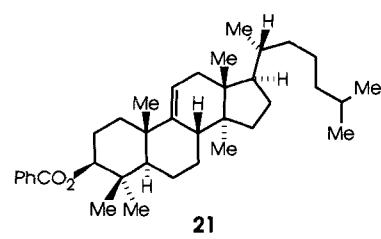


Protostendiol **13**^[11] für Vergleichszwecke entwickelt. Der enantioselektive Schritt ist eine Aldolcyclisierung^[12] des Triketons **14** in Gegenwart von (*S*)-Phenylalanin und (+)-Camphersulfonsäure. Nach 24 Tagen bei 23 °C wird 77% Endion **15** mit 95% ee isoliert. Anschließend folgt eine regio- und stereoselektive Anellierung in drei Stufen zum tricyclischen Diendion **16**. Eine Reaktion dieser Sequenz benötigt 1 Äquivalent Quecksilber(II)-chlorid als Katalysator.

Das Molekül wird über eine regio- und stereoselektive Reduktion des Fünfring-Enons **16** zum 16β-Alkohol **17** weiter aufgebaut, wobei der Fünfring nun für die Einführung der 14,15β-Methylengruppe in **18** vorbereitet ist. Diese dient sowohl als Vorstufe zur Bildung der 14β-Methylgruppe als auch zur Lenkung bei der Einführung der 17α-Seitenkette. Im Verlauf der weiteren Synthese wird ausgehend vom Enon **19** über eine Allyl-Diazen-Umlagerung^[13] die schwer zugängliche A/B-trans-Ringverknüpfung in **20** etabliert.



Nach insgesamt mehr als 20 Stufen mit einer Gesamtausbeute von weniger als 3% wird die Synthese durch die Umwandlung von **13** in Dihydroparkeolbenzoat **21** und Ver-

gleich mit authentischem Material abgeschlossen. Dieser Erfolg wird relativiert, wenn man sich darauf besinnt, daß die Biosynthese von Protostendiol **13** in der Natur nur einen einzigen Schritt benötigt. Der enzymatische Ablauf wird jedoch durch den Austausch einer Methylgruppe im Oxidosqualen **4** durch ein Wasserstoffatom umgeleitet^[14].

Die oben zitierten aktuellen Arbeiten zeigen beispielhaft, wie heute komplexe Fragestellungen durch die Zusammenarbeit von Biochemie, Mikrobiologie, Molekularbiologie und Synthesechemie bearbeitet werden können.

- [1] R. Wiechert, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 513–520; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 506–513.
- [2] R. Wiechert, *Angew. Chem.* **1970**, *82*, 331–342; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, *9*, 321–332.
- [3] U. Eder, G. Sauer, R. Wichert, *Angew. Chem.* **1971**, *83*, 492–493; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1971**, *10*, 496–497.
- [4] a) A. Eschenmoser, L. Ruzicka, O. Jeger, D. Arigoni, *Helv. Chim. Acta* **1955**, *38*, 1890–1904; b) D. M. Harrison, *Nat. Prod. Rep.* **1988**, *5*, 387–415.
- [5] *Sterol Biosynthesis Inhibitors, Pharmaceutical and Agrochemical Aspects* (Hrsg.: D. Berg, M. Plempel), Ellis Horwood, Chichester, VCH, Weinheim, **1988**, S. 534.
- [6] P. E. Loenning, D. C. Johannessen, *Drugs Today* **1991**, *27*(2), 117–132.
- [7] a) U. Kerb, G. Sauer, R. Wiechert, D. Henderson, Y. Nishino, S. Beier, EP-B 0129500; Y. Nishio, M. R. Schneider, H. Michna, M. F. El Etreby, *J. Steroid Biochem.* **1989**, *34*, 435–437.
- [8] E. J. Corey, S. P. T. Matsuda, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8172–8174.
- [9] E. J. Corey, S. C. Virgil, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4025–4026.
- [10] E. J. Corey, S. C. Virgil, S. Sarshar, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8171–8172.
- [11] E. J. Corey, S. C. Virgil, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6429–6431.
- [12] H. Hagiwara, H. Uda, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2308–2311.
- [13] E. J. Corey, G. Wess, Y. B. Xiang, A. K. Singh, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4717–4718.
- [14] E. J. Corey, S. C. Virgil, D. R. Liu, S. Sarshar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 1524–1525.

