

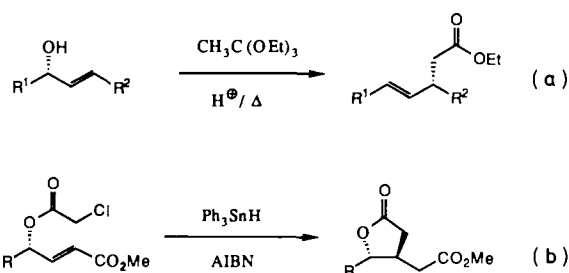
- [5] Die blaue Farbe der Lösung bleibt bestehen, wenn die Reaktionstemperatur bei -78°C gehalten wird.
- [6] B. Olbrich-Deussner, W. Kaim, G. Gross-Lannert, *Inorg. Chem.* 28 (1989) 3113, zit. Lit.
- [7] J. S. Chappel, A. N. Bloch, W. A. Bryden, M. Maxfield, T. O. Peolhier, D. O. Cowan, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2442.
- [8] J. B. Torrance, B. A. Scott, F. B. Kaufman, *Solid State Commun.* 17 (1975) 1369.
- [9] Einkristall-Röntgenstrukturanalyse von $1 \cdot 2\text{THF}$ bei -100°C : $\text{Re}_2\text{Cl}_9\text{P}_2\text{O}_7\text{N}_4\text{C}_{120}\text{H}_{108}$, $M_r = 2914.44$, triklin, Raumgruppe $P1$, $a = 14.311(4)$, $b = 23.25(7)$, $c = 12.205(3)$ Å, $\alpha = 97.35(2)$, $\beta = 103.75(2)$, $\gamma = 72.73(2)^{\circ}$, $V = 3761(2)$ Å³, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber}} = 2.573$ g cm⁻³. Kristallgröße $0.30 \times 0.10 \times 0.05$ mm³. Die Metallatome wurden mit der Patterson-Fourier-Methode lokalisiert. Sämtliche Nichtwasserstoffatome wurden abwechselnd durch Anwendung der Methode der kleinsten Quadrate und Differenz-Fourier-Synthese erhalten. Da die Kristalle nur schwache Beugung zeigten, wurden die Daten zwischen 4 und 35° in 2θ gesammelt. Mit den zur Verfügung stehenden Daten wurden mit Hilfe des SHELEX-Programms die Phenylgruppen als starre Körper unter Verwendung von anisotropen Temperaturfaktoren für die sechs Kohlenstoffatome und einem Parameter für die Wasserstoffatome verfeinert. Die P-C-Abstände wurden wie auch die Abstände im TCNQ-Ring festgesetzt. Die TCNQ-Atome wurden isotrop verfeinert. Danach ergab sich für das Daten/Parameter-Verhältnis ein Wert von 0.076 . Die Struktur konvergiert mit R - und R_w -Werten von 0.0715 und 0.0749 für 2073 beobachtete Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Crystallographic Data Centre, Cambridge University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB21EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [10] T. J. Barder, F. A. Cotton, L. R. Falvello, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 1258.
- [11] a) P. E. Fanwick, A. C. Price, R. A. Walton, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2601; b) A. C. Price, R. A. Walton, *Polyhedron* 6 (1987) 729, zit. Lit.
- [12] R. Gross, W. Kaim, *Angew. Chem.* 99 (1987) 257; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 251.
- [13] a) A. Aumüller, S. Hünig, *Angew. Chem.* 96 (1984) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 447; b) *Liebigs Ann. Chem.* 1986, 142, 165; c) A. Aumüller, E. Hädicke, S. Hünig, A. Schätzle, J.-U. von Schütz, *Angew. Chem.* 96 (1984) 439; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 449; d) A. Aumüller, P. Erk, G. Klebe, S. Hünig, J.-U. von Schütz, H.-P. Werner, *ibid.* 98 (1986) 759 bzw. 25 (1986) 740; e) A. Aumüller, P. Erk, S. Hünig, H. Meixner, J.-U. von Schütz, *Liebigs Ann. Chem.* 1987, 997; f) P. Erk, H.-J. Gross, S. Hünig, U. Langohr, H. Meixner, H.-P. Werner, J.-U. von Schütz, H. C. Wolf, *Angew. Chem.* 101 (1989) 1297; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 28 (1989) 1245.

Intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen: Diastereofaciale Selektivität und Kopplung mit einer aliphatischen Claisen-Umlagerung**

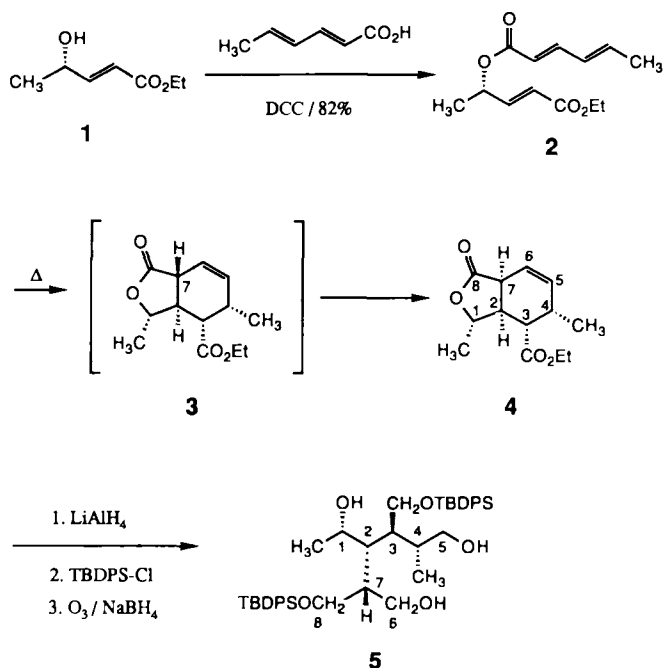
Von Johann Mulzer*, Harald Bock, Wolfgang Eck,
Jürgen Buschmann und Peter Luger

Intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen (IMDA-Reaktionen) sind wegen ihrer hohen Regio- und Stereoselektivität häufig untersucht worden^[1]. Uns interessierten zwei Aspekte dieser Reaktion: 1) Wie kann sie zum raschen Aufbau acyclischer chiraler Verbindungen benutzt werden? 2) Läßt sie sich wie andere pericyclische Sechs-Elektronen-Prozesse (Cope^[2] oder En-Reaktion^[3]) mit der aliphatischen Claisen-Umlagerung zu einer Tandem-Reaktion koppeln?

Allylische Hydroxygruppen kann man in unterschiedlicher Weise zur stereokontrollierten C-C-Verknüpfung an der nachbarständigen Doppelbindung (C-O \rightarrow C-C-Induktion) benutzen, wie die Beispiele in Gleichung (a) (1,3-Chiralitäts-transfer^[4]) und (b) (1,2-Induktion durch radikalische Cyclisierung^[5]) zeigen. Auf diese Weise können jedoch nur maximal zwei (a) oder drei (b) Stereozentren neu angelegt wer-



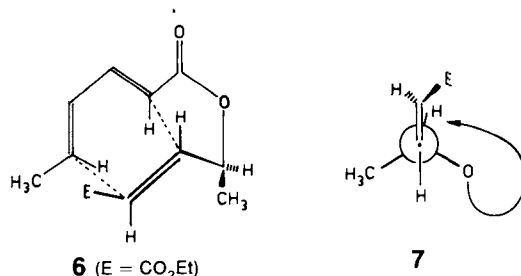
den; bei der Diels-Alder-Reaktion hingegen lassen sich bis zu vier Stereozentren in einem Schritt erzeugen. Deshalb veresterten wir den aus *O*-Tetrahydropyranyl(THP)-Lactaldehyd in zwei Stufen erhältlichen Hydroxyester **1** mit Sorbinsäure zum Trien **2**, das beim Erhitzen (Xylol, 160°C , 3 d) den Bicyclus **4** (81 % neben zwei weiteren Diastereomeren (5 und 9 %, HPLC-Analyse) liefert (Schema 1). Nach einer Kri-



Schema 1. DCC = Dicyclohexylcarbodiimid; TBDPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl.

stallstrukturanalyse^[6] von **4** sind H-2 und H-7 *cis*-ständig, was im Widerspruch zur (*E,E*)-Konfiguration des Diensystems von **2** steht. Vermutlich ist das Primärprodukt **3** in situ an der C-H-aciden 7-Position epimerisiert.

