

teilung von nur einem Ligandmolekül im geschwindigkeitsbestimmenden Schritt nahelegt<sup>[13]</sup>.

Wir sind zuversichtlich, daß andere Zinkverbindungen<sup>[2b]</sup> als Et<sub>2</sub>Zn mit dem DINOL-Titanat **2** ähnlich hohe Enantioselektivitäten zeigen werden; entsprechende Untersuchungen, vor allem mit Zinkverbindungen und Aldehyden, die zusätzlich funktionelle Gruppen enthalten, sind im Gange.

### Exemplarische Arbeitsvorschrift

**8:** In einem ausgeheizten 100 mL-Rundkolben mit seitlichem Ansatz legt man 0.933 g (1.4 mmol) Diol **3**, Aryl = 2-C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>, R = R' = Me<sup>[4]</sup>, vor, spült mit Argon, fügt 0.5 mL (0.48 g, 1.7 mmol) Ti(OCHMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub> und 10 mL Toluol mit Spritze über Septumstopfen zu und läßt bei Raumtemperatur 5 h rühren. Toluol und Isopropylalkohol werden bei 40 °C im Hochvakuum abgezogen. Zum leicht gelben, festen Rückstand gibt man bei Raumtemperatur 20 mL Toluol und 2.5 mL (2.4 g, 8.4 mmol) Ti(OCHMe<sub>2</sub>)<sub>4</sub>, kühlt auf –25 °C, und fügt 4.2 mL (8.4 mmol) Et<sub>2</sub>Zn (2 M in Toluol) zu. Nach 15 min gibt man zur Lösung tropfenweise 0.92 mL (0.94 g, 7.0 mmol) 3-Phenylpropanal und läßt während 15 h bei –22 °C rühren (DC-Kontrolle). Es wird mit 10 mL gesättigter NH<sub>4</sub>Cl-Lösung und 40 mL Et<sub>2</sub>O versetzt, 30 min gerührt, über Celite filtriert, zweimal mit 50 mL gesättigter NaCl-Lösung ausgeschüttelt, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wird über eine kurze Silicagelsäule chromatographiert (Hexan:Et<sub>2</sub>O, 3:1), was zu einem Gemisch aus Diol **3** und Produkt **8** führt. **8** wird durch Erhitzen im Vakuum (Kugelrohrföfen; 100 °C Lufttemperatur 0.3 mbar) ausgetrieben. Ausbeute: 1 g farblose Kristalle, Fp = 40 °C, (<sup>1</sup>H-NMR-Kontrolle, um sicherzustellen, daß kein **8** in **3** eingeschlossen bleibt<sup>[14]</sup>).

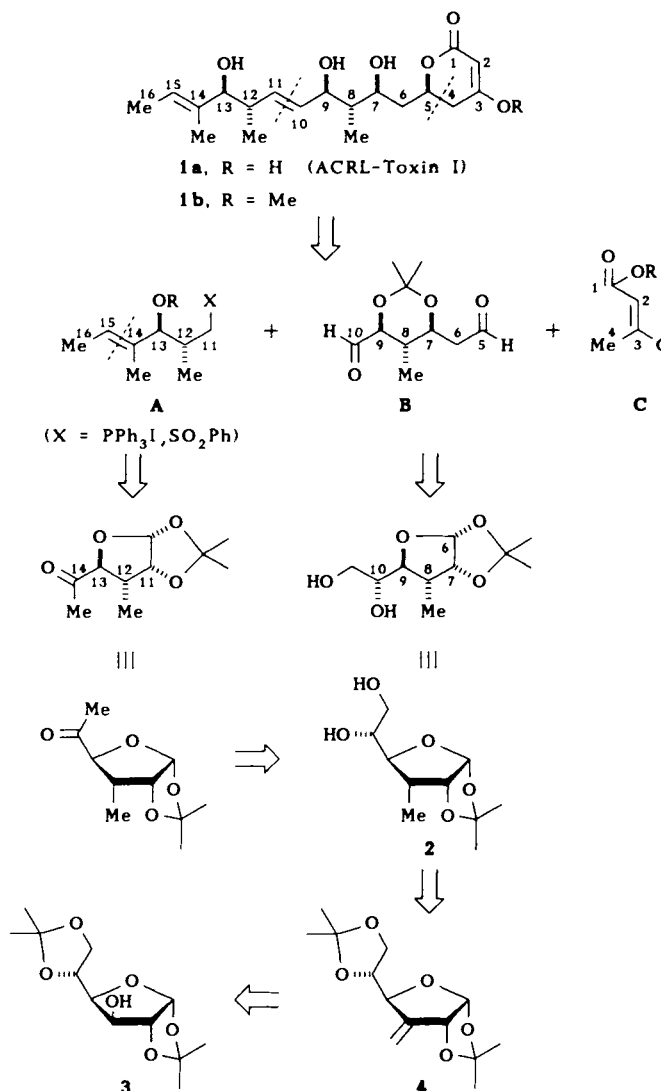
Eingegangen am 15. April 1991 [Z 4578]

- [1] Übersichtsartikel über den neuesten Stand der enantioselektiv katalysierten Et<sub>2</sub>Zn-Addition an Aldehyde: R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem.* 103 (1991) 34–55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 49–69. Siehe auch die Diskussion in: D. A. Evans, *Science* 240 (1988) 420–426.
- [2] a) B. Schmidt, D. Seebach, *Angew. Chem.* 103 (1991) 100; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 99; b) D. Seebach, L. Behrendt, D. Felix, *Angew. Chem.* 103 (1991) 991; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 1008.
- [3] Vgl. auch: J. Hübscher, R. Barner, *Helv. Chim. Acta* 73 (1990) 1068.
- [4] Herstellung von Tetraaryldioxolandidmethanolen (TADDOLen) im 100g-Maßstab: A. K. Beck, B. Bastani, D. A. Plattner, D. Seebach, H. Braunschweiger, P. Gysi, L. LaVecchia, *Chimia* 45 (1991) 238. Siehe auch: D. Seebach, A. K. Beck, R. Imwinkelried, S. Roggo, A. Wonnacott, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 954.
- [5] Für ein anderes Beispiel eines Bis(β-naphthyl)methanolhaltigen chiralen Hilfsstoffs siehe: E. J. Corey, J. O. Link, *Tetrahedron Lett.* 30 (1989) 6275.
- [6] *Beilstein Handbook of Organic Chemistry, Bände 1, 6, 1.–4.* Ergänzungswerk, Springer, Heidelberg; R. C. Weast, M. J. Astle, W. H. Beyer: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA 1985. Für **13** siehe: K. Jshihara, A. Mori, I. Arai, H. Yamamoto, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 983.
- [7] W. A. König, S. Lutz, G. Wenz, E. von der Bey, *IIRC & CC J. High Resol. Chromatogr. Chromatogr. Commun.* 11 (1988) 506.
- [8] Vgl. P. A. Chaloner, E. Langadianou, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 5185.
- [9] Bisher sind nur Mischungen von *rac*-**5** und *epi*-**5** sowie *rac*-**6** und *epi*-**6** beschrieben [6]. Wir fanden folgende Daten ([α]<sub>D</sub><sup>25</sup>-Werte in CHCl<sub>3</sub>): Fp = 51 °C, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = 59.5; *epi*-**5** (*meso*-Konfiguration): Fp = 114 °C, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> + 0.3; **6**: Fp = 59 °C, [α]<sub>D</sub><sup>25</sup> = 59.7.
- [10] R. M. Wenger, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 2308.
- [11] Nach der Cram'schen Regel ist die *Re*-Seite von **14** reaktiver (mit EtMgBr entsteht dann auch **16** 8:5 bevorzugt): D. J. Cram, F. A. Abd Elhafez, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 5828. Siehe auch: J. Mulzer, H.-J. Altenbach, M. Braun, K. Krohn, H.-U. Reissig: *Organic Synthesis Highlights*, VCH, Weinheim 1991, S. 3–8, zit. Lit.
- [12] Der Aldehyd wurde durch eine Swern-Oxidation aus dem Alkohol frisch hergestellt und die Enantiomerenreinheit (≥ 85%) gaschromatographisch bestimmt. Da alle vier stereoisomeren Produkte auf der chiralen Kapillar-GC-Säule [2b, 7] getrennt wurden, konnte das Verhältnis **15**:**16** exakt bestimmt und auf enantiomerenreinen Aldehyd extrapoliert werden. Die isolierte Probe von **15** ist links-, die von **16** rechtsdrehend.
- [13] Nichtlineare Abhängigkeiten zwischen dem Enantiomerenüberschuß und chiroptischen Eigenschaften sowie Enantioselektivitäten: A. Horeau, *Tetrahedron Lett.* 1969, 3121; C. Puchot, O. Samuel, E. Dunach, S. Zhao, C. Agami, H. B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 2353. Sogenannte „Chiralitätsverstärkung“ bei Additionen von Diethylzink siehe Lit. [1], und dort zitierte weitere Literatur.
- [14] **3**, Aryl = 2-Naph, R = R' = Me, schließt vor allem **4** und **9** hartnäckig ein: diese Chlathratbildung könnte zu einer Verschiebung des Enantiomerenverhältnisses führen, vgl. F. Toda, *Top. Curr. Chem.* 149 (1988) 211 und frühere dort zitierte Arbeiten der gleichen Gruppe.

