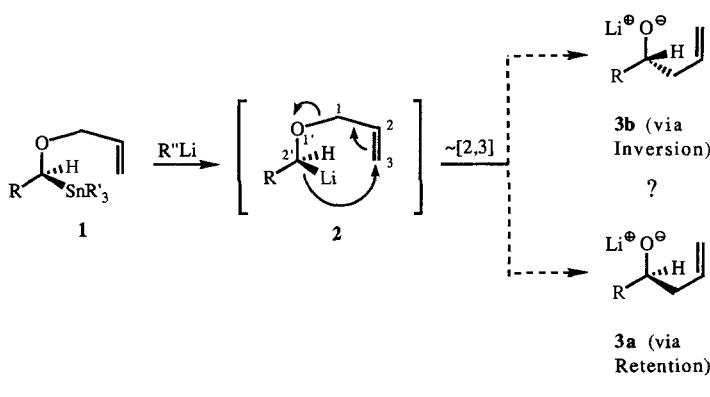


## [2,3]-Wittig-Umlagerungen von nichtkonjugierten sekundären $\alpha$ -Lithioethern: Nachweis von Stereospezifität und Umkehr der Konfiguration am Carbanion-C-Atom\*\*

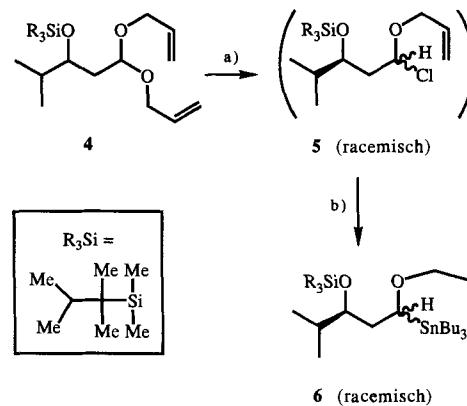
Von Rolf Hoffmann und Reinhard Brückner\*

[2,3]-Wittig-Umlagerungen<sup>[1]</sup> sind einstufige symmetrieraubte Isomerisierungen von  $\alpha$ -metallierten Allylethern **2** zu Homoallyllalkoholaten **3**. Primäre Lithioether vom Typ **2**, R = H, die man durch Umsetzung von primären  $\alpha$ -stannylierten Allylethern **1**, R = H, mit *n*BuLi erzeugt, lagern sich in THF bereits bei  $-78^{\circ}\text{C}$  um<sup>[2]</sup>. Analoge Zinn/Lithium-Austauschreaktionen mit sekundären  $\alpha$ -stannylierten Methoxymethyl- und Benzyloxymethyl-Ethern sind stereoselektiv und führen unter Konfigurationserhaltung<sup>[3]</sup> zu Lithioethern, die pyramidal<sup>[4]</sup> und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  so lange konfigurativ stabil sind, daß sie mit  $\text{Me}_2\text{SO}_4$ , Aceton,  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ ,  $\text{Bu}_3\text{SnI}$ <sup>[3]</sup> und anderen Elektrophilen<sup>[5]</sup> unter Erhaltung dieser Konfiguration reagieren. Danach war zu erwarten, daß ein sekundärer  $\alpha$ -Lithioallyl ether **2**, R = chiraler Alkylrest, schneller [2,3]-umlagern als stereoisomatisieren würde. Wir beabsichtigten daher, solche Lithioether **2** mit definierter relativer Konfiguration am Carbanion-C-Atom herzustellen, sie zu **3** umzulagern und zu prüfen, ob derartige [2,3]-Wittig-Umlagerungen unter Retention ( $\rightarrow$  **3a**) oder Inversion ( $\rightarrow$  **3b**) der Konfiguration erfolgen. Hier berichten wir über die Realisierung dieses Konzepts.



Nichtkonjugierte sekundäre  $\alpha$ -(Trialkylstannyl)acetale<sup>[3]</sup> und -(Trialkylsilyl)ether<sup>[6]</sup> sind aus  $\alpha$ -(Trialkylstannyl)-alkoholen leicht zugänglich. Dagegen lassen sich nichtkonjugierte sekundäre  $\alpha$ -(Trialkylstannyl)ether im engeren Sinn aus derselben Vorstufe bislang nicht in einer einzelnen Operation herstellen<sup>[7]</sup>. Diese Schwierigkeit mag dafür verantwortlich sein, daß bis heute kein  $\alpha$ -stannylierter Allyl-ether des von uns als Vorstufe von **2** benötigten Typs **1**, R = Alkyl, beschrieben wurde.