Die relative Konfiguration an den vier neuen Chiralitätszentren von **3** könnte ihre Ursache darin haben, daß **2** aus der Konformation **6** heraus reagiert, in der die Methylgruppe vom Reaktionszentrum wegweist. Die zugehörige Newman-Projektion **7** zeigt, daß der Angriff auf das Dienophil Houks Modell^[7] folgt.



[*] Prof. Dr. J. Mulzer, Dipl.-Chem. H. Bock, Dipl.-Chem. W. Eck
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
Takustraße 3, W-1000 Berlin 33

Dr. J. Buschmann, Prof. Dr. P. Luger
Institut für Kristallographie der Freien Universität Berlin

[**] Diese Arbeit wurde vom Graduiertenkolleg „Strukturaufklärung und Synthese niedermolekularer Verbindungen“, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Schering AG, Berlin-Bergkamen, gefördert.

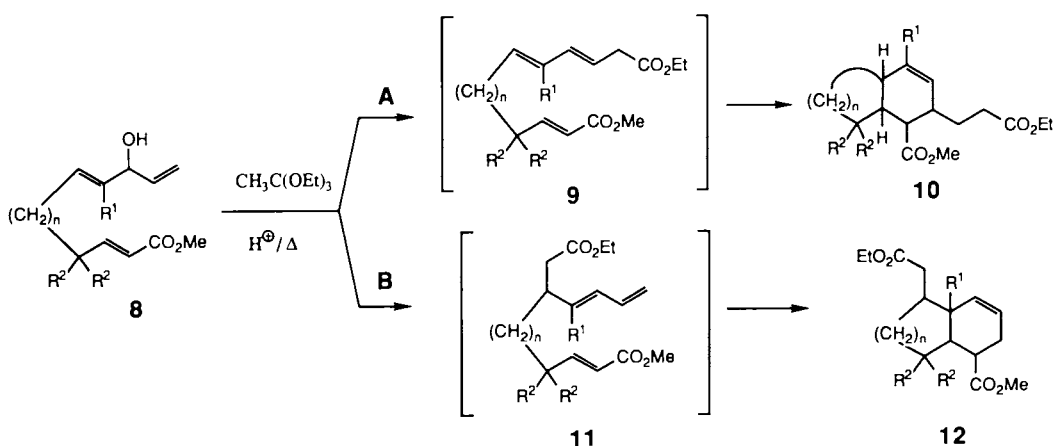
Die Öffnung von **4** zu acyclischen Folgeprodukten kann wegen der hohen Funktionalisierung auf vielfältige Weise erfolgen, z. B. zu **5**, das insgesamt fünf differenzierbare Hydroxyfunktionen enthält. Die chirale Information von **1** ist also mit hoher Selektivität auf die Zentren C-2,3,4 und 7 der offenkettigen Verbindung **5** (Bezifferung willkürlich) übertragen worden.

Als Tandem-Reaktion wird häufig die Kopplung zweier Einzelreaktionen bezeichnet, die ohne Änderung der Reaktionsbedingungen und ohne Anhäufung eines Zwischenproduktes hintereinander ablaufen^[8]. Wir beschreiben in Schema 2 das erste Beispiel der Kopplung einer aliphatischen Claisen-Umlagerung mit einer IMDA-Reaktion^[9].