## ACRL-Toxin I: Konvergente Totalsynthese des 3-Methylenolethers aus D-Glucose\*\*

Von Frieder W. Lichtenthaler\*, Jürgen Dinges und Yoshimasa Fukuda

Ein pathogener Typ des Pilzes *Alternaria citri*, wirtsspezifisch auf rough-lemon- und Rangpur-lime-Zitrusarten, produziert eine Reihe von Toxinen, die an den Blättern und Früchten der infizierten Pflanzen eine sich rasch ausbreitende, ernstebedrohende Nekrose („brown spot disease“) auslösen<sup>[1]</sup>. Hauptbestandteil des Toxinkomplexes und zugleich Wirkstoff mit höchster biologischer Aktivität ist das ACRL-Toxin I **1a**, das nach aufwendiger Isolierung als leicht oranges Öl charakterisiert werden konnte<sup>[2, 3a]</sup>. Da es als Gemisch Keto/Enol-tautomerer Formen vorliegt (<sup>1</sup>H-NMR), und darüber hinaus leicht decarboxyliert, wird **1a** zweck-



Schema 1. Retrosynthetische Rückführung des ACRL-Toxins **1a** auf D-Glucose.

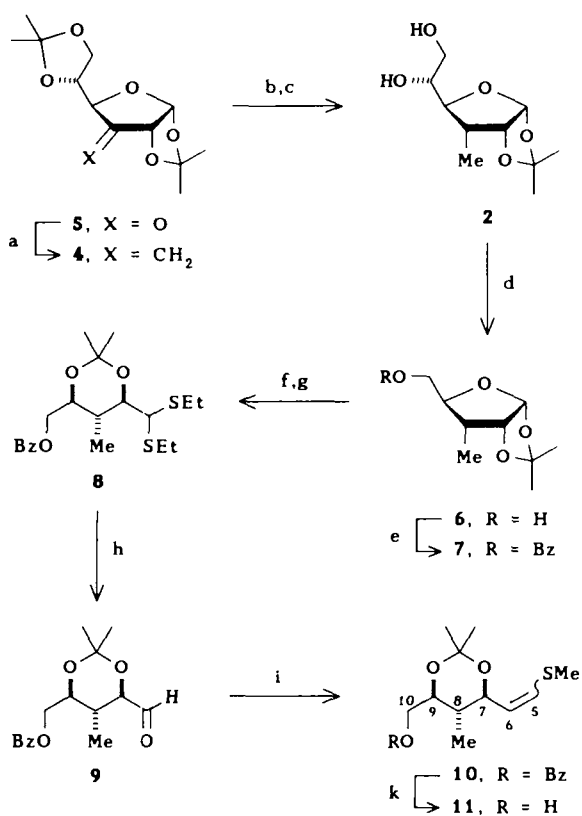
\* Prof. Dr. F. W. Lichtenthaler, Dipl.-Ing. J. Dinges, Dr. Y. Fukuda [\*] Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Petersenstraße 22, W-6100 Darmstadt

[\*] Gastwissenschaftler (1988/1989) der Firma Meiji Seika Kaisha, Kawasaki, Japan.

\*\* Enantiomereine[4] Bausteine aus Zuckern, 13. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. 12. Mitteilung: F. W. Lichtenthaler, *Zuckerindustrie (Berlin)* 115 (1990) 762.

mäßigerweise in den stabilen Methylenolether **1b** übergeführt, dessen eingehende CD- und NMR-spektroskopische Untersuchung, zusammen mit der Röntgenstrukturanalyse des Decarboxylierungsproduktes, die Festlegung von Konstitution und absoluter Konfiguration ermöglichen<sup>[3]</sup>.

Die von uns entwickelte Strategie zur Totalsynthese von **1b** beinhaltet den Aufbau enantioreiner<sup>[4]</sup>, kupplungsfähiger Segmente aus D-Glucose. Im Mittelpunkt der Retrosynthese stand dabei die Erwartung, daß der Dihydro- $\alpha$ -pyron-Ring über ein geeignetes Acetessigester-Derivat eingebracht werden kann, was das Molekül in die Segmente **A**, **B** und **C** zerlegt (Schema 1). Vorteil dieser Segmentierung ist dabei die Möglichkeit zu konvergenter Reaktionsführung, denn sowohl die zweifach methylverzweigte C<sub>6</sub>-Kette des Synthons **A**, als auch der Adipindialdehyd-Baustein **B** lassen sich – in jeweils richtiger absoluter Konfiguration – auf das 1,2-Acetonid der 3-Desoxy-3-C-methyl- $\alpha$ -D-allofuranose **2** zurückführen, die ihrerseits aus D-Glucose auf einem bekannten, von uns stark verbesserten Weg zugänglich ist.