Uns gelang nun die Synthese der zu diesem Produkttyp gehörenden Stannylallylether **6** (Schema 1). Sie nutzt die Substituierbarkeit des Cl-Atoms im  $\alpha$ -Chlorallylether **5** durch  $\text{LiSnBu}_3$ . Dieser Weg wurde für *acyclische*  $\alpha$ -(Trialkylstannyl)ether offenbar erst in einem einzigen Fall beschrieben<sup>[7c]</sup>, während von Anwendungen auf die stabileren *cyclischen* Analoga mehrfach berichtet wurde<sup>[5b, 7c, 8]</sup>. Die



Schema 1. a)  $\text{AcCl}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $40^{\circ}\text{C}$ , 3 h; Abkondensieren des Solvens. b)  $\text{LiSnBu}_3$ ,  $\text{THF}$ ,  $-78^{\circ}\text{C}$ , 1 h (72% ab **4**).

Stannylether **6** wurden aus **5** in > 72 % Ausbeute als 1:1-Gemisch der Diastereomere erhalten. Flash-Chromatographie<sup>[9]</sup> an Kieselgel lieferte dann *syn*-**6** (Isomerenreinheit 92:8 laut  $^1\text{H-NMR}$ -Integral über  $\text{CH}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ -Resonanzen) und *anti*-**6** (Isomerenreinheit 90:10)<sup>[10]</sup>.

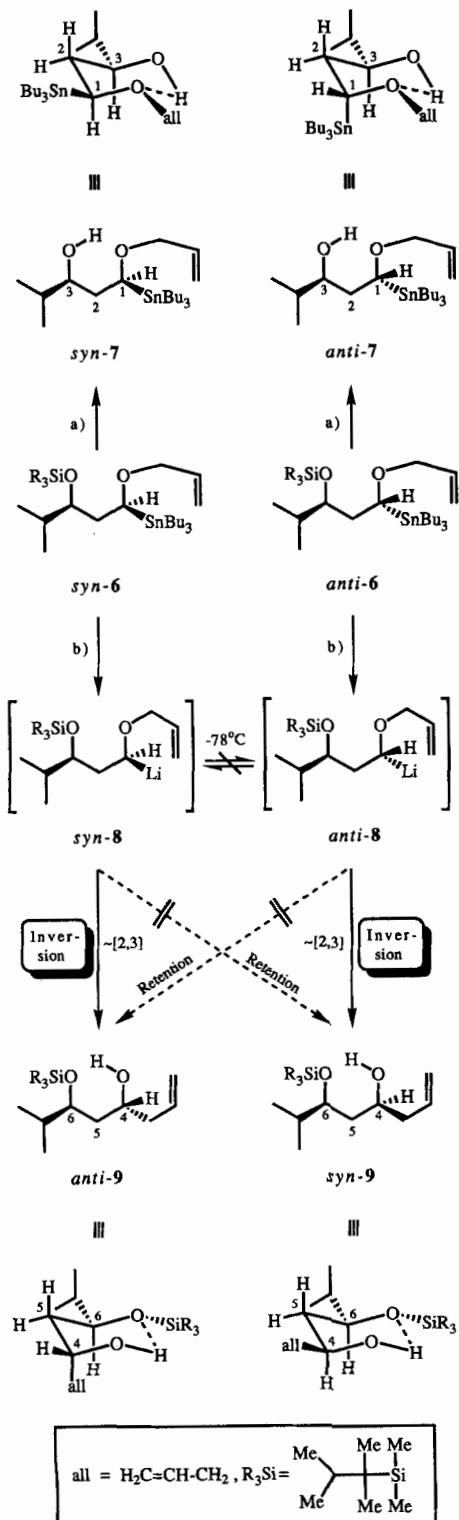
Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen (Öle) *syn*-**7**, *anti*-**7**, *syn*-**9** und *anti*-**9**.  $^1\text{H-NMR}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , int. TMS);  $^{13}\text{C-NMR}$  (50 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , int. TMS); Kopplungskonstanten in Hz.