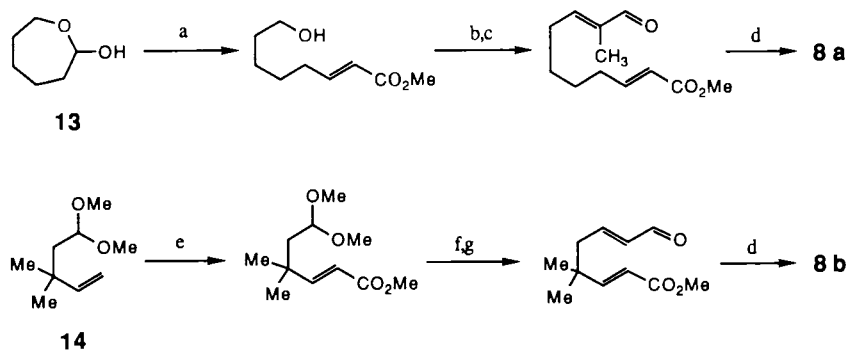
Die gemäß Schema 3 aus den bekannten Vorläufern **13**^[10] und **14**^[11] hergestellten Trienole **8a** bzw. **8b** gehen beim Erhitzen mit Orthoessigsäureethylester in Diglyme (2 Mol-%

durch den Substitutionsgrad der innenständigen Doppelbindung gesteuert^[12]. Ist diese trisubstituiert (**8a**), so dominiert Weg A, und es entsteht über Intermediat **9a** vornehmlich das Cyclisierungsprodukt **10a**. Im Fall der Disubstitution (**8b**) hingegen sind die Wege A und B nahezu gleichberechtigt, so daß **9b** und **11b** etwa im selben Verhältnis entstehen. b) Der Einfluß von *n* äußert sich darin, daß die zu ungünstigen Ringgrößen führenden Cyclisierungen (**9b** → **10b** und **11a** → **12a**) nicht stattfinden. Dies hat zur Folge, daß bei der Umsetzung von **8b** die Verbindungen **9b** und **12b** zu etwa gleichen Teilen gefunden werden, während aus **8a** **10a** als dominierendes Produkt hervorgeht.

Stereochemisch laufen die Cyclisierungen **9a** → **10a** und **11b** → **12b** unterschiedlich ab. **12b** fällt als 43:35:14:4-Gemisch der vier Diastereomere an, während **10a** mit einer Diastereomerenverteilung von 91:9 (HPLC-Analyse) ent-



Schema 2. **8a**–**12a**: *n* = 3, *R*¹ = Me, *R*² = H; **8b**–**12b**: *n* = 1, *R*¹ = H, *R*² = Me.

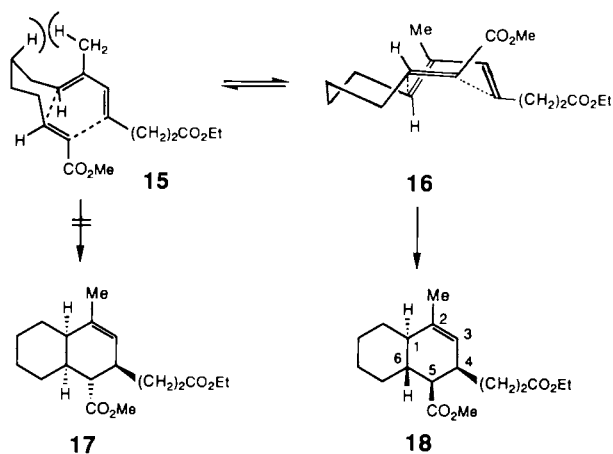


Schema 3. a) $\text{Ph}_3\text{PCHCO}_2\text{Me}$, CHCl_3 , Δ (61%, *E/Z* = 10:1); b) Dimethylsulfoxid, CH_2Cl_2 , $(\text{CO})_2\text{Cl}_2$, -60°C (quant.); c) $\text{Ph}_3\text{PC}(\text{CH}_3)\text{CHO}$, CHCl_3 , Δ (73%); d) $(\text{CH}_2=\text{CH})\text{MgCl}$, Et_3O , -15°C (70–80%); e) $\text{OsO}_4/\text{NaIO}_4$ (80%); Pyridin, H_2O ; $\text{Ph}_3\text{PCHCO}_2\text{Me}$, CHCl_3 , Δ (70%); f) $\text{SiO}_2/\text{CH}_2\text{Cl}_2/p\text{-TsOH}$ (95%); g) Ph_3PCHCHO , CHCl_3 , Δ (71%).