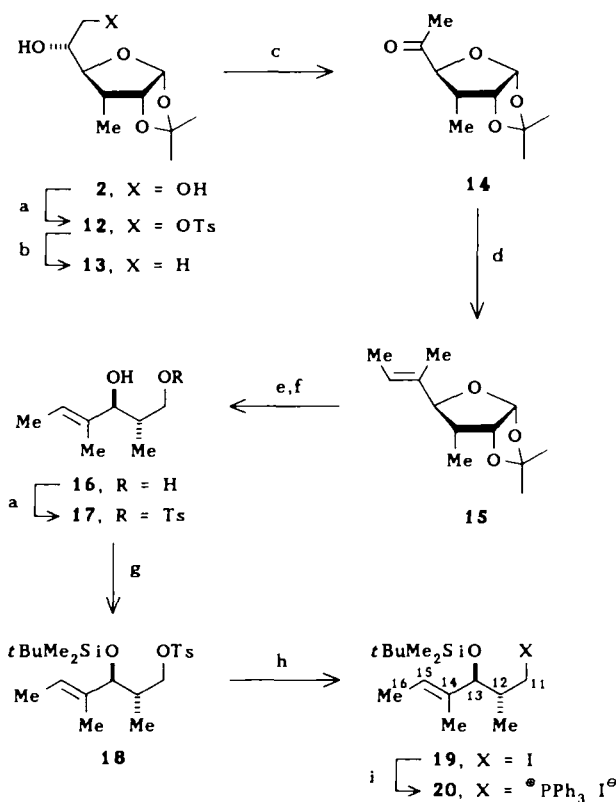


Schema 2. a) MePPh<sub>3</sub>Br, *n*BuLi, THF, 22 °C, 2 h, 84%; b) H<sub>2</sub>, 10% Pd/C, Et<sub>3</sub>N, MeOH, 22 °C, 5 h, 85%; c) 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MeOH, 22 °C, 5 h, 84%; d) NaIO<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH/H<sub>2</sub>O (2:1), 5 °C, 30 min, dann NaBH<sub>4</sub>, 5 °C, 30 min, 81%; e) BzCl, Pyridin, 22 °C, 2 h, 88%; f) konz. HCl, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH, 0 °C, 6 h, 79%; g) *p*-TsOH, Aceton/Me<sub>2</sub>C(OMe)<sub>2</sub> (4:1), 22 °C, 2 h, 92%; h) MeI, CdCO<sub>3</sub>, Aceton/H<sub>2</sub>O (4:1), 22 °C, 24 h, 93%; i) MeSCH<sub>2</sub>PPh<sub>3</sub>, NaNH<sub>2</sub>, THF, 22 °C, 2 h, 71%; k) 0.1 N NaOH, MeOH, 22 °C, 3 h, 83%.

Zur Darstellung des Schlüsseledukts **2** im 50–100 g-Maßstab wird die Diacetonglucose **3** mit Pyridiniumdichromat/Acetanhydrid<sup>[5]</sup> oxidiert, die praktisch quantitativ gebildete Ulose **5** mit Methyl(triphenyl)phosphoniumbromid zu **4** methyleniert, über Pd/C hydriert und nachfolgend direkt der sauren Abspaltung der 5,6-Isopropyliden-Gruppe unterworfen (Schema 2). In dieser hinsichtlich Bedingungen und Reaktionsführung optimierten Form ist der vierstufige Prozeß **3** → **2** in 53% Gesamtausbeute durchführbar (bisher 22%<sup>[6]</sup>).

Die Synthese des C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub>-Bausteins **B** in einer zur beiderseitigen Kupplung geeigneten, OH-geschützten Form beginnt mit der Periodat-Oxidation von **2** und nachfolgender Hydrid-Reduktion zur 3-Desoxy-3-C-methyl-D-ribose **6**, die durch Benzylierung in das schön kristallisierende **7**<sup>[7]</sup> übergeführt wird, nachdem **2** und **6** nur als Sirups charakterisiert werden konnten. Die Freisetzung der Aldehydgruppe in **7** und deren Blockierung als Dithioacetal gelingt überraschend glatt mit Ethanthiol/konz. HCl bei 0 °C, wobei die nunmehr freie 1,3-Diol-Gruppierung zweckmäßigerweise direkt geschützt wird: Sauer katalysierte Acetonierung führt problemlos (92%) zum *O,O*-Isopropyliden-blockierten *S,S*-Acetal **8** (Sirup,  $[\alpha]_D^{20}$  13, CHCl<sub>3</sub>). Alkylierende Hydrolyse dieses *S,S*-Acetals **8** mit der hier präparativ befriedigenden (93%) Methyljodid/Cadmiumcarbonat-Variante<sup>[8]</sup> legt die Aldehydgruppe unter Bildung der geeignet *O*-geschützten 3-C-Methyl-3-desoxy-aldehydo-D-ribose **9**<sup>[7]</sup> frei, die zur Überführung in das angestrebte C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub>-Teilstück **11** erforderliche C<sub>1</sub>-Extension erfolgt durch Umsetzung mit Methylthiomethyl(triphenyl)phosphoniumchlorid/Natriumamid zum Thienolether **10**, der als 1:1-(*E/Z*)-Gemisch anfällt, und sich Quecksilbersalz-induziert entschweifeln läßt. Mit **11**<sup>[7]</sup> ist damit das C<sub>5</sub>–C<sub>10</sub>-Teilstück des ACRL-Toxins in geeignet funktionalisierter, enantioreiner Form zugänglich. Die Schritte **2** → **6** und **7** → **8** lassen sich als Eintopfreaktionen durchführen, und die Gesamtausbeute beträgt 33% über acht Stufen.

Auch der C<sub>11</sub>–C<sub>16</sub>-Baustein **B** (Schema 1) läßt sich aus **2** in geeignet funktionalisierter Form entwickeln (Schema 3): Die Tosylierung<sup>[9]</sup> der primären Hydroxygruppe in **2** gelingt hochselektiv (93%), durch nachfolgende Hydrid-Reduktion **12** → **13** und Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat



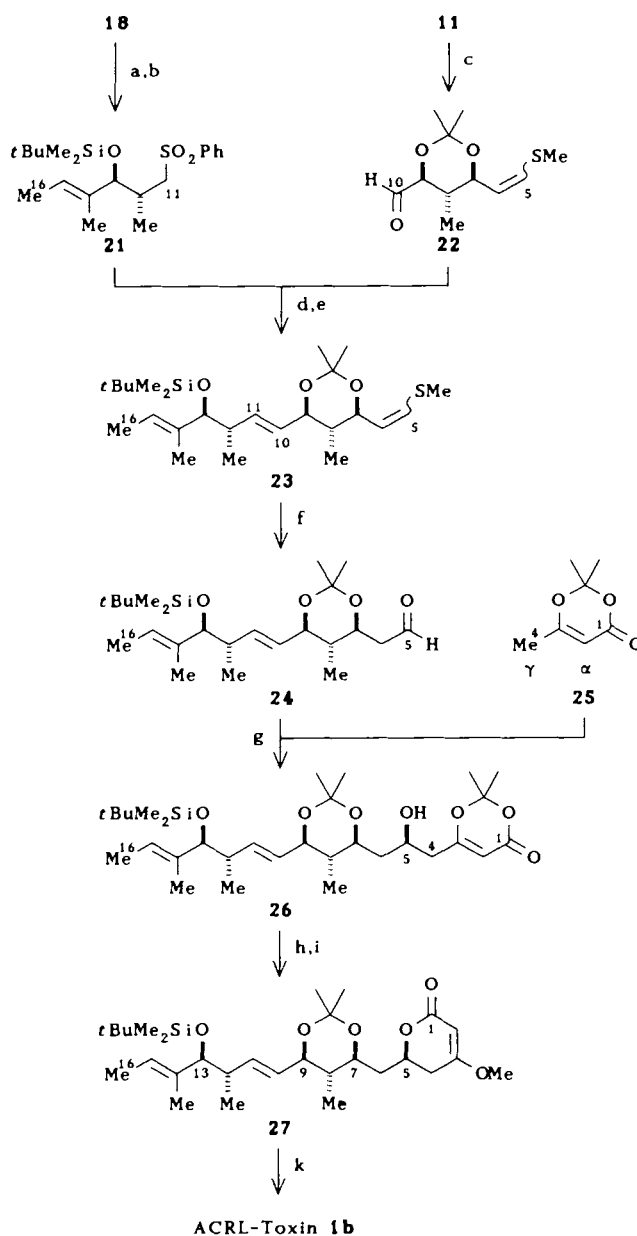
Schema 3. a) *p*-TsCl, Pyridin, 22 °C, 20 h, 93%; b) LiAlH<sub>4</sub>, Et<sub>2</sub>O, 35 °C, 8 h, 88%; c) PCC/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, NaOAc, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 22 °C, 24 h, 93%; d) C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>PPh<sub>3</sub>Br, *n*BuLi, THF, 22 °C, 2 h, dann (PhS)<sub>2</sub>, *hv*, Benzol, 22 °C, 30 min, 67%; e) 1.4 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Dioxan, 22 °C, 2 d, 76%; f) NaIO<sub>4</sub>, Dioxan/H<sub>2</sub>O (1:1), 5 °C, 2 h, dann NaBH<sub>4</sub>, Dioxan, 0 °C, 2 h, und Verseifung des Formylesters durch KHCO<sub>3</sub>, MeOH, 22 °C, 2 d, 77%; g) *t*BuMe<sub>2</sub>SiCl, DMF, Imidazol, 22 °C, 15 h, 92%; h) NaI, Butanon, Rückfluß, 8 h, 94%; i) PPh<sub>3</sub>, 80 °C, 25 h, 65%.

(PCC) auf Aluminiumoxid<sup>[10]</sup> erreicht man für **14** eine Ausbeute von 76% über drei Stufen. Olefinierung der Carbonylgruppe in **14** mit Ethyl(triphenyl)phosphoniumbromid/Butyllithium führt zu **15** als 4.4:1-Gemisch der (*Z*/*E*)-Isomere<sup>[11]</sup>, dessen Isomerenverteilung durch lichtinduzierte, Diphenyldisulfid-unterstützte Isomerisierung zugunsten der (*E*)-Verbindung ( $\rightarrow$  1:6.6) verschoben wird, so daß **15** als reines (*E*)-Isomer (Fp = 35 °C;  $[\alpha]_D^{20}$  26, CHCl<sub>3</sub>) in 67% Ausbeute, bezogen auf **14**, isoliert werden kann. Saure Hydrolyse der Isopropyliden-Schutzgruppe in **15**, direkt anschließende Periodat-Oxidation, Hydrid-Reduktion des Aldehyds und Verseifung des so erhaltenen 3-Formylesters von **16** liefert in einer als Eintopfreaktion durchgeführten Reaktionsfolge 77% des 2,4-Dimethylhex-4-en-1,3-diols **16**<sup>[17]</sup> in der für das C<sub>11</sub>-C<sub>16</sub>-Teilstück erforderlichen *S,S*-Konfiguration. Die Differenzierung der beiden Hydroxygruppen in **16** erfolgt durch praktisch regiospezifische Tosylierung der primären OH-Gruppe ( $\rightarrow$  **17**) und Blockierung der sekundären als *tert*-Butyldimethylsilylether **18**. Ersatz der Tosyloxygruppe durch Iod gelingt glatt (94%) durch Erhitzen mit Natriumiodid in Butanon zum destillierbaren Iodid **19** (Kp = 125 °C/0.04 Torr), das durch Umsetzung mit Triphenylphosphan den für eine anschließende Wittig-Reaktion geeigneten C<sub>11</sub>-C<sub>16</sub>-Baustein **20**<sup>[17]</sup> liefert.

Die Erwartung, das Phosphoniumsalz **20** mit dem aus **11** durch Oxidation hergestellten Aldehyd **22** verknüpfen zu können, trog: Das aus **20** mit Butyllithium erzeugte Ylid lieferte sowohl mit **22** als auch mit einer Reihe einfacher Modellaldehyde unerfreulich komplexe Gemische, die sich auch durch ausgiebige Variation der Reaktionsbedingungen nicht präparativ befriedigender gestalten ließen<sup>[12]</sup>. Da sich die Julia-Kupplung<sup>[13]</sup> der Wittig-Reaktion verschiedentlich als überlegen erwiesen hat<sup>[14]</sup>, wurde das C<sub>11</sub>-C<sub>16</sub>-Teilstück in Form seines Phenylsulfons **21** durch Umsetzung des Tosylats **18** mit Thiophenol und anschließender Oxidation generiert. Die Kupplung des Lithiumderivates von **21** mit Modellaldehyden verlief ebenso problemlos wie die mit dem C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>-Aldehyd **22**; die nach Acetylierung zunächst gebildeten diastereomeren  $\beta$ -Acetoxysulfone werden durch nachfolgende Natriumamalgam-Reduktion in ein 4:1-(*E*/*Z*)-Gemisch (<sup>1</sup>H-NMR) der beiden C<sub>10</sub>C<sub>11</sub>-Olefine übergeführt, aus dem das *trans*-(*E*)-Isomer **23** (Sirup,  $[\alpha]_D^{20}$  19, CHCl<sub>3</sub>) in 70% Ausbeute, bezogen auf das Sulfon **21**, abgetrennt werden kann (Schema 4).

Zur Anellierung der C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Einheit als Acetessigester-Derivat (Baustein C in Schema 1) wurden im Hinblick auf die Diastereoselektivität der Addition an die Carbonylgruppe von **24** sowie der  $\alpha,\gamma$ -Regioselektivität im Acetessigester mehrere Standardmethoden getestet. Die naheliegende Verwendung des Acetessigester-Dianions<sup>[15]</sup> unter erprobten Bedingungen<sup>[16]</sup> führten im Falle von **24** zu komplexen Gemischen; gleiches gilt für Versuche, den Bistrimethylsilylenolether<sup>[17]</sup> des Acetessigesters TiCl<sub>4</sub>-induziert an **24** zu addieren, wobei auch umfangreiche Untersuchungen zur Variation der an anderen Systemen erfolgreichen<sup>[18]</sup> Bedingungen nicht weiterführten. Daher wurde zum Aufbau des Dihydro- $\alpha$ -pyron-Ringes schließlich das wohlfeile<sup>[19]</sup> Trimethyl-1,3-dioxinon **25** evaluiert, das bislang zwar für Aldol-additionen nicht verwendet, jedoch in zwei Fällen (mit Pentyljodid<sup>[20a]</sup> und Chloracetylchlorid<sup>[20b]</sup>) vorwiegend terminal zum  $\gamma$ -Produkt alkyliert bzw. acyliert worden war. Die Umsetzungen von **24** mit dem durch Lithiumdiisopropylamid(LDA)-Deprotonierung von **25** generierten Lithiumdienenolat in THF bei -78 °C führt zu einem Gemisch der C<sub>5</sub>-epimeren (ca. 2:1 zugunsten von **26**)  $\gamma$ - und  $\alpha$ -Addukte (3.5:1 nach <sup>1</sup>H-NMR); das erwünschte Produkt **26** (Sirup;  $[\alpha]_D^{20}$  -18, CHCl<sub>3</sub>) läßt sich durch überraschend problemlose Chromatographie in einer Ausbeute von 45%, bezogen

auf **24**, gewinnen. Zwar ist damit der Aldoladditions-Schritt **24**  $\rightarrow$  **26** präparativ nicht voll befriedigend, laufende Untersuchungen mit den Menthon-blockierten, enantioreinen Acetessigester-Analoga von **25**<sup>[21]</sup> weisen aber darauf hin, daß sowohl hinsichtlich der gewünschten Diastereoselektivität der Carbonyl-Addition, als auch der  $\alpha,\gamma$ -Regioselektivität am Acetessigester günstigere Ergebnisse erzielbar sind.



