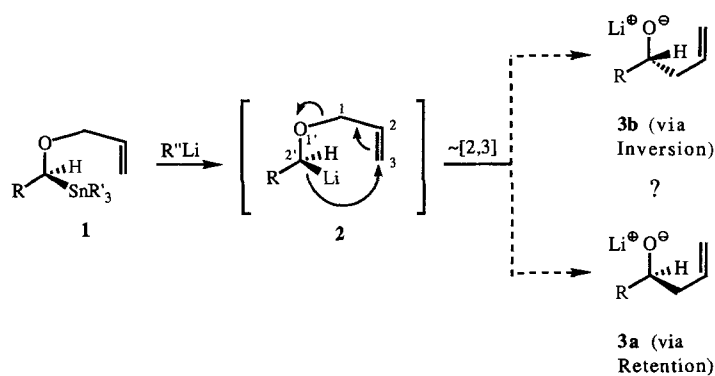


[2,3]-Wittig-Umlagerungen von nichtkonjugierten sekundären α -Lithioethern: Nachweis von Stereospezifität und Umkehr der Konfiguration am Carbanion-C-Atom**

Von Rolf Hoffmann und Reinhard Brückner*

[2,3]-Wittig-Umlagerungen^[1] sind einstufige symmetrierlaubte Isomerisierungen von α -metallierten Allylethern 2 zu Homoallylalkoholaten 3. Primäre Lithioether vom Typ 2, R = H, die man durch Umsetzung von primären α -stannylierten Allylethern 1, R = H, mit $n\text{BuLi}$ erzeugt, lagern sich in THF bereits bei -78°C um^[2]. Analoge Zinn/Lithium-Austauschreaktionen mit sekundären α -stannylierten Methoxymethyl- und Benzyloxymethyl-Ethern sind stereoselektiv und führen unter Konfigurationserhaltung^[3] zu Lithioethern, die pyramidal^[4] und bei -78°C so lange konfiguratativ stabil sind, daß sie mit Me_2SO_4 , Aceton, Me_3SiCl , Bu_3SnI ^[3] und anderen Elektrophilen^[5] unter Erhaltung dieser Konfiguration reagieren. Danach war zu erwarten, daß ein sekundärer α -Lithioallylether 2, R = chiraler Alkylrest, schneller [2,3]-umlagern als stereoisomerisieren 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.

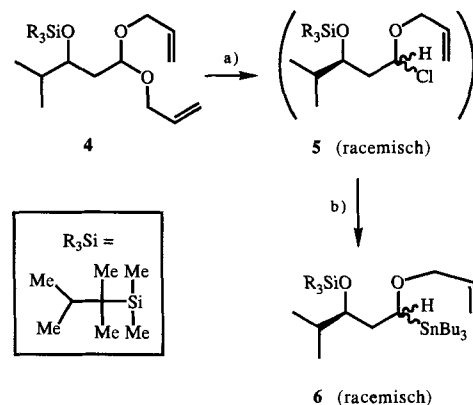


Nichtkonjugierte sekundäre α -(Trialkylstannyl)acetale^[3] und -(Trialkylsilyl)ether^[6] sind aus α -(Trialkylstannyl)-alkoholen leicht zugänglich. Dagegen lassen sich nichtkonjugierte sekundäre α -(Trialkylstannyl)ether im engeren Sinn aus derselben Vorstufe bislang nicht in einer einzelnen Operation herstellen^[7]. Diese Schwierigkeit mag dafür verantwortlich sein, daß bis heute kein α -stannylierter Allylether 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 α -Chlorallylether 5 durch LiSnBu_3 . Dieser Weg wurde für acyclische α -(Trialkylstannyl)ether offenbar erst in einem einzigen Fall beschrieben^[7c], während von Anwendungen auf die stabileren cyclischen Analoga mehrfach berichtet wurde^[5b, 7c, 8]. Die

[*] 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- ^1H -NMR-Spektren.



Schema 1. a) AcCl , CH_2Cl_2 , 40°C , 3 h; Abkondensieren des Solvens. b) LiSnBu_3 , THF, -78°C , 1 h (72% ab 4).

