mu(Cu_K\alpha) = 3.8$  cm<sup>-1</sup>]. Strukturauflösung mit direkten Methoden (SHELXS-86), Verfeinerung im Vollmatrixverfahren, Methode der kleinsten Quadrate (XRAY-76). Die anisotrope Verfeinerung ergab ungewöhnlich große ther-

mische Schwingungen der *tert*-Butylsubstituenten. Alle Wasserstoffatome der Methylgruppen der *tert*-Butylsubstituenten ließen sich nur sehr schwer in den Differenz-Fourier-Karten lokalisieren.  $R = 0.118$  und  $R_w = 0.161$  mit  $w = [\sigma^2(F_o) + 0.003(F_o)^2]^{-1}$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstruktur können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitates angefordert werden.

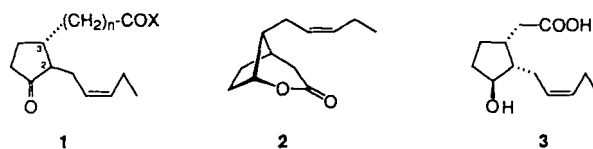
- [11] T. Sugimoto, Y. Misaki, Y. Arai, Y. Yamamoto, Z. Yoshida, Y. Kai, N. Kasai, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 628.
- [12] G. Wilke, *Angew. Chem.* 100 (1988) 189; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 185.

## Bausteine zur Synthese von enantiomerenreinen Jasmonoiden: Synthese von (+)-Methylepjasmonat\*\*

Von Günter Helmchen\*, Andreas Goeke, Gilbert Lauer, Matthias Urmann und Jürgen Fries

Jasmonoide des Typs **1** ( $n = 1, 3, 5$ ) sowie Reduktionsprodukte hiervon sind im Pflanzenreich weit verbreitet<sup>[1]</sup>. Am bekanntesten ist der Ester **1**,  $n = 1$ ,  $X = OCH_3$ , ein geschätzter Duftstoff<sup>[1b]</sup>, der in Jasmin- und in Rosmarinöl vorkommt. Dieser Ester und die entsprechende Carbonsäure (**1**,  $n = 1$ ,  $X = OH$ ) sind endogene Wachstumsregulatoren in Pflanzen<sup>[1a]</sup>.

Neuere Untersuchungen werfen die Frage nach der relativen Konfiguration der Wirkstoffe auf. So konnten Acree und Nishida et al. durch aufwendige Trennungen die Stereoisomere **1a**, **b** und ihre Enantiomere rein erhalten<sup>[2]</sup>. Nur **1a** (Methylepjasmonat), das sehr leicht zu **1b** (Methyljasmonat) isomerisiert, duftet<sup>[2]</sup>. In den oben angeführten Pflanzenölen (Gleichgewichtsgemisch) kommt es neben **1b** zu lediglich 5% vor. Ferner hat **1a** Pheromonwirkung, während **1b** inaktiv ist<sup>[3]</sup>. Schließlich wurde gezeigt, daß die biogenetischen Vorstufen der Jasmonoide *cis*-konfigurierte Cyclopentane sind<sup>[4]</sup>, und es fällt auf, daß dies auch für alle reduzierten Verbindungen wie das Lacton **2**<sup>[5]</sup> und Cucurbinsäure **3**<sup>[6]</sup> gilt, bei denen eine Epimerisierung an C-2 nicht möglich



- a**  $n = 1$ ,  $X = OCH_3$ , 2,3-*cis*  
**b**  $n = 1$ ,  $X = OCH_3$ , 2,3-*trans*

ist. Wir haben nun eine Synthesestrategie entwickelt, die die Verbindungen der *cis*-Reihe in größerem Substanzmaßstab in breiter struktureller Vielfalt stereoselektiv und enantiomerenrein zugänglich macht. Während mehrere Synthesen von

[\*] Prof. Dr. G. Helmchen, Dipl.-Chem. A. Goeke, Dipl.-Chem. G. Lauer, Dipl.-Chem. M. Urmann, Dipl.-Chem. J. Fries  
 Organisch-chemisches Institut der Universität  
 Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Die Ergebnisse wurden auf dem 11th International Symposium, Synthesis in Organic Chemistry (Oxford, 26. Juni 1989), vorgetragen. Wir danken Dr. J. Weetman und T. Lobreyer für orientierende Vorversuche sowie Prof. K. Weinges, in dessen Arbeitskreis parallel eine Synthese von (+)-**1a** durchgeführt wurde, für den Austausch von Informationen.