(1 <i>S</i> *-3 <i>S</i> *)-4-Methyl-1-(2-propenylloxy)-1-(tributylstannyl)-3-pentanol <i>syn</i> - <b>7</b> :
$^1\text{H-NMR}$ : $\delta = 0.85-0.97$ (m, 5-H <sub>3</sub> , 4-CH <sub>3</sub> , 3 $\times$ 4'-H <sub>3</sub> , 3 $\times$ 2'-H <sub>2</sub> ), 1.32 (tq, $J_{3',2'} = J_{3',4'} = 7.3$ , 3 $\times$ 3'-H <sub>2</sub> ), 1.42-1.57 (m, 3 $\times$ 1"-H <sub>2</sub> ), 1.65 (dqq, $J_{4,3} = J_{4,5} = J_{4,4-\text{Me}} = 6.8$ , 4-H), AB-Signal ( $\delta_A = 1.73$ , $\delta_B = 1.97$ , $J_{AB} = 14.7$ , zusätzlich aufgespalten durch $J_{A,1} = J_{A,3} = 2.2$ , $J_{B,1} = 11.9$ , $J_{B,3} = 9.8$ , 2-H <sub>2</sub> ), 3.52 (ddm <sub>c</sub> , $J_{3,2-\text{Hb}} = 9.5$ , $J_{3,4} = 5.3$ , 3-H), 3.70 (s, OH), AB-Signal ( $\delta_A = 3.85$ , $\delta_B = 3.95$ , $J_{AB} = 12.2$ , zusätzlich aufgespalten durch $J_{A,2'} = 5.9$ , $J_{A,\text{allyl}} \approx 1$ , $J_{B,2'} = 5.0$ , $J_{B,\text{allyl}} \approx 1$ , 1'-H <sub>2</sub> ), 4.11 (dd, $J_{1,2-\text{Hb}} = 11.9$ , $J_{1,2-\text{Hb}} = 2.9$ , 1-H), 5.16 (dd, $J_{3-\text{Hcis},2'} = 10.5$ , $J_{\text{gem}} = 1.3$ , 3'-H <sub>trans</sub> ), 5.25 (dt, $J_{3-\text{Htrans},2'} = 17.2$ , $J_{\text{gem}} = 1.6$ , 3'-H <sub>trans</sub> ), 5.89 (ddt, $J_{2',3-\text{Htrans}} = 17.2$ , $J_{2',3-\text{Hcis}} = 10.7$ , $J_{2',1'} = 5.3$ , 2'-H). $^{13}\text{C-NMR}$ : $\delta = 9.44$ (3 $\times$ C-1''), 13.63 (3 $\times$ C-4'), 17.57, 18.54 (C-5, 4'-CH <sub>3</sub> ), 27.45, 29.18 (3 $\times$ C-2'', 3 $\times$ C-3'), 33.74 (C-4), 38.55 (C-2), 72.18 (C-1'), 78.52, 80.13 (C-1, C-3), 116.94 (C-3'), 134.43 (C-2').
(1 <i>R</i> *-3 <i>S</i> *)-4-Methyl-1-(2-propenylloxy)-1-(tributylstannyl)-3-pentanol <i>anti</i> - <b>7</b> :
$^1\text{H-NMR}$ : $\delta = 0.88-0.95$ (m, 3 $\times$ 2'-H <sub>2</sub> , 3 $\times$ 4'-H <sub>3</sub> ), 0.96 (d, $J_{s,4} = 6.8$ , 5-H <sub>3</sub> , 4-CH <sub>3</sub> ), 1.32 (tq, $J_{3',2'} = J_{3',4'} = 7.3$ , 3 $\times$ 3'-H <sub>2</sub> ), 1.44-1.58 (m, 3 $\times$ 1"-H <sub>2</sub> ), AB-Signal ( $\delta_A = 1.80$ , $\delta_B = 2.04$ , $J_{AB} = 14.8$ , zusätzlich aufgespalten durch $J_{A,1} = 6.2$ , $J_{A,3} = 1.6$ , $J_{B,3} = 9.7$ , $J_{B,1} = 3.9$ , 2-H <sub>2</sub> ), 3.38 (d, $J_{\text{OH},3} \approx 1$ , OH), 3.47-3.55 (m, 3-H), AB-Signal ( $\delta_A = 3.86$ , $\delta_B = 3.96$ , $J_{AB} = 12.5$ , zusätzlich aufgespalten durch $J_{A,2'} = 5.5$ , $J_{B,2'} = 5.6$ , 1'-H <sub>2</sub> ), 4.19 (dd, $J_{1,2-\text{Hb}} = 6.1$ , $J_{1,2-\text{Hb}} = 3.8$ , 1-H), 5.16 (dd, $J_{3-\text{Hcis},2'} = 10.5$ , $J_{\text{gem}} = 1.3$ , 3'-H <sub>cis</sub> ), 5.25 (dd, $J_{3-\text{Htrans},2'} = 17.2$ , $J_{\text{gem}} = 1.6$ , 3'-H <sub>trans</sub> ), 5.88 (ddt, $J_{2',3-\text{Htrans}} = 17.2$ , $J_{2',3-\text{Hcis}} = 10.4$ , $J_{2',1'} = 5.5$ , 2'-H). $^{13}\text{C-NMR}$ : $\delta = 9.54$ (3 $\times$ C-1''), 13.64 (3 $\times$ C-4'), 18.09, 18.68 (C-5, 4-CH <sub>3</sub> ), 27.44, 29.19 (3 $\times$ C-2'', 3 $\times$ C-3'), 33.86 (C-4), 37.06 (C-2), 72.01 (C-1'), 76.49, 77.75 (C-1, C-3), 116.82 (C-3'), 134.65 (C-2').