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

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen (Öle) *syn*-7, *anti*-7, *syn*-9 und *anti*-9. ^1H -NMR (600 MHz, CDCl_3 , int. TMS); ^{13}C -NMR (50 MHz, CDCl_3 , int. TMS); Kopplungskonstanten in Hz.

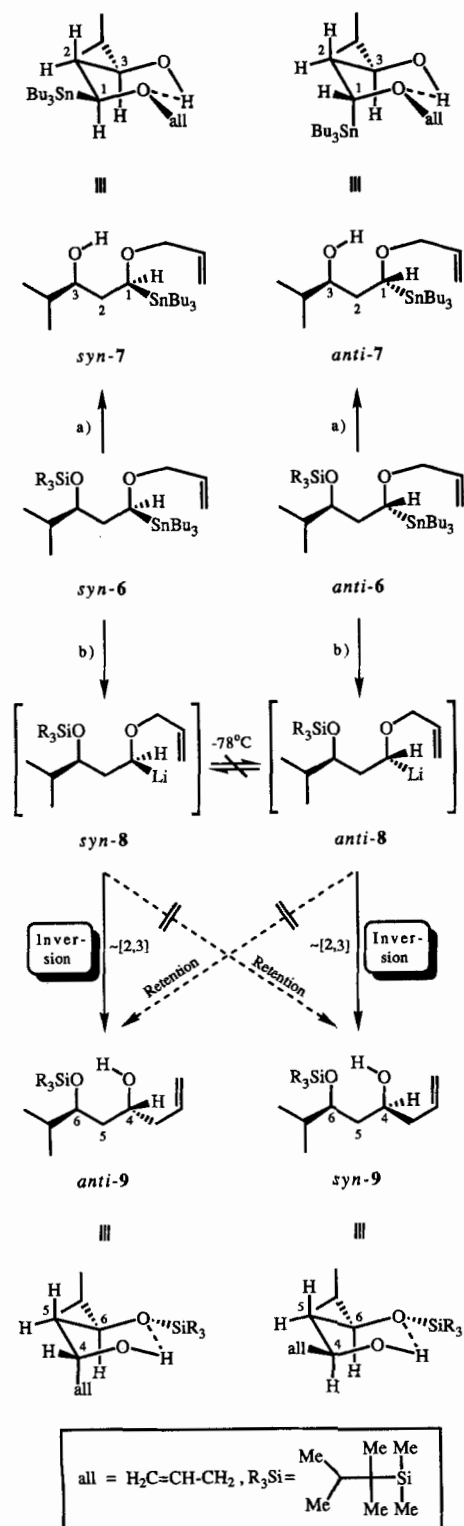
(1*S**,3*S**)-4-Methyl-1-(2-propenyloxy)-1-(tributylstannyl)-3-pentanol *syn*-7: ^1H -NMR: δ = 0.85–0.97 (m, 5- H_3 , 4- CH_3 , $3 \times 4''\text{-H}_3$, $3 \times 2''\text{-H}_2$), 1.32 (tq, $J_{3'',2''} = J_{3'',4''} = 7.3$, $3 \times 3''\text{-H}_2$), 1.42–1.57 (m, $3 \times 1''\text{-H}_2$), 1.65 (dq, $J_{4,3} = J_{4,5} = J_{4,4-\text{Me}} = 6.8$, 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_2), 3.52 (ddm, $J_{3,2-\text{H}^n} = 9.5$, $J_{3,4} = 5.3$, 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_2), 4.11 (dd, $J_{1,2-\text{H}^n} = 11.9$, $J_{1,2-\text{H}^n} = 2.9$, 1-H), 5.16 (dd, $J_{3'-\text{H}_{cis,2'}} = 10.5$, $J_{\text{gem}} = 1.3$, 3'- H_{cis}), 5.25 (dt, $J_{3'-\text{H}_{trans,2'}} = 17.2$, $J_{\text{gem}} = J_{\text{allyl}} = 1.6$, 3'- H_{trans}), 5.89 (ddt, $J_{2',3'-\text{H}_{trans}} = 17.2$, $J_{2',3'-\text{H}_{cis}} = 10.7$, $J_{2',1'} = 5.3$, 2'-H). ^{13}C -NMR: δ = 9.44 ($3 \times \text{C-1}'$), 13.63 ($3 \times \text{C-4}'$), 17.57, 18.54 (C-5 , 4'- CH_3), 27.45, 29.18 ($3 \times \text{C-2}'$, $3 \times \text{C-3}'$), 33.74 (C-4), 38.55 (C-2), 72.18 ($\text{C-1}'$), 78.52, 80.13 (C-1 , C-3), 116.94 ($\text{C-3}'$), 134.43 ($\text{C-2}'$).