Schema 4. a) PhSH, KOtBu, DMF, 45 °C, 1 h, 75%; b) (PhSe)<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 15% CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O, 22 °C, 4 h, 89%; c) DMSO, (COCl)<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -78 °C, 15 min, dann EtNi-Pr<sub>2</sub>, 90%; d) tBuLi, THF, -78 °C, 1 h, dann Ac<sub>2</sub>O, 22 °C, 90 min; e) 6 proz. Na/Hg, MeOH/EtOAc (2:1), -30 °C, 17 h, 87% (für d + e); f) HgCl<sub>2</sub>, HgO, Aceton/H<sub>2</sub>O, (2:1), 50 °C, 16 h, 65%; g) LDA, THF, -78 °C, 2 h, 35%; h) 0.1 N NaOH, MeOH, 22 °C, 2 h, dann 2 N HCl bis pH 5; i) (MeO)<sub>2</sub>SO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Aceton, 22 °C, 1 h, 24% (für h + i); k) 0.1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, EtOAc, 22 °C, 6 d, 71%.

Alkalische Verseifung der Estergruppierung in **26**, der sich beim Ansäuern spontan die Lactonisierung anschließt, und Standard-Methylierung liefert in 64% den in Form langer Nadeln kristallisierenden 3-Methylenolether **27** (Schema 4), der sich von **1b** nur durch zwei Schutzfunktionen unterscheidet. Die Röntgenstrukturanalyse<sup>[22]</sup> (Abb. 1) verdeutlicht nachhaltig strukturelle und konfigurative Integrität der Ver-

bindung. Die abschließende Deblockierung von **27**, Abspaltung des Silylrestes und Hydrolyse der Acetal-Gruppierung, erfolgte in einem Schritt durch Behandeln mit 0.1 N Schwefelsäure bei Raumtemperatur, was in 71% Ausbeute den 3-Methylenolether des ACRL-Toxins **1b** liefert, in kristalliner Form und einem  $[\alpha]_D^{20}$ -Wert von  $-42$  ( $c = 1$ , MeOH). Daß synthetisches **1b** mit dem aus ACRL-Toxin **1a** erhaltenen, bislang nur als Sirup charakterisierten Produkt  $[\alpha]_D^{20} = -26$  ( $c = 1$ , MeOH)<sup>[3b]</sup> – identisch ist, beweisen die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR- sowie CD-spektroskopischen Daten<sup>[3, 7]</sup>; dabei ist der nicht unwesentlich höhere Drehwert der synthetischen Probe zweifellos auf deren größere Reinheit, wodurch die Substanz auch kristallisierte, zurückzuführen.

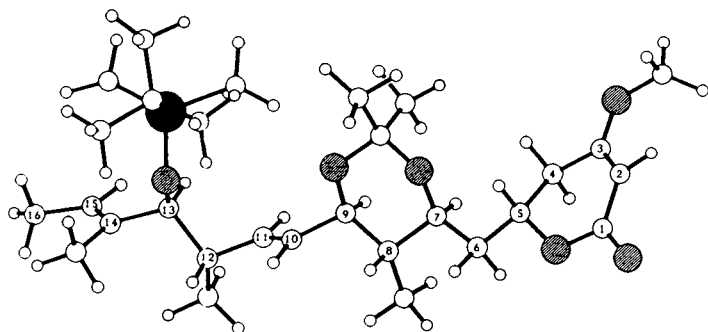


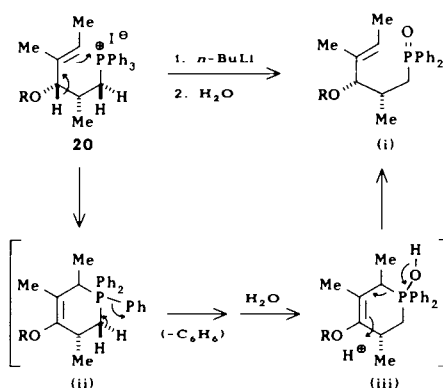
Abb. 1. Struktur des blockierten ACRL-Toxins **27**[22]. Mit Abständen von 0.2 Å für O-1 und 0.8 Å für C-5 von der vieratomigen Ringebeine (C-1 bis C-4) liegt die Konformation des Dihydropyranon-Ringes zwischen einer Boot- ( $B_0$ ) und einer Briefumschlag-Konformation (E.).

Fazit: Für ACRL-Toxin I, in Form seines stabilen Enol-ethers **1b**, wurde eine konvergente Synthese entwickelt, die die  $\text{C}_5\text{--C}_{10}$ - und  $\text{C}_{11}\text{--C}_{16}$ -Segmente in enantioreiner, kupplungsfähiger Form aus D-Glucose aufbaut, und zwar beide über das Acetonid der 3-C-Methyl-D-allose. Die Bilanz der Synthese ist durchaus zufriedenstellend: 16% Gesamtausbeute für die dreizehn Stufen von Diacetylglucose zum  $\text{C}_5\text{--C}_{10}$ -Baustein (als  $\text{C}_5$ -Aldehyd) und 10% für die Herstellung des  $\text{C}_{11}\text{--C}_{16}$ -Segments (als  $\text{C}_{11}$ -Sulfon) aus demselben Edukt. Die  $\text{C}_1\text{--C}_4$ -Einheit wurde über eine Acetessigester-Derivat eingebracht, die Verknüpfungsschritte erfolgten über Julia- und Aldol-Kupplung, was weitere sieben Stufen (15%) bis zum Zielmolekül **1b** erforderte. Damit ist erstmals ein präparativ gangbarer, hinsichtlich seiner Teilstücke variabler Weg zu Strukturen des Typs **1** aufgezeigt, der die Synthese von Analoga zum Studium der weitgehend ungeklärten Toxin-Wirkung ermöglicht. Bedeutsam aber auch ist die bei dieser Synthese gemachte Beobachtung, daß Alkyl(triphenyl)phosphoniumsalze mit einer 3-Alkoxy-4-en-Gruppierung im aliphatischen Rest „anomal“ deprotonieren, folglich für eine Wittig-Reaktion unbrauchbar sind, während die analogen Phenylsulfone in der Julia-Kupplung dieser Einschränkung nicht unterliegen.