(4 <i>S</i> *-6 <i>S</i> *)-6-[Dimethyl-(1,1,2-trimethylpropyl)siloxy]-7-methyl-1-octen-4-ol <i>syn</i> - <b>9</b> :
$^1\text{H-NMR}$ : $\delta = 0.13$ , 0.15 (2s, 2 $\times$ SiCH <sub>3</sub> ), 0.83 (d, $J_{8,7} = 7.0$ , 8-H <sub>3</sub> , 7-CH <sub>3</sub> ), 0.85, 0.87 (2s, 2 $\times$ 1'-CH <sub>3</sub> ), 0.88-0.92 (m, 2'-CH <sub>3</sub> , 3'-H <sub>3</sub> ), 1.48-1.56 (m, 5-H <sub>2</sub> ), 1.65 (qq, $J_{2',2-\text{Me}} = J_{2',3'} = 6.9$ , 2'-H), 1.78-1.90 (m, 7-H), 2.19-2.29 (m, 3-H <sub>2</sub> ), 2.96 (s, OH), 3.75-3.82 (m, 4-H, 6-H), 5.11 (d, $J_{1-\text{Hcis},2} = 9.9$ , 1-H <sub>cis</sub> ), 5.12 (d, $J_{1-\text{Htrans},2} = 17.2$ , 1-H <sub>trans</sub> ), 5.85 (ddt, $J_{2,1-\text{Htrans}} = 17.2$ , $J_{2,1-\text{Hcis}} = 10.1$ , $J_{2,3} = 7.1$ , 2-H). $^{13}\text{C-NMR}$ : $\delta = -2.63$ , -2.11 (2 $\times$ SiCH <sub>3</sub> ), 16.42, 18.00, 18.48, 18.64, 20.21, 20.42 (2 $\times$ 1'-CH <sub>3</sub> , C-3', 2'-CH <sub>3</sub> , C-8, 7-CH <sub>3</sub> ), 24.94 (C-1'), 33.23, 34.05 (C-7, C-2'), 37.28, 42.13 (C-3, C-5), 69.95, 76.69 (C-4, C-6), 117.46 (C-1), 134.92 (C-2).
(4 <i>R</i> *-6 <i>S</i> *)-6-[Dimethyl-(1,1,2-trimethylpropyl)siloxy]-7-methyl-1-octen-4-ol <i>anti</i> - <b>9</b> :
$^1\text{H-NMR}$ : $\delta = 0.11$ , 0.14 (2s, 2 $\times$ SiCH <sub>3</sub> ), 0.84-0.90 (m, 2 $\times$ 1'-CH <sub>3</sub> , 2'-CH <sub>3</sub> , 3'-H <sub>3</sub> , 8-H <sub>3</sub> , 7-CH <sub>3</sub> ), AB-Signal ( $\delta_A = 1.47$ , $\delta_B = 1.61$ , $J_{AB} = 14.5$ , zusätzlich aufgespalten durch $J_{A,4} = 10.1$ , $J_{A,6} = 3.1$ , $J_{B,6} = 6.9$ , $J_{B,4} = 2.3$ , 5-H <sub>2</sub> ), 1.65 (qq, $J_{2',2-\text{Me}} = J_{2',3'} = 6.9$ , 2'-H), 1.86 (dqq, $J_{7,6} = J_{7,7-\text{Me}} = J_{7,8} = 6.6$ , 7-H), 2.22 (dd, $J_{3,2} = J_{3,4} = 6.6$ , 3-H <sub>2</sub> ), 2.65 (s, OH), 3.70 (ddd, $J_{6,5-\text{Hb}} = J_{6,7} = 6.4$ , $J_{6,5-\text{Hb}} = 3.2$ , 6-H), 3.89-3.95 (m, 4-H), 5.11 (d(b), $J_{1-\text{Hcis},2} \approx 10$ , 1-H <sub>cis</sub> ), 5.11 (d(b), $J_{1-\text{Htrans},2} \approx 18$ , 1-H <sub>trans</sub> ), 5.83 (ddt, $J_{2,1-\text{Htrans}} = 17.2$ , $J_{2,1-\text{Hcis}} = 10.2$ , $J_{2,3} = 7.1$ , 2-H). $^{13}\text{C-NMR}$ : $\delta = -2.37$ (2 $\times$ SiCH <sub>3</sub> ), 17.58, 18.53, 18.67, 19.05, 20.34, 20.52 (2 $\times$ 1'-CH <sub>3</sub> , C-3', 2'-CH <sub>3</sub> , C-8, 7-CH <sub>3</sub> ), 24.97 (C-1'), 33.04, 34.10 (C-7, C-2'), 38.48, 42.66 (C-3, C-5), 67.67, 75.28 (C-4, C-6), 117.58 (C-1), 134.95 (C-2).