(1*R**,3*S**)-4-Methyl-1-(2-propenyloxy)-1-(tributylstannyl)-3-pentanol *anti*-7: ^1H -NMR: δ = 0.88–0.95 (m, $3 \times 2''\text{-H}_2$, $3 \times 4''\text{-H}_3$), 0.96 (d, $J_{5,4} = 6.8$, 5- H_3 , 4- CH_3), 1.32 (tq, $J_{3'',2''} = J_{3'',4''} = 7.3$, $3 \times 3''\text{-H}_2$), 1.44–1.58 (m, $3 \times 1''\text{-H}_2$), 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_2), 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_2), 4.19 (dd, $J_{1,2-\text{H}^n} = 6.1$, $J_{1,2-\text{H}^n} = 3.8$, 1-H), 5.16 (dd, $J_{3'-\text{H}_{cis,2'}} = 10.5$, $J_{\text{gem}} = 1.3$, 3'- H_{cis}), 5.25 (dd, $J_{3'-\text{H}_{trans,2'}} = 17.2$, $J_{\text{gem}} = 1.6$, 3'- H_{trans}), 5.88 (ddt, $J_{2',3'-\text{H}_{trans}} = 17.2$, $J_{2',3'-\text{H}_{cis}} = 10.4$, $J_{2',1'} = 5.5$, 2'-H). ^{13}C -NMR: δ = 9.54 ($3 \times \text{C-1}'$), 13.64 ($3 \times \text{C-4}'$), 18.09, 18.68 (C-5 , 4'- CH_3), 27.44, 29.19 ($3 \times \text{C-2}'$, $3 \times \text{C-3}'$), 33.86 (C-4), 37.06 (C-2), 72.01 ($\text{C-1}'$), 76.49, 77.75 (C-1 , C-3), 116.82 ($\text{C-3}'$), 134.65 ($\text{C-2}'$).

(4*S**,6*S**)-6-[Dimethyl-(1,1,2-trimethylpropyl)siloxy]-7-methyl-1-octen-4-ol *syn*-9: ^1H -NMR: δ = 0.13, 0.15 (2s, $2 \times \text{SiCH}_3$), 0.83 (d, $J_{8,7} = 7.0$, 8- H_3 , 7- CH_3), 0.85, 0.87 (2s, $2 \times 1'\text{-CH}_3$), 0.88–0.92 (m, 2'- CH_3 , 3'- H_3), 1.48–1.56 (m, 5- H_2), 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_2), 2.96 (s, OH), 3.75–3.82 (m, 4-H, 6-H), 5.11 (d, $J_{1-\text{H}_{cis,2}} = 9.9$, 1- H_{cis}), 5.12 (d, $J_{1-\text{H}_{trans,2}} = 17.2$, 1- H_{trans}), 5.85 (ddt, $J_{2,1-\text{H}_{trans}} = 17.2$, $J_{2,1-\text{H}_{cis}} = 10.1$, $J_{2,3} = 7.1$, 2-H). ^{13}C -NMR: δ = -2.63, -2.11 ($2 \times \text{SiCH}_3$), 16.42, 18.00, 18.48, 18.64, 20.21, 20.42 ($2 \times 1'\text{-CH}_3$, $\text{C-3}'$, 2'- CH_3 , C-8 , 7- CH_3), 24.94 ($\text{C-1}'$), 33.23, 34.05 (C-7 , $\text{C-2}'$), 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*R**,6*S**)-6-[Dimethyl-(1,1,2-trimethylpropyl)siloxy]-7-methyl-1-octen-4-ol *anti*-9: ^1H -NMR: δ = 0.11, 0.14 (2s, $2 \times \text{SiCH}_3$), 0.84–0.90 (m, $2 \times 1'\text{-CH}_3$, 2'- CH_3 , 3'- H_3 , 8- H_3 , 7- CH_3), 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_2), 1.65 (qq, $J_{2',2'-\text{Me}} = J_{2',3'} = 6.9$, 2'-H), 1.86 (dq, $J_{7,6} = J_{7,7-\text{Me}} = J_{7,8} = 6.6$, 7-H), 2.22 (dd, $J_{3,2} = J_{3,4} = 6.6$, 3- H_2), 2.65 (s, OH), 3.70 (ddd, $J_{6,5-\text{H}^n} = J_{6,7} = 6.4$, $J_{6,5-\text{H}^n} = 3.2$, 6-H), 3.89–3.95 (m, 4-H), 5.11 (d(b), $J_{1-\text{H}_{cis,2}} \approx 10$, 1- H_{cis}), 5.11 (d(b), $J_{1-\text{H}_{trans,2}} \approx 18$, 1- H_{trans}), 5.83 (ddt, $J_{2,1-\text{H}_{trans}} = 17.2$, $J_{2,1-\text{H}_{cis}} = 10.2$, $J_{2,3} = 7.1$, 2-H). ^{13}C -NMR: δ = -2.37 ($2 \times \text{SiCH}_3$), 17.58, 18.53, 18.67, 19.05, 20.34, 20.52 ($2 \times 1'\text{-CH}_3$, $\text{C-3}'$, 2'- CH_3 , C-8 , 7- CH_3), 24.97 ($\text{C-1}'$), 33.04, 34.10 (C-7 , $\text{C-2}'$), 38.48, 42.66 (C-3 , C-5), 67.67, 75.28 (C-4 , C-6), 117.58 (C-1), 134.95 (C-2).