Eingegangen am 24. Juni,  
veränderte Fassung am 16. Juli 1991 [Z 4745/6/7]

- [1] J. O. Whiteside, *Plant Dis. Rep.* 60 (1976) 326; K. Kohmoto, R. P. Scheffer, J. O. Whiteside, *Physiol. Biochem.* 69 (1979) 667; K. Kohmoto, T. Kohguchi, Y. Kondoh, H. Otani, S. Nishimura, S. Nakatsuka, T. Goto, *Proc. Jpn. Acad. Ser. B61* (1985) 269; K. Akimitsu, K. Kohmoto, H. Otani, S. Nishimura, *Plant Physiol.* 89 (1989) 9215.
- [2] ACRL: Abkürzung für *Alternaria Citri Rough Lemon*.
- [3] a) J. M. Gardner, Y. Kono, J. H. Tatum, Y. Suzuki, S. Takeuchi, *Agric. Biol. Chem.* 49 (1985) 1235; b) *Phytochemistry* 24 (1985) 2861; c) Y. Kono, J. M.

- Gardner, K. Kobayashi, Y. Suzuki, S. Takeuchi, T. Sakurai, *ibid.* 25 (1986) 69.
- [4] Nach enantioselektiv, enantiospezifisch, enantio-angereichert und enantio-ökonomisch ist der Begriff enantiorein anstelle des längeren enantiomerenrein eine folgerichtige, wenn auch gewöhnungsbedürftige Bezeichnung (vgl. E. L. Eliel, S. H. Wilen, *Chem. Eng. News* 68 (1990) Nr. 37, S. 2), die wir hinfür verwenden.
- [5] F. Andersson, B. Samuelsson, *Carbohydr. Res.* 129 (1984) C1.
- [6] A. Rosenthal, M. Sprinzl, *Can. J. Chem.* 47 (1969) 3941.
- [7] Alle neuen Verbindungen sind durch Elementaranalysen und durch  $^1\text{H}$ - (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren sowie Massenspektren charakterisiert. Beispielsweise **7**: farblose Kristalle,  $\text{Fp} = 49^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_D^{20} 25$  ( $c = 2$ ,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.16$  (d, 3H; 3-Me), 1.35, 1.54 (je 3H;  $\text{CMe}_2$ ), 2.00 (ddq, 1H; 3-H), 4.08 (ddd, 1H; 4-H), 4.36 (dd, 1H; 5-H), 4.56 (dd, 1H; 5'-H), 4.59 (dd, 1H; 2-H), 5.85 (d, 1H; 1-H), 7.41 8.08 (m, 5H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $J_{1,2} = 3.7$ ,  $J_{2,3} = 4.5$ ,  $J_{3,3\text{Me}} = 6.8$ ,  $J_{3,4} = 10.3$ ,  $J_{4,5} = 5.4$ ,  $J_{4,5'} = 2.7$ ,  $J_{5,5'} = 12.2$  Hz. **9**: Sirup,  $[\alpha]_D^{20} 85$  ( $c = 1$ ,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.02$  (d, 3H; 3-Me), 1.50 (s, 6H,  $\text{CMe}_2$ ), 1.86 (ddq, 1H; 3-H), 3.91 (dd, 1H; 2-H), 3.92 (ddd, 1H; 4-H), 4.40 (dd, 1H; 5-H), 4.49 (dd, 1H; 5'-H), 7.43 8.07 (m, 5H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ ), 9.56 (d, 1H; 1-H);  $J_{1,2} = 2.0$ ,  $J_{2,3} = 11.0$ ,  $J_{3,3\text{Me}} = 6.6$ ,  $J_{3,4} = 10.4$ ,  $J_{4,5} = 4.9$ ,  $J_{4,5'} = 2.6$ ,  $J_{5,5'} = 12.0$  Hz. **14**: farbloses Öl,  $\text{Kp} = 107^\circ\text{C}/0.03$  Torr;  $[\alpha]_D^{20} -56.3$  ( $c = 1$ ,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 1.16$  (d, 3H; 3-Me), 1.55 (d, 3H;  $\text{CMe}_2$ ), 2.00 (ddq, 1H; 3-H), 2.22 (s, 3H; 6-H<sub>3</sub>), 3.08 (d, 1H; 4-H), 4.58 (dd, 1H; 2-H), 5.91 (d, 1H; 1-H);  $J_{1,2} = 3.5$ ,  $J_{2,3} = 4.5$ ,  $J_{3,3\text{Me}} = 6.8$ ,  $J_{3,4} = 10.6$  Hz. **16**: farblose Kristalle,  $\text{Fp} = 56^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_D^{20} 19.3$  ( $c = 1$ ,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.62$  (d, 3H; 2-Me), 1.55 (d, 3H; 4-Me), 1.55 (d, 3H; 6-H<sub>3</sub>), 1.85 (ddq, 1H; 2-H), 2.62 (s, 1H; 3-OH), 3.22 (s, 1H; 1-OH), 3.57 (dd, 1H; 1-H), 3.64 (dd, 1H; 1'-H), 3.79 (d, 1H; 3-H), 5.40 (qq, 1H; 5-H);  $J_{1,1'} = 10.8$ ,  $J_{1,2} = 7.9$ ,  $J_{1,2'} = 3.6$ ,  $J_{2,2\text{Me}} = 7.0$ ,  $J_{2,3} = 9.1$ ,  $J_{4,4\text{Me}} = 0.8$ ,  $J_{5,6} = 6.7$  Hz. **21**: Sirup;  $[\alpha]_D^{20} -21$  ( $c = 1$ ,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.08$ ,  $-0.05$  (je 3H;  $\text{SiMe}_2$ ), 0.79 (s, 9H;  $t\text{Bu}$ ), 0.99 (d, 3H; 2-Me), 1.52 (d, 3H; 4-Me), 1.56 (d, 3H; 6-H<sub>3</sub>), 2.19 (ddq, 1H; 2-H), 2.80 (dd, 1H; 1-H), 3.66 (dd, 1H; 1'-H), 4.07 (d, 1H; 3-H), 5.33 (qq, 1H; 5-H), 7.56 8.04 (m, 5H;  $\text{C}_6\text{H}_5$ );  $J_{1,1'} = 13.9$ ,  $J_{1,2} = 10.5$ ,  $J_{1,2'} = 1.7$ ,  $J_{2,2\text{Me}} = 6.8$ ,  $J_{2,3} = 9.4$ ,  $J_{5,6} = 6.9$ ,  $J_{5,7} = 1.3$  Hz. **27**: farblose Nadeln,  $\text{Fp} = 125^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_D^{20} -65$  ( $c = 1$ ,  $\text{CHCl}_3$ );  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = -0.12$ ,  $-0.06$  (2s, 6H;  $\text{SiMe}_2$ ), 0.72 (d, 3H; 8-Me), 0.77 (d, 3H; 12-Me), 0.81 (s, 9H;  $t\text{Bu}$ ), 1.31, 1.39 (2s, 6H;  $\text{CMe}_2$ ), 1.48 (s, 3H; 14-Me), 1.49 (m, 1H; 8-H), 1.52 (d, 3H; 16-H<sub>3</sub>), 1.94 (m, 2H; 6'-H), 2.28 (ddq, 1H; 12-H), 2.33 (dd, 1H; 4-H), 2.52 (ddd, 1H; 4'-H), 3.56 (d, 1H; 13-H), 3.63 (dd, 1H; 7-H), 3.69 (s, 3H; OMe), 3.80 (dd, 1H; 9-H), 4.59 (dddd, 1H; 5-H), 5.08 (d, 1H; 2-H), 5.24 (dd, 1H; 10-H), 5.27 (q, 1H; 15-H), 5.78 (dd, 1H; 11-H);  $J_{2,4'} = 1.1$ ,  $J_{4,4'} = 17.1$ ,  $J_{4,5} = 3.9$ ,  $J_{4,5'} = 12.0$ ,  $J_{5,6} = 6.7$ ,  $J_{6,6'} = 4.8$ ,  $J_{6,6'} = 9.5$ ,  $J_{6,7} = 10.9$ ,  $J_{6,7'} = 4.8$ ,  $J_{7,8} = 7.7$ ,  $J_{8,8\text{Me}} = 6.6$ ,  $J_{8,9} = 9.9$ ,  $J_{9,10} = 7.4$ ,  $J_{10,11} = 15.5$ ,  $J_{11,12} = 6.3$ ,  $J_{12,12\text{Me}} = 6.8$ ,  $J_{12,13} = 8.1$ ,  $J_{15,16} = 6.5$  Hz. **1b**: farblose Kristalle,  $\text{Fp} = 129\text{--}132^\circ\text{C}$ ;  $[\alpha]_D^{20} -42$  ( $c = 1$ , MeOH); CD ( $c = 1.0$ , MeOH):  $\lambda_{\text{max}} = 245$  nm,  $\Delta\epsilon = -8.86$ ;  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 0.78$  (d, 3H; 8-Me), 0.82 (d, 3H; 12-Me), 1.59 (s, 3H; 14-Me), 1.62 (d, 3H; 16-H<sub>3</sub>), 1.67 (ddq, 1H; 8-H), 1.90 (ddd, 1H; 6-H), 2.00 (ddd, 1H; 6'-H), 2.31 (ddq, 1H; 12-H), 2.51 (dd, 1H; 4-H), 2.54 (dd, 1H; 4'-H), 3.63 (d, 1H; 13-H), 3.74 (s, 3H; OMe), 3.80 (ddd, 1H; 7-H), 3.98 (dd, 1H; 9-H), 4.70 (dddd, 1H; 5-H) 5.13 (s, 1H; 2-H), 5.44 (q, 1H; 15-H), 5.47 (dd, 1H; 10-H), 5.55 (dd, 1H; 11-H);  $J_{4,5} = 16.8$ ,  $J_{4,5'} = 4.6$ ,  $J_{4,5'} = 10.3$ ,  $J_{5,6} = 6.2$ ,  $J_{5,6'} = 2.7$ ,  $J_{6,6'} = 13.8$ ,  $J_{6,7} = 8.4$ ,  $J_{6,7'} = 7.0$ ,  $J_{7,8} = 7.3$ ,  $J_{8,8\text{Me}} = 7.0$ ,  $J_{8,9} = 7.9$ ,  $J_{9,10} = 7.3$ ,  $J_{10,11} = 15.1$ ,  $J_{11,12} = 7.7$ ,  $J_{12,12\text{Me}} = 6.9$ ,  $J_{12,13} = 9.1$ ,  $J_{15,16} = 6.7$  Hz.
- [8] M. Fetizon, M. Jurion, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 382; H. Redlich, B. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* 1983, 412.
- [9] M. Kinoshita, S. Mariyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 48 (1975) 2081.
- [10] Y. S. Cheng, W. L. Liu, S. Chen, *Synthesis* 1980, 223.
- [11] Die Isomerenverteilung wurde  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch durch Integration der 4-H-Signale ( $\delta_{\text{H}, \text{H}_2} = 4.70$ ,  $\delta_{\text{H}, \text{H}_3} = 4.04$ ) bestimmt, deren Zuordnung durch NOE-Experimente abgesichert wurde.
- [12] a) Einen Ansatzpunkt zur Erklärung dieser Schwierigkeiten erbrachte der Befund, daß **20** bei Behandlung mit Butyllithium in Hexamethylphosphor-