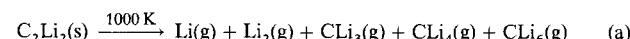
Perlithiertes und hyperlithiertes Methan

Von Adalbert Maercker*

Als Schleyer, Pople et al.^[1] 1983 aufgrund der Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen dem Hexolithiomethan (CLi_6) eine beachtliche Stabilität prophezeiten, hatte wohl niemand erwartet, daß der experimentelle Nachweis dieses hyperlithierten Methans mit hexakoordiniertem Kohlenstoff schon wenige Jahre später gelingen könnte. Dies ist jetzt H. Kudo^[2] vom Japan Atomic Energy Research Institute gelungen! Da diese Rechnungen nur für diskrete Moleküle in der Gasphase relevant sind, lag es nahe, zunächst massenspektrometrisch danach zu suchen. Es war ein langer, mit vielen Rückschlägen gepflasterter Weg^[3], und noch im Januar 1990 war man weit vom Ziel entfernt. Die Wahl war die Knudsen-Effusions-Massenspektrometrie, mit der auch schon Li_4O und Li_5O ^[4] gefunden wurden. Leider wird nicht mitgeteilt^[2], welche apparativen Änderungen gegenüber früher^[3] schließlich zum Erfolg geführt haben.

Kristallines Dilithioacetylen (C_2Li_2) wurde in einer Knudsen-Zelle aus Molybdän mit einem Radiofrequenzgenerator auf etwa 1000 K erhitzt und das dabei entstehende Gasge-

mischt durch eine 0.3 mm weite Öffnung im Hochvakuum ($< 10^{-5}$ Pa) in ein Quadrupol-Massenspektrometer geleitet [Gl. (a)]. Neben CLi_3 und CLi_4 , die schon früher^[3] – allerdings merkwürdigerweise in umgekehrtem Intensitätsverhältnis – nachgewiesen werden konnten, fand man nun erstmalig Spuren von CLi_6 . Dies waren drei Signale im Verhältnis 0.1:0.5:1.0 bei m/z 52 ($[\text{Li}^+ \text{Li}_2^+ \text{Li}_4]^+$ und $[\text{Li}^+ \text{Li}_3^+ \text{Li}_3]^+$), m/z 53 ($[\text{Li}^+ \text{Li}_2^+ \text{Li}_5]^+$ und $[\text{Li}^+ \text{Li}_2^+ \text{Li}_4]^+$) sowie m/z 54 ($[\text{Li}^+ \text{Li}_6]^+$ und $[\text{Li}^+ \text{Li}_5 \text{Li}_5]^+$).



Diese Signale im zu erwartenden Intensitätsverhältnis traten weder im Untergrund auf, noch dann, wenn bei der Ionisierung die Energie des Elektronenstoßes – optimal auf 13.0 eV eingestellt – 9 eV unterschritt. Das Massenspektrum aus der Originalarbeit^[2] ist in Abbildung 1 gezeigt.

Während die Existenz von CLi_6 damit gesichert sein dürfte, besteht über die Bindungsverhältnisse unter den Theoretikern noch keine einheitliche Meinung^[1, 5, 6]. Schleyer et al.^[1] sowie Reed und Weinhold^[5] bezweifeln, daß der Kohlenstoff im engeren Sinne hypervalent ist und ordnen

[*] Prof. Dr. A. Maercker
Institut für Organische Chemie der Universität
Adolf-Reichwein-Straße, W-5900 Siegen

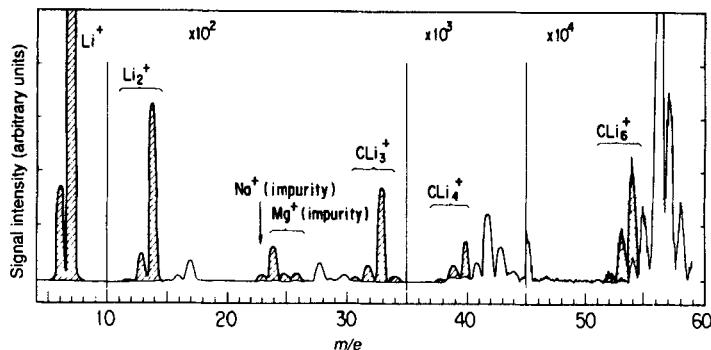
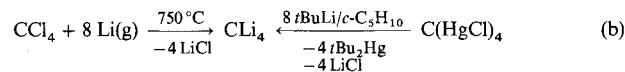


Abb. 1. Massenspektrum des in einer Knudsen-Zelle bei 1052 K aus $C_2Li_3(s)$ gebildeten Gasgemisches. Schraffierte Bereiche: Molekülpeaks; die dünn gezeichnete Spur ist das Spektrum des Untergrunds.