[\*] Prof. Dr. R. Brückner, Dipl.-Chem. R. Hoffmann  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Am Hubland, W-8700 Würzburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 347 „Selektive Reaktionen metallaktivierter Moleküle“) und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Herrn Prof. C. Griesinger und Herrn Dipl.-Chem. M. Sattler (Universität Frankfurt) danken wir für die 600 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren.

Die Stannylether *syn*- und *anti*-**6** wurden bei  $-78^{\circ}\text{C}$  in THF in separaten Experimenten mit *n*BuLi behandelt. Durch Zinn/Lithium-Austausch dürften sie dabei unter Konfigurationserhaltung in die korrespondierenden Lithioether *syn*- bzw. *anti*-**8** übergehen. Die Reaktionstemperatur von  $-78^{\circ}\text{C}$  und Gesamtreaktionszeiten von jeweils nur 15 min schlossen nach dem in der Einleitung festgestellten auch eine nachfolgende Epimerisierung  $\text{syn}$ -**8**  $\rightleftharpoons$  *anti*-**8** aus. Diese Bedingungen genügten bereits für vollständigen Umsatz des Ausgangsmaterials, und nach Wittig-Umlagerung

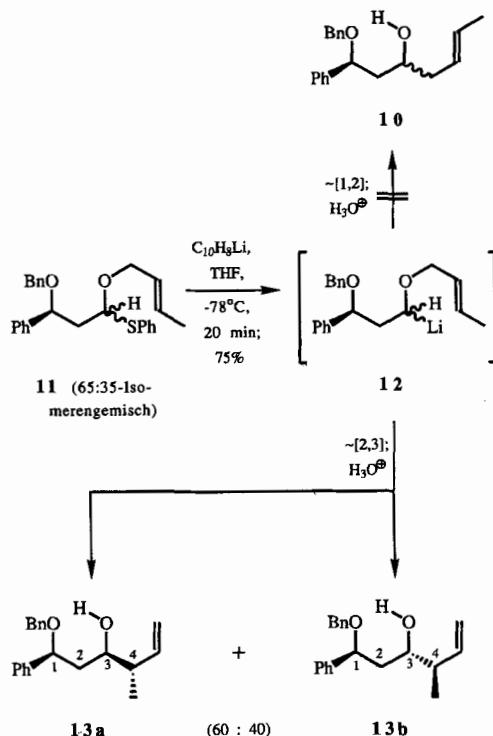


Schema 2. a)  $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$  (>10 Äquiv.), THF,  $60^{\circ}\text{C}$ , 6 h (71% *syn*-**7** bzw. 67% *anti*-**7**). b) *n*BuLi (1.05 Äquiv.), THF,  $-78^{\circ}\text{C}$ , 15 min (67% *anti*-**9** bzw. 80% *syn*-**9**).

resultierten die silylierten Alkohole **9** in Ausbeuten von 67 bzw. 80 %.

Beide Umlagerungen waren hoch stereoselektiv: *syn*-**6** lieferte *anti*-**9** (Isomerenreinheit 95:5 laut  $^1\text{H-NMR}$ -Integral über 4-H/6-H-Resonanzen), und *anti*-**6** ergab *syn*-**9** (Isomerenreinheit 93:7)<sup>[13]</sup>. Da die verwendeten Stannylether *syn*- und *anti*-**6** 8 bzw. 10 Mol-% Diastereomer enthielten, wird an Diastereomerenreinheit offensichtlich nichts eingebüßt. Die stereochemische Komplementarität der beiden Wittig-Umlagerungen bedeutet, daß diese stereospezifisch verlaufen.

Da Lithioallylether außer einer [2,3]-Wittig-Umlagerung auch deren [1,2]-Variante zugänglich sind<sup>[2, 11b, 14, 15]</sup>, galt es noch abzusichern, nach welchem dieser Mechanismen das Umlagerungsprodukt **9** entstanden war. Mit dieser Zielsetzung erzeugten wir den Lithioether **12** aus **11** nach dem kürzlich beschriebenen Verfahren<sup>[16]</sup> der reduktiven Spaltung der C-S-Bindung<sup>[17]</sup> eines O,S-Acetals. Die Isomerisierung von **12** ergab ausschließlich **13a** und **13b**<sup>[18]</sup> – also Produkte einer [2,3]-Umlagerung – und kein aus einer [1,2]-Verschiebung hervorgehendes **10**.



Nach diesem Ergebnis ist es sehr wahrscheinlich, daß auch *syn*-**8**  $\rightarrow$  *anti*-**9** und *anti*-**8**  $\rightarrow$  *syn*-**9** [2,3]-Wittig-Umlagerungen sind. Mithin konnten wir zeigen, daß die [2,3]-Wittig-Umlagerung nichtkonjugierter sekundärer  $\alpha$ -Lithioallylether unter Inversion der Konfiguration am Carbanion-Kohlenstoffatom verläuft. Zum gleichen Ergebnis gelangten auch T. Nakai et al.<sup>[19]</sup>. Unsere Befunde stehen in Einklang mit dem von Wu, Houk und Marshall berechneten Übergangszustand der [2,3]-Wittig-Umlagerung von  $\text{Li}-\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}=\text{CH}_2$ <sup>[4b]</sup> und entsprechen *gleichartigen* stereochemischen Verhältnissen bei der [1,2]-Wittig-Umlagerung eines nichtkonjugierten tertiären Lithioallylethers<sup>[15, 20]</sup>.