- säuretriimid (HMPA) oder THF/HMPA bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in Abwesenheit einer Carbonyl-Komponente – das Diphenylphosphinoxid (ii) liefert ( $F_p = 92^{\circ}\text{C}$ ;  $[\alpha]_D^{20} = -5$  ( $\text{CHCl}_3$ ); 53%). Dieser bislang nicht dokumentierte, anomale Verlauf einer Phosphoniumsalz-Deprotonierung hat seine Ursache möglicherweise darin, daß nicht  $\alpha$  zum Phosphor deprotoniert wird, sondern am allylischen, den Alkoxyrest tragenden C-Atom, was unter Partizipation der 4,5-Doppelbindung das cyclische Intermediat (ii) bildet; die nachfolgende Eliminierung von Benzol, am pentavalenten Phosphor nicht ohne Analogie[12b], führt dann nach wäßriger Aufarbeitung zum Hydroxyphosphoran (iii), das unter Spaltung der P–C-Bindung, die den am besten resonanzstabilisierten Rest[12c] liefert, zu (i) abreagiert. Der anomale Verlauf der Deprotonierung scheint auf Alkenyl(triphenyl)phosphoniumsalze mit einer 3-Alkoxy-4-en-Gruppierung im aliphatischen Rest beschränkt zu sein, denn Verbindungen ohne 3-Alkoxygruppe deprotonieren normal und liefern glatt die erwünschten Olefinierungsprodukte[12d]; b) D. Seyferth, J. K. Heeren, W. B. Hughes Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 84 (1962) 1764; c) H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 77 (1965) 609; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 4 (1965) 583; d) vgl. z. B. H. J. Bestmann, K. H. Koschatzky, O. Vostrowsky, *Liebigs Ann. Chem.* 1982, 1478; J. Balsevich, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 1053; K. Sato, O. Miyamoto, S. Inoue, F. Furusawa, Y. Matsushita, *Chem. Lett.* 1983, 725.
- [13] M. Julia, J. M. Paris, *Tetrahedron Lett.* 1973, 4833; P. J. Kocienski, B. Lythgoe, S. Ruston, *J. Chem. Soc. Perkin Trans 1*, 1978, 829; P. J. Kocienski, B. Lythgoe, I. Waterhouse, *ibid.* 1980, 1045.
- [14] D. A. Evans, R. L. Dow, T. L. Shih, J. M. Takacs, R. Zahler, *J. Am. Chem. Soc.* 112 (1990) 5290.
- [15] J. F. Wolfe, T. M. Harris, C. R. Hauser, *J. Org. Chem.* 29 (1964) 3249; S. N. Huckin, L. Weiler, *Tetrahedron Lett.* 1971, 4835; *Can. J. Chem.* 52 (1974) 2157.
- [16] H. Meyer, D. Seebach, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1975, 2261; T. Reffstrup, P. M. Boll, *Acta Chem. Scand. B30* (1976) 613; H. Achenbach, J. Witzke, *Z. Naturforsch. B35* (1980) 1459; Y. Tanabe, M. Miyakado, N. Ohno, H. Yoshioka, *Chem. Lett.* 1982, 1543; W. C. Groutas, T. L. Huang, M. A. Stanga, M. J. Brubaker, M. K. Moi, *J. Heterocycl. Chem.* 22 (1985) 433.
- [17] P. Brownbridge, T. H. Chan, M. A. Brook, G. J. Kang, *Can. J. Chem.* 61 (1983) 688.
- [18] H. Hagiwara, K. Kimura, H. Uda, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 860; W. S. Johnson, A. B. Kelson, J. D. Elliot, *Tetrahedron Lett.* 29 (1988) 3757.
- [19] Fluka Chemie AG, Buchs, Schweiz.
- [20] a) A. B. Smith, P. A. Levenberg, P. J. Jerriss, R. M. Scarborough, Jr., P. M. Wokulich, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 1501; b) J. Sakaki, Y. Sugita, M. Sato, C. Kaneko, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991 434.
- [21] M. Demuth, A. Palomer, H.-D. Dhuna, A. K. Dey, C. Krüger, Y.-H. Tsay, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1093; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1117.
- [22] Die Röntgenstrukturanalyse wurde von Prof. Dr. H. J. Lindner, Technische Hochschule Darmstadt, durchgeführt.