Propionsäure, 160°C , 48 h) Claisen-Umlagerungen gemäß Weg A und B ein, an die sich die spontane Diels-Alder-Reaktion zu **10** bzw. **12** anschließt. Aus der Analyse der Reaktionsabläufe (Tabelle 1) ergibt sich folgendes: a) Das relative Ausmaß der Produktbildung über die Wege A und B wird

Tabelle 1. Analyse der Tandem-Reaktionen von **8**; siehe auch Schema 2.

Verb.	Diels-Alder-Reaktion zu		Produkte	
	10 (Weg A)	12 (Weg B)	erwartet	gefunden (Ausb. [%], Verhältnis)
8a (<i>n</i> = 3)	günstig: [6.6]-Bicyclus	ungünstig: [7.6]-Bicyclus	10 , 11	10a/11a (75, 10:1)
8b (<i>n</i> = 1)	ungünstig: [4.6]-Bicyclus	günstig: [5.6]-Bicyclus	9 , 12	9b/12b (72, 1.3:1)



steht. Die relative Konfiguration des Hauptdiastereomers **18** von **10a** wurde durch Nuclear-Overhauser-Enhancement (NOE)-NMR-Differenzspektroskopie bestimmt^[13]. Man kann sich den Ablauf der Cyclisierung von **9a** zu **10a** anhand der Konformationen **15** und **16** verdeutlichen, von denen **15** gegenüber **16** durch die transannuläre H-Methyl-Abstoßung benachteiligt erscheint, so daß das Cyclisierungsprodukt **17** nur im geringen Umfang gebildet wird. Tabelle 2 enthält

Tabelle 2. Analytische Daten der Verbindungen **4**, **12b** (Hauptdiastereomer) und **18**. ¹H-NMR: 270 MHz, CDCl₃, TMS als interner Standard; ¹³C-NMR: 67.5 MHz, CDCl₃, TMS.

4: [α]_D²⁰ = +32.5 (c = 2, CHCl₃); ¹H-NMR: δ = 0.90 (d, J = 7 Hz, 3H; CH₃), 1.29 (t, J = 7 Hz, 3H; CH₃), 1.48 (d, J = 7 Hz, 3H; CH₃), 2.68 (m, 3H), 3.35 (ddd, J = 2.5, 4.5, 8 Hz, 1H), 4.19 (q, J = 7 Hz, 1H), 4.21 (q, J = 7 Hz, 1H), 4.34 (dq, J = 1, 7 Hz, 1H), 5.84 (dd, J = 4.5, 10 Hz, 1H), 5.97 (ddd, J = 2.5, 6, 10 Hz, 1H); ¹³C-NMR: δ = 14.03, 15.436, 20.38, 30.248, 36.797, 38.417, 44.860, 60.612, 79.917, 119.503, 133.691, 172.877, 175.630; IR (Film): ν̄ = 2980, 1800–1700, 1380, 1280, 1250, 1230, 1175, 1110, 1035, 1020, 970 cm⁻¹; C,H-Elementaranalyse

12b: ¹H-NMR: δ = 0.86, 1.01 (2 x s, je CH₃), 1.19 (t, J = 6 Hz, CH₃), 1.63–1.77 (m, 2H), 1.92–2.11 (m, 2H), 2.13–2.29 (m, 4H), 2.31–2.42 (m, 1H), 2.49 (dd, J = 5, 15 Hz, 1H), 3.60 (s, OCH₃), 4.07 (q, J = 6 Hz, 2H), 5.58–5.75 (m, 2H); IR (Film): ν̄ = 2950, 1735, 1160, 1030 cm⁻¹; MS (EI, 80 eV, 100 °C): m/z 294 (M⁺), 279, 262, 249, 234, 219, 206, 191, 147, 131, 119, 105, 91, 79; HRMS: 279.1594 (ber. für M⁺ – CH₃; 279.1596)