Eingegangen am 17. Januar 1992 [Z 5129]

[1] Übersichten: a) T. Nakai, K. Mikami, *Chem. Rev.* **1986**, *86*, 885–902; b) K. Mikami, T. Nakai, *Synthesis* **1991**, 594–604; c) J. A. Marshall in *Com-*

- prehensive Organic Synthesis* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Vol. 3, *Carbo-Carbon  $\alpha$ -Bond Formation* (Hrsg.: G. Pattenden), Pergamon Press, Oxford, 1991, S. 975–1014; d) R. Brückner in *Comprehensive Organic Synthesis* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming), Vol. 6, *Heteroatom Manipulation* (Hrsg.: E. Winterfeldt), Pergamon Press, Oxford, 1991, S. 873–908; e) R. Brückner, *Kontakte (Darmstadt)* 1991 (2), 3–14, *ibid.* 1991 (3), 3–15.
- [2] W. C. Still, A. Mitra, *J. Am. Chem. Soc.* 1978, 100, 1927–1928.
- [3] W. C. Still, C. Sreekumar, *J. Am. Chem. Soc.* 1980, 102, 1201–1202.
- [4] a) P. von R. Schleyer, T. Clark, A. J. Kos, G. W. Spitznagel, C. Rohde, D. Arad, K. N. Houk, N. G. Rondan, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 6467–6475; b) Y.-D. Wu, K. N. Houk, J. A. Marshall, *J. Org. Chem.* 1990, 55, 1421–1423; c) M. Marsch, K. Harms, O. Zschage, D. Hoppe, G. Boche, *Angew. Chem.* 1991, 103, 338–339, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1991, 30, 321–323.
- [5] Repräsentative Beispiele für stereoselektive Reaktionen  $\alpha$ -chiraler nicht-konjugierter  $\alpha$ -Lithioether: mit  $D_2O$  oder  $RCHO$ : a) T. Cohen, M.-T. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* 1984, 106, 1130–1131; mit einem Enon: b) D. K. Hutchinson, P. L. Fuchs, *ibid.* 1987, 109, 4930–4939; mit einem  $\alpha$ -Chlorboronester: c) D. S. Matteson, P. B. Tripathy, A. Sarkar, K. M. Sadhu, *ibid.* 1989, 111, 4399–4402; mit einem Epoxid: d) S. D. Rychnovsky, *J. Org. Chem.* 1989, 54, 4982–4984; mit einem Amid: e) J. M. Chong, E. K. Mar, *Tetrahedron* 1989, 45, 7709–7716.
- [6] R. J. Linderman, A. Ghannan, *J. Am. Chem. Soc.* 1990, 112, 2392–2399.
- [7] Synthesen von Stannylenethern **1**, R = Alkyl: a) J.-P. Quintard, B. Elisondo, M. Pereyre, *J. Org. Chem.* 1983, 48, 1559–1560; siehe auch J.-P. Quintard, B. Elisondo, T. Hattich, M. Pereyre, *J. Organomet. Chem.* 1985, 285, 149–162; b) A. Duchêne, J.-P. Quintard, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 29–30; c) J. S. Sawyer, A. Kucerovy, T. L. Macdonald, G. J. McGarvey, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 842–853; d) J.-i. Yamada, H. Abe, Y. Yamamoto, *ibid.* 1990, 112, 6118–6120; e) R. J. Linderman, D. M. Graves, W. R. Kwockha, A. F. Ghannan, T. V. Anklekar, *ibid.* 1990, 112, 7438–7439.
- [8] a) P. Lesimple, J.-M. Beau, P. Sinaÿ, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 894–895; b) P. Lesimple, J.-M. Beau, P. Sinaÿ, *Carbohydr. Res.* 1987, 171, 289–300.
- [9] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* 1978, 43, 2923–2925.
- [10] Den Konfigurationsbeweis für **6** erbrachten wir NMR-spektroskopisch (Tabelle 1) nach Desilylieren der getrennten Diastereomere zu den  $\beta$ -Hydroxyethern *syn*- und *anti*-**7** (Schema 2). Diese sollten in den in Schema 2 oben gezeigten Konformationen vorliegen, wie sie für andere  $\beta$ -Hydroxyether [11] und  $\gamma$ -Hydroxyalkohole [12] wahrscheinlich gemacht wurden. Das *syn*-konfigurierte Isomer von **7** dürfte die gezeigte fixierte Vorzugskonformation haben, weil so die Substituenten an C-1 und C-3 äquatorial orientiert sein können; *anti*-**7** mag demgegenüber ein Gemisch aus zwei miteinander im Gleichgewicht stehenden Sesselkonformatoren (von denen Schema 2 der Übersichtlichkeit halber nur eines wiedergibt) mit je einem axialen und einem äquatorialen Substituenten sein. Eine für die Strukturzuweisung relevante Konsequenz dieser Verhältnisse ist, daß in dem als *syn*-**7** zu bezeichnenden Diastereomer die Summe  $\delta(^{13}C\text{-}1) + \delta(^{13}C\text{-}3)$  der  $^{13}\text{C}$ -NMR-Verschiebungen mit 158.65 um 4.41 größer ist als in *anti*-**7** [ $\delta(^{13}C\text{-}1) + \delta(^{13}C\text{-}3) = 154.24$ ] [11 a]. Stereochemische Beweiskraft haben außerdem die Kopplungskonstanten der 2-ständigen Protonen mit den 3- und 1-ständigen Nachbarn: Nur in *syn*-**7** treten nämlich bei dem einen 2-H zwei besonders große ax/ax-Kopplungen ( $J_{2,1} = 11.9$  Hz,  $J_{2,3} = 9.8$  Hz) und bei dem anderen 2-H zwei besonders kleine äq/ax-Kopplungen auf ( $J_{2,1} = J_{2,3} = 2.2$  Hz). In dem als *anti* zugeordneten Diastereomer beobachtet man eine andere Abstufung dieser  $J_{\text{vib}}$ -Werte (2-H<sub>A</sub>:  $J_{2,1} = 6.1$  Hz,  $J_{2,3} = 1.6$  Hz; 2-H<sub>B</sub>:  $J_{2,3} = 9.7$  Hz,  $J_{2,1} = 3.9$  Hz).