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

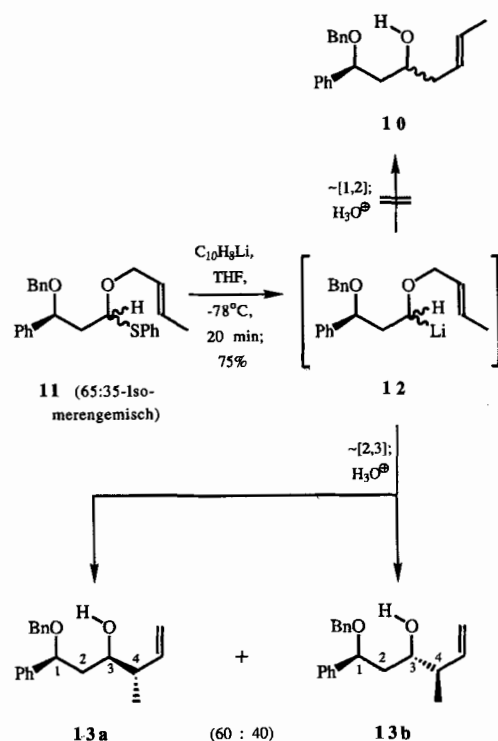


Schema 2. a) $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-$ (> 10 Äquiv.), THF, 60°C , 6 h (71% *syn*-7 bzw. 67% *anti*-7). b) $n\text{BuLi}$ (1.05 Äquiv.), THF, -78°C , 15 min (67% *anti*-9 bzw. 80% *syn*-9).

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)^[13]. 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^[2, 11b, 14, 15], 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^[16] der reduktiven Spaltung der C-S-Bindung^[17] eines O,S-Acetals. Die Isomerisierung von 12 ergab ausschließlich 13a und 13b^[18] – also Produkte einer [2,3]-Umlagerung – und kein aus einer [1,2]-Verschiebung hervorgehendes 10.