18: ¹H-NMR: (Zuordnungen durch ¹H-¹H-COSY): δ = 0.77–0.97 (m, 1H), 0.86–1.06 (m, 1H), 1.23 (t, J = 7 Hz, CH₃), 1.22–1.38 (m, 1H), 1.26–1.43 (m, 1H), 1.44–1.61 (m, 1H; 6-H), 1.50–1.79 (m, 2H), 1.56–1.74 (m, 1H; 1-H), 1.62 (s, 3H; 2-CH₃), 1.69–1.80 (m, 1H), 1.76–1.88 (m, 1H), 1.89–2.00 (br. d, 1H), 1.99–2.11 (br. d, 1H), 2.18–2.50 (m, 2H), 2.28–2.45 (m, 1H; 4-H), 2.54 (dd, J = 5.5, 10.5 Hz, 1H; 5-H), 3.65 (s, OCH₃), 5.10 (q, J = 7 Hz, 2H), 5.36 (dq, J = 1.5, 3 Hz, 1H; 3-H); ¹³C-NMR: δ = 14.08, 20.73, 26.24, 26.87, 27.80, 29.64, 30.49, 32.01, 35.78, 37.39, 45.45, 49.56, 50.86, 60.01, 123.05, 136.95, 173.37, 174.03; MS (EI, 80 eV, 40 °C): m/e = 308 (M⁺), 276, 263, 248, 220, 202, 174, 161, 147, 119, 105, 91, 79; IR (Film): ν̄ = 2930, 1735, 1160 cm⁻¹; HRMS: 308.1987 (ber. für M⁺ 308.1987), 276.1726 (ber. für M⁺ – CH₃OH: 276.1725.)

einige analytische Daten der Schlüsselverbindungen **4**, **12b** (Hauptdiastereomer) und **18**.

Eingegangen am 22. November 1990 [Z 4289]

CAS-Registry-Nummern:

1, 132341-85-6; **2**, 132298-17-0; **3**, 132298-18-1; **4**, 132298-19-2; **5**, 132298-20-5; **8a**, 132298-22-1; **8b**, 132298-21-6; **9b**, 132298-23-8; **10a**, 132298-24-9; **11a**, 132298-25-0; **12b**, 132298-26-1; **13**, 93545-84-7; **14**, 79898-62-7; **16**, 132298-27-2; **18**, 132298-29-4; (E)-HO(CH₂)₂CH=CHCO₂Me, 68750-31-2; (E)-HO(CH₂)₂CH=CHCO₂Me, 132298-28-3; OHCCCH=CH(Me)(CH₂)₄CH=CHCO₂Me, 132298-30-7; (MeO)₂CHCH₂C(Me)₂CH=CHCO₂Me, 132298-31-8; (E)-OHCCCH₂C(Me)₂CH=CHCO₂Me, 132298-32-9; OHCCCH=CHCH₂C(Me)₂CH=CHCO₂Me, 132298-33-0.

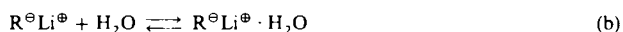
- [1] Übersichten: G. Brieger, J. N. Bennett, *Chem. Rev.* **80** (1980) 63; E. Ciganek, *Org. React.* **32** (1984) 1; A. G. Fallis, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 183; Einzelbeispiele: R. K. Boekman, Jr., D. M. Demko, *J. Org. Chem.* **47** (1982) 1789; G. Stork, E. Nakamura, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 5510; H. Dyke, P. G. Steel, E. J. Thomas, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1989**, 525; J. W. Coe, W. R. Roush, *J. Org. Chem.* **54** (1989) 915; K. Takeda, Y. Igarishi, K. Okazai, E. Yoshii, K. Yamaguchi, *ibid.* **55** (1990) 3431, zit. Lit.
- [2] A. F. Thomas, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 3281; F. E. Ziegler, J. J. Piwinski, *ibid.* **101** (1979) 1611.
- [3] T. Mandai, S. Matsumoto, M. Kohama, M. Kawada, J. Tsuji, S. Saito, T. Moriwake, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 5671, zit. Lit.
- [4] Übersicht: R. K. Hill in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3, Academic Press, Orlando, FL, USA 1984, S. 503ff.
- [5] S. Hanessian, R. DiFabio, J.-F. Marcoux, M. Prud'homme, *J. Org. Chem.* **55** (1990) 3436; G. Stork, M. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 500.
- [6] Die Kristallstrukturanalyse wurde an racemischem **4** vorgenommen (Fp < 20 °C). Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55094, der Autoren und des Zeitschriftenzitates angefordert werden. Die Synthese von optisch aktivem **4** wurde mit (S)-**1** durchgeführt (Daten siehe Tabelle 2).