- [11] a) R. W. Hoffmann, U. Weidmann, *Chem. Ber.* 1985, 118, 3980–3992; b) H. Priepke, R. Brückner, *ibid.* 1990, 123, 153–168.
- [12] L. P. Kuhn, R. A. Wires, *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 2161–2165; S. Kiyoooka, H. Kuroda, Y. Shimasaki, *Tetrahedron Lett.* 1986, 27, 3009–3012; J.-M. Lancelin, F. Paquet, J.-M. Beau, *ibid.* 1988, 29, 2827–2830.
- [13] Die Unterscheidung von *syn*- und *anti*-**9** erfolgte NMR-spektroskopisch (Tabelle 1) auf gleiche Weise wie zuvor die Differenzierung von *syn*- und *anti*-**7**. Der Interpretation der Daten liegt also erneut eine Wasserstoff-verbrückte Sesselartige Sechsringstruktur zugrunde (Schema 2). Auf deren Sauerstoff-tragende  $^{13}\text{C}$ -Kerne ließ sich das genannte (vgl. [10])  $^{13}\text{C}$ -NMR-Kriterium wieder anwenden, demzufolge dasjenige Diastereomer *syn*-konfiguriert ist, in dem  $\delta(^{13}C\text{-}4) + \delta(^{13}C\text{-}6)$  mit 146.64 um 3.69 größer ist als in *anti*-**9** [ $\delta(^{13}C\text{-}4) + \delta(^{13}C\text{-}6) = 142.95$ ]. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum des letztgenannten Diastereomers untermauert die *anti*-Konfiguration, weil die vicinalen Kopplungen der diastereopen 5-ständigen Protonen (5-H<sub>A</sub>:  $J_{5,4} = 10.1$  Hz,  $J_{5,6} = 3.1$  Hz; 5-H<sub>B</sub>:  $J_{5,6} = 6.9$  Hz,  $J_{5,4} = 2.3$  Hz) ähnlich abgestuft sind wie die  $J_{\text{vib}}$ -Werte der analogen 2-ständigen Protonen der Verbindung *anti*-**7** (9.7, 3.9 Hz; 6.1, 3.6 Hz).  $J_{5,4}$ - und  $J_{5,6}$ -Werte für *syn*-**9** konnten zwar nicht gewonnen werden, da dessen 5-H<sub>2</sub>-Signal selbst bei 600 MHz höherer Ordnung ist und sich die Resonanzfrequenzen von 4-H und 6-H bei dieser Feldstärke nicht unterschieden. Desilylieren von *syn*-**9** lieferte jedoch ein Diol, in dem das axiale 5-H mit großen diaxialen Kopplungen ( $J_{5,4} = J_{5,6} = 10.2$  Hz) und das äquatoriale 5-H mit kleinen äq/ax-Kopplungen ( $J_{5,6} \approx J_{5,4} \approx 1$ –2 Hz) wieder klar erkennbar waren.
- [14] T. Sugimura, L. A. Paquette, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 3017–3024.
- [15] R. Hoffmann, R. Brückner, unveröffentlicht.
- [16] a) C. A. Broka, T. Shen, *J. Am. Chem. Soc.* 1989, 111, 2981–2984; b) B. Kruse, R. Brückner, *Chem. Ber.* 1989, 122, 2023–2025.
- [17] Methode: T. Cohen, M. Bhupathy, *Acc. Chem. Res.* 1989, 22, 152–161.
- [18] **13a** und **13b** wurden als Flash-chromatographisch [9] nicht trennbares Gemisch isoliert. Die relative Konfiguration von C-3 und C-1 ergab sich aus der Analyse der vicinalen H,H-Kopplungskonstanten der 2-ständigen Protonen, wie für **7** [10] und **9** [13] ausgeführt. Die Konfiguration an C-4 und C-3 wurde in Analogie zu einer Zuordnung von Broka et al. [16a] übernommen.
- [19] T. Nakai, unveröffentlicht. Wir danken Professor Nakai (Tokyo Institute of Technology) für diese Mitteilung.
- [20] Anmerkung bei der Manuskriptkorrektur (5. März 1992): Inzwischen wissen E. J. Verner und T. Cohen (*J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 375–377) bei ringerweiternden [2,3]-Wittig-Umlagerungen von *trans*- $\alpha$ -Lithio- $\alpha'$ -alkenyltetrahydropyranen zu 3-Cyclohepten-1-olen ebenfalls Stereoselektivität und Inversion der Konfiguration am Carbanion-Kohlenstoffatom nach. Konkurrierend traten allerdings [1,2]-Wittig-Umlagerungen auf, so daß nicht ganz auszuschließen ist, daß [2,3]- und [1,2]-Produkt einem gemeinsamen Mechanismus entstammen, d.h. ersteres durch einen Mehrstuifenprozeß entsteht.