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

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, Carbon-Carbon σ -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 α -chiraler nicht-konjugierter α -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 α -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 Stannylethern **1**, R = Alkyl: a) J.-P. Quintard, B. Elissondo, M. Pereyre, *J. Org. Chem.* 1983, 48, 1559–1560; siehe auch J.-P. Quintard, B. Elissondo, 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. Kwochka, 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 β -Hydroxyethern *syn*- und *anti*-**7** (Schema 2). Diese sollten in den in Schema 2 oben gezeigten Konformationen vorliegen, wie sie für andere β -Hydroxyether [11] und γ -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 Sesselkonformeren (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 $\delta(^{13}C-1) + \delta(^{13}C-3)$ der ^{13}C -NMR-Verschiebungen mit 158.65 um 4.41 größer ist als in *anti*-**7** [$\delta(^{13}C-1) + \delta(^{13}C-3) = 154.24$] [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_{vic} -Werte (2-H_a: $J_{2,1} = 6.1$ Hz, $J_{2,3} = 1.6$ Hz; 2-H_b: $J_{2,3} = 9.7$ Hz, $J_{2,1} = 3.9$ Hz).
- [11] a) R. W. Hoffmann, U. Weidmann, *Chem. Ber.* 1985, 118, 3980–3992; b) H. Pripke, R. Brückner, *ibid.* 1990, 123, 153–168.
- [12] L. P. Kuhn, R. A. Wires, *J. Am. Chem. Soc.* 1964, 86, 2161–2165; S. Kiyooka, 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 Sechsringsstruktur zugrunde (Schema 2). Auf deren Sauerstoff-tragende ^{13}C -Kerne ließ sich das genannte (vgl. [10]) ^{13}C -NMR-Kriterium wieder anwenden, demzufolge dasjenige Diastereomer *syn*-konfiguriert ist, in dem $\delta(^{13}C-4) + \delta(^{13}C-6)$ mit 146.64 um 3.69 größer ist als in *anti*-**9** [$\delta(^{13}C-4) + \delta(^{13}C-6) = 142.95$]. Das 1H -NMR-Spektrum des letztgenannten Diastereomers untermauert die *anti*-Konfiguration, weil die vicinalen Kopplungen der diastereotopen 5-ständigen Protonen (5-H_a: $J_{5,4} = 10.1$ Hz, $J_{5,6} = 3.1$ Hz; 5-H_b: $J_{5,6} = 6.9$ Hz, $J_{5,4} = 2.3$ Hz) ähnlich abgestuft sind wie die J_{vic} -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-H₂-Signal selbst bei 600 MHz höherer Ordnung ist und sich die Resonanzfrequenzen von 4-H und 6-H bei dieser Feldstärke nicht unterscheiden. 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 wiesen E. J. Verner und T. Cohen (*J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 375–377) bei ringweiterenden [2,3]-Wittig-Umlagerungen von *trans*- α -Lithio- α' -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 Mehrstufenprozess entsteht.

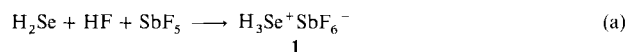
Selenoniumhexafluoroantimonat, $H_3Se^+SbF_6^-$ **

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 H_3O^+ -Salze erst 1975 von K. O. Christe^[1] durch Protonierung von Wasser in den supersauren Systemen HF/SbF_5 und HF/AsF_5 hergestellt. In den gleichen Systemen wird auch der wesentlich schwächer basische Schwefelwasserstoff protoniert, aber die gebildeten Selenoniumsalze sind gegenüber den Oxoniumsalzen beträchtlich thermolabiler. $H_3S^+SbF_6^-$ ^[2] ist noch bei Raumtemperatur kurzzeitig haltbar, während sich $H_3S^+AsF_6^-$ ^[3] bei 263 K zersetzt. Der homologe Selenwasserstoff ist in Wasser bereits eine mittelstarke Säure^[4] und seine Basizität ist so gering, daß sich Selenonium-Ionen nur unter extremen Bedingungen bilden.

Das Selenoniumsalz **1** entsteht nahezu quantitativ in HF/SbF_5 bei 195 K gemäß Gleichung (a), aus dem weniger aciden HF/AsF_5 kann dagegen kein Salz isoliert werden. Ein Telluroniumsalz läßt sich selbst aus HF/SbF_5 nicht isolieren. H_2Te zerfällt bei 190 K spontan in die Elemente.



1 ist ein farbloser Festkörper, der bei 195 K unter Luftaustausch ca. eine Woche haltbar ist. Bei 213 K zersetzt sich **1** innerhalb von Minuten unter Bildung der Ausgangsstoffe, wobei H_2Se weiter in die Elemente zerfällt. Im Massenspektrum (EI, 70 keV) von **1** werden dementsprechend die Ionen H_2Se^+ , HSe^+ , Se^+ und HF^+ registriert.

Nach einer ab-initio-Rechnung^[5] ist für das diskrete H_3Se^+ -Ion ($d(SeH) = 146.5$ pm, $\angle(HSeH) = 95.65^\circ$) 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.