- [7] P. Caramella, N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2438; K. N. Houk, M. N. Paddon-Row, N. G. Rondan, Y. D. Wu, K. F. Brown, D. C. Spellmeyer, J. T. Metz, Y. Li, R. J. Loncharich, *Science* **231** (1986) 1108.
- [8] Darin liegt der Unterschied zu Reaktionsfolgen, bei denen man die Schritte getrennt voneinander durchführen kann. Vgl. auch F. E. Ziegler, *Chem. Rev.* **88** (1988) 1423; T. Nakai, K. Mikami, *ibid.* **86** (1986) 885.
- [9] Aromatische Reihe: G. A. Kraus, B. S. Fulton, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 1782; G. A. Kraus, S. H. Woo, *ibid.* **52** (1987) 4841.
- [10] J. F. Carvalho, G. D. Prestwich, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 1251.
- [11] R. K. Boekman, Jr., S. S. Ko, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1033.
- [12] K. A. Parker, J. G. Farmer, *Tetrahedron Lett.* **25** (1985) 3655; S. Bancel, P. Cresson, *C.R. Acad. Sci. Ser. C* **268** (1989) 1535, zit. Lit.
- [13] Zwischen H-1 und H-5 sowie zwischen H-4 und H-5 werden starke Wechselwirkungen beobachtet, während H-1 und H-6 sich nicht beeinflussen.

Erdalkalimetallkomplexe mit deprotonierten organischen Säuren und Wasser als Liganden: Herstellung, Strukturen und eine neue Synthesestrategie**

Von Patrizia Mikulcik, Paul R. Raithby, Ronald Snaith und Dominic S. Wright*

Vor kurzem berichteten wir über die erste lithiierte organische Verbindung, die Wasser als Ligand enthält: das monomere OxLi · TMEDA · H₂O (OxH = $\overline{\text{C}}_6\text{H}_4\text{O}(\text{C}=\text{S})\text{NH}$, TMEDA = N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin)^[1]. Diese Verbindung ist leicht durch Zugabe von H₂O zu einer Lösung von (OxLi · TMEDA)_n zu synthetisieren, welches man durch Lithiierung von OxH in Toluol unter Zusatz von TMEDA erhält. H₂O als Ligand in einer lithiierten organischen Verbindung R[⊖]Li[⊕] (wobei R[⊖] einem organischen Anion entspricht, das sich aus einem Alkan oder Aren, einem Amin, einem Alkohol etc. ableitet) war äußerst verblüffend. Normalerweise dominieren die Produkte entsprechend Gleichung (a), d. h. solche Spezies sind außerordentlich feuchtigkeitsempfindlich. In diesem Fall muß die Reaktion jedoch durch Gleichung (b) beschrieben werden.



Die Ursachen dafür, daß H₂O als Ligand eingebaut wird, sind: 1) der pK_a-Wert von OxH ist geringfügig kleiner als der von H₂O; 2) H₂O verdrängt in (OxLi · TMEDA)_n das S-Atom des NCS-Li-Chelats und wird dann durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen (–S···H₂O) stabilisiert. In der Zwischenzeit wurden verwandte Komplexe, die Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPA) enthalten, dargestellt: (OxLi · HMPA · H₂O)₂ wurde durch Zugabe von H₂O zu (OxLi · HMPA)_n erhalten und (OxLi · HMPA)₂ · H₂O durch Mischen von (OxLi · HMPA · H₂O)₂ mit der wasserfreien Spezies^[2]. Hier berichten wir über entsprechende Ergebnisse von Erdalkalimetallverbindungen,

[*] Dr. D. S. Wright, Dr. P. R. Raithby, Dr. R. Snaith
University Chemical Laboratory
Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)
P. Mikulcik
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von dem Gonville-und-Caius-College, Cambridge (Stipendium für D. S. W.), der Associated Ocel Co. Ltd. (R. S.) und dem Deutschen Akademischen Austauschdienst (Stipendium für P. M.) gefördert. Die hier beschriebenen Reaktionen und Produkte werden derzeit von der Associated Ocel Co. Ltd. patentiert.