## Erzeugung, UV-VIS/Spektren und Reaktivitäten von Phenylcarbenium-Ionen in Trifluorethanol und Hexafluor-2-propanol, zum UV-Spektrum des Benzyl-Kations\*\*

Von Robert A. McClelland\*, Christopher Chan, Frances Cozens, Agnieszka Modro und Steen Steenken\*

Dorfman und Mitarbeiter haben über Erzeugung und Reaktivität von  $\text{Ph}_3\text{C}^+$ ,  $\text{Ph}_2\text{CH}^+$  und  $\text{PhCH}_2^+$  mit verschiedenen Nucleophilen in Chlorkohlenwasserstoffen als Lösungsmitteln berichtet<sup>[1–3]</sup>. Die Experimente wurden mit der Pulsradiolyse-Methode durchgeführt, wobei die oben genannten Kationen aus den primär gebildeten Radikalkationen durch Fragmentierung entstanden. Bei  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  und  $\text{Ph}_2\text{CH}^+$  stimmten die Spektren der in den Pulsradiolyse-Experimenten beobachteten Transienten hervorragend mit denen der authentischen Kationen (in konzentrierten Säuren gemessen) über-

ein, so daß die Zuordnung eindeutig ist. Für  $\text{PhCH}_2^+$  jedoch gibt es kein Absorptionsspektrum in den klassischen Arbeiten. Der von Dorfman et al. beobachtete Transient hat ein Absorptionsmaximum bei 363 nm, und die Argumente, daß es sich dabei um  $\text{PhCH}_2^+$  handele, basierten auf der Analogie zu  $\text{Ph}_3\text{C}^+$  und  $\text{Ph}_2\text{CH}^+$ , auf der Beobachtung der gleichen Spezies bei Verwendung unterschiedlicher Vorläufer und einer für Kationen charakteristischen Reaktivität mit Nucleophilen<sup>[1]</sup>. Wir haben nun, unter Verwendung der Laser-Blitzphotolyse ( $\lambda = 248$  nm), eine Reihe von substituierten Benzyl-Kationen in Trifluorethanol (TFE) und Hexafluor-2-propanol (HFIP) hergestellt. Unsere Ergebnisse zeigen, daß der von Dorfman et al. untersuchte Transient mit  $\lambda_{\text{max}} = 363$  nm wahrscheinlich nicht das Benzyl-Kation ist.

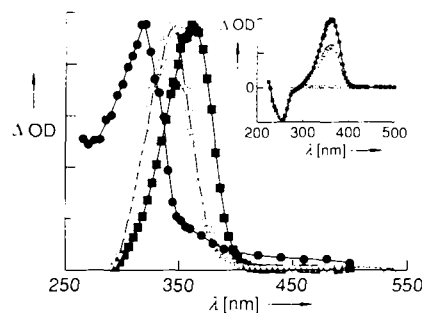
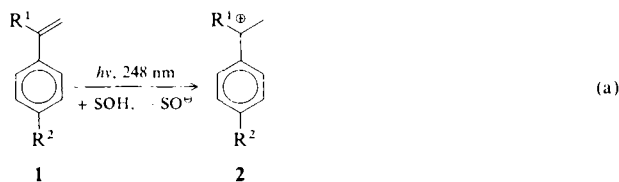


Abb. 1. Absorptionsspektren des *p*-Methoxycumyl- (in TFE, ■), des *p*-Methoxyphenethyl- (in TFE, Δ) und des *p*-Methoxybenzyl-Kations (in HFIP, ●). Die Vorläufer *p*-Methoxy- $\alpha$ -methylstyrol, *p*-Methoxystyrol und *p*-Methoxybenzyltrimethylammoniumtetrafluorborat wurden mit 20ns-Pulsen ( $\lambda = 248$  nm) belichtet und die Spektren 50 bis 100 ns nach dem Puls aufgenommen. Der Einschub zeigt Bildung und Verschwinden des Kations und den (permanenten) Abbau der Muttersubstanz im Experiment mit *p*-Methoxy- $\alpha$ -methylstyrol bei 100 ns, 45  $\mu\text{s}$  und 500  $\mu\text{s}$  nach dem Puls.

Spektroskopische und Reaktivitätsdaten für die substituierten Benzyl-Kationen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt, und in Abbildung 1 und 2 werden die Spektren der *p*-Methoxyphenalkyl-Kationen und des Phenethyl- und Cumyl-Kations gezeigt. Die Cumyl- (2,  $\text{R}^1 = \text{Me}$ ) und Aryl-ethyl-Kationen (2,  $\text{R}^1 = \text{H}$ ) entstanden durch Protonierung der elektronisch angeregten Styrole 1 ( $\text{R}^1 = \text{Me}, \text{H}$ ) durch das Lösungsmittel SOH [Gl. (a)]. Es hat sich gezeigt, daß diese



$\text{R}^1 = \text{H}, \text{Me}; \text{R}^2 = \text{H}, \text{Me}, \text{MeO}; \text{S} = \text{CF}_3\text{CH}_2, (\text{CF}_3)_2\text{CH}$

Reaktion, die bereits für *p*-Methoxystyrol in TFE beschrieben wurde<sup>[4, 5]</sup>, für Styrole in diesen fluorierten Alkoholen allgemein gültig ist. Das schwach nucleophile Solvens HFIP ist dabei besonders wirkungsvoll; es ermöglicht auch die Beobachtung hochreaktiver Kationen<sup>[6]</sup>. Die Benzyl-Kationen wurden durch Photoheterolyse geeigneter Vorläufer hergestellt, das *p*-Methoxybenzyl-Kation aus *p*-Methoxybenzyltrimethylammoniumtetrafluorborat<sup>[7, 8]</sup> oder *p*-Methoxybenzylchlorid und das *p*-Methylbenzyl-Kation aus *p*-Methylbenzylchlorid oder -bromid [Gl. (b)]. In diesen Fällen wurden auch die aus der konkurrierenden Photoheterolyse<sup>[4, 7, 8]</sup> entstandenen Radikale beobachtet [Gl. (c)].

[\*] Prof. Dr. R. A. McClelland, C. Chan, F. Cozens, Dr. A. Modro  
Department of Chemistry, University of Toronto  
Toronto, Ontario, M5S 1A1 (Kanada)

Prof. Dr. S. Steenken  
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie  
Stiftstraße 34 36, W-4330 Mülheim an der Ruhr

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Petroleum Research Fund (verwaltet von der Am. Chem. Soc.) und vom Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada gefördert.