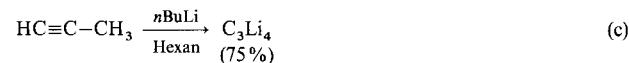
zwei der insgesamt zehn Valenzelektronen den Li-Li-Bindungen zu, wodurch ein Metallkäfig um das Zentralatom gebildet wird. Dagegen lehnt Ritchie^[6] auf der Basis der Elektronendichteanalyse nach Bader, die auch im Falle anderer Lithiumverbindungen eher merkwürdige Resultate liefert, solche Li-Li-Bindungen ab. Präparativ arbeitende Organiker können zur Klärung dieses Sachverhaltes vermutlich wenig beitragen. Es muß nur noch erwähnt werden, daß das rechnerisch ebenfalls als sehr stabil ermittelte Pentalithiomethan (CLi_5)^[1] von Kudo^[2, 3] bisher nicht gefunden werden konnte. Dieses Neutralmolekül darf jedoch nicht mit dem Kation CLi_5^+ verwechselt werden, das von Lagow^[7] schon 1982 bei der Blitzverdampfung von Tetralithiomethan (CLi_4) massenspektrometrisch nachgewiesen wurde.

Im Gegensatz zum hyperlithiierten Methan CLi_6 ist das perlithiierte Methan CLi_4 auch präparativ zugänglich, doch ist die Herstellung keineswegs trivial. CLi_4 wurde erstmals ebenfalls in einer Knudsen-Zelle hergestellt, und zwar durch Cokondensation von Lithium-Dampf mit Tetrachlormethan unter Vakuum an einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Kühlfinger^[8] [Gl. (b)]. Obwohl das Verfahren später optimiert wurde, entsteht auf diesem Wege Tetralithiomethan nur zu 40% und enthält neben Spuren von anderen Verbindungen allein 58 % C_2Li_2 . Leider ist es bisher nicht gelungen, die stets anfallenden Gemische polylithierter Kohlenwasserstoffe voneinander zu trennen, und selbst die Abtrennung von der Lithium-Matrix bereitet erhebliche Probleme^[8].



Für die Darstellung größerer Mengen Tetralithiomethan gibt es daher zum Quecksilber-Lithium-Austausch^[9] noch keine brauchbare Alternative. Tetralithiomethan ist ein grauer, extrem pyrophorher Feststoff, der in Kohlenwasserstoffen unlöslich ist, so daß man das überschüssige *tert*-Butyllithium ebenso wie das anfallende Di-*tert*-butylquecksilber bequem auswaschen kann. Will man das Produkt auch salzfrei haben, so muß man von Tetrakis(ethylmercurio)methan ausgehen, obwohl Lithiumchlorid bei späteren Umsetzungen im allgemeinen nicht stört^[9].

Perlithiierte Kohlenwasserstoffe wie das Tetralithiomethan werden in der angelsächsischen Literatur in Analogie zu „hydrocarbons“, „lithiocarbons“ genannt. Sehr viel leichter zugänglich als die Perlithioalkane sind übrigens bestimmte Perlithioalkine, da sich nicht nur Wasserstoffatome an sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen, sondern beispielsweise auch die der Methylgruppe des Propins schon mit Butyllithium quantitativ entfernen lassen^[10] [Gl. (c)].



Auf die gleiche Weise ist aus 1,3-Pentadiin C_5Li_4 zugänglich. Schließlich gehören zu den perlithiierten Kohlenwasserstoffen auch so triviale Verbindungen wie Dilithioacetylen (C_2Li_2) und Dilithiodiacetylen (C_4Li_2) mit ausschließlich sp-hybridisierten Kohlenstoffatomen. Besonders gespannt darf man auf Hexolithiobenzol (C_6Li_6) sein, für das schon Rechnungen^[11] vorliegen.

- [1] P. von R. Schleyer, E.-U. Würthwein, E. Kaufmann, T. Clark, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5930–5932.
- [2] H. Kudo, *Nature*, **1992**, *355*, 432–434.
- [3] H. Kudo, *Chem. Lett.* **1989**, 1611–1614; H. Kudo, persönliche Mitteilung vom 16. Januar 1990.
- [4] C. H. Wu, *Chem. Phys. Lett.* **1987**, *139*, 357–359.
- [5] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1919–1921.
- [6] J. P. Ritchie, S. M. Bachrach, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5909–5916.
- [7] E. D. Jemmis, J. Chandrasekhar, E.-U. Würthwein, P. von R. Schleyer, J. W. Chinn, Jr., F. J. Landro, R. J. Lagow, B. Luke, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 4275–4276; J. W. Chinn, Jr., R. J. Lagow, *ibid.* **1984**, *106*, 3694–3695.
- [8] C. Chung, R. J. Lagow, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 1078–1079; F. J. Landro, J. A. Gurak, J. W. Chinn, Jr., R. J. Lagow, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *249*, 1–9.
- [9] A. Maercker, M. Theis, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 990–991; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 995–996; A. Maercker, M. Theis, *Organomet. Synth.* **1986**, *3*, 398–400; Übersicht: A. Maercker, M. Theis, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *138*, 1–61.
- [10] Übersicht: R. West, *Adv. Chem. Ser.* **1974**, *130*, 211–221.
- [11] Y. Xie, H. F. Schaefer III, *Chem. Phys. Lett.* **1991**, *179*, 563–567.