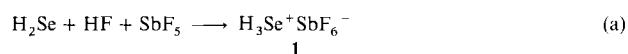
## Selenoniumhexafluoroantimonat, $\text{H}_3\text{Se}^+\text{SbF}_6^-$ \*\*

Von Rolf Minkwitz\*, Andreas Kornath und Wolfgang Sawodny

Professor Alois Haas zum 60. Geburtstag gewidmet

Trotz der zentralen Bedeutung des Oxonium-Ions in der klassischen Säure-Base-Theorie wurden definierte, beständige  $\text{H}_3\text{O}^+$ -Salze erst 1975 von K. O. Christe<sup>[1]</sup> durch Protonierung von Wasser in den supersauren Systemen  $\text{HF/SbF}_5$  und  $\text{HF/AsF}_5$  hergestellt. In den gleichen Systemen wird auch der wesentlich schwächer basische Schwefelwasserstoff protoniert, aber die gebildeten Sulfoniumsalze sind gegenüber den Oxoniumsalzen beträchtlich thermolabil.  $\text{H}_3\text{S}^+\text{SbF}_6^-$ <sup>[2]</sup> ist noch bei Raumtemperatur kurzzeitig haltbar, während sich  $\text{H}_3\text{S}^+\text{AsF}_6^-$ <sup>[3]</sup> bei 263 K zersetzt. Der homologe Selenwasserstoff ist in Wasser bereits eine mittelstarke Säure<sup>[4]</sup> und seine Basizität ist so gering, daß sich Selenonium-Ionen nur unter extremen Bedingungen bilden.

Das Selenoniumsalz **1** entsteht nahezu quantitativ in  $\text{HF/SbF}_5$  bei 195 K gemäß Gleichung (a), aus dem weniger aciden  $\text{HF/AsF}_5$  kann dagegen kein Salz isoliert werden. Ein Telluroniumsalz läßt sich selbst aus  $\text{HF/SbF}_5$  nicht isolieren.  $\text{H}_2\text{Te}$  zerfällt bei 190 K spontan in die Elemente.



**1** ist ein farbloser Festkörper, der bei 195 K unter Luftauschluß ca. eine Woche haltbar ist. Bei 213 K zersetzt sich **1** innerhalb von Minuten unter Bildung der Ausgangsstoffe, wobei  $\text{H}_2\text{Se}$  weiter in die Elemente zerfällt. Im Massenspektrum (EI, 70 keV) von **1** werden dementsprechend die Ionen  $\text{H}_2\text{Se}^+$ ,  $\text{HSe}^+$ ,  $\text{Se}^+$  und  $\text{HF}^+$  registriert.

Nach einer ab-initio-Rechnung<sup>[5]</sup> ist für das diskrete  $\text{H}_3\text{Se}^+$ -Ion ( $d(\text{SeH}) = 146.5$  pm,  $\angle(\text{HSeH}) = 95.65^\circ$ )  $C_{3v}$ -Symmetrie anzunehmen. Danach werden vier IR- und Ra-

[\*] Prof. Dr. R. Minkwitz, Dipl.-Chem. A. Kornath  
Fachbereich Chemie der Universität  
Postfach 50 05 00, W-4600 Dortmund 50  
Prof. Dr. W. Sawodny  
Fachbereich Chemie der Universität Ulm

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Bundesminister für Forschung und Technologie gefördert.