

gemessenen Geschwindigkeitskonstanten vorhersagbar sind (gefundenes Mesitylen: *p*-Toluol-Verhältnis (statistisch korrigiert) = 70, berechnet $[I_3 \times k_{\text{Fl}^+}(\text{Mesitylen})]/[0.9 \times k_{\text{Fl}^+}(\text{Toluol})] = 63$). Es hat Zweifel gegeben bezüglich der Konsistenz von kinetischen Daten aus Konkurrenzexperimenten^[6], aber im hier geschilderten Fall sind diese Daten in sehr guter Übereinstimmung mit denen aus den zeitaufgelösten Messungen.

Wie für den Fall von Mesitylen in Abbildung 1 dargestellt, kann das Cyclohexadienyl-Kation, der „ σ -Komplex“, der in der Reaktion von Fl^+ mit dem Aren entsteht, direkt beobachtet werden. In Abwesenheit von Mesitylen verschwindet das durch den 308 nm-Puls in einer 1 mM Lösung von 9-Fluorenol in HFIP gebildete 9-Fluorenyl-Kation Fl^+ mit $k = (2-5) \times 10^4 \text{ s}^{-1}$ zu Null^[2]. In Anwesenheit von Mesitylen ist der Abbau von Fl^+ erheblich rascher, und eine neue Bande mit einem Zentrum bei 365 nm wächst mit der gleichen Geschwindigkeit wie die Absorption des Kations bei 515 nm verschwindet. Die 1:1-Umsetzung geht auch aus den isosbestischen Punkten (bei 335 und 430 nm) hervor.

Nach Erreichen des Maximums verschwindet der bei 365 nm absorbierende Transient mit einer Geschwindigkeitskonstante von $5 \times 10^4 \text{ s}^{-1}$. Bei diesem Transienten handelt es sich um das 1-(9-Fluorenyl)-2,4,6-trimethylbenzenium Ion Fl-Mes^+ (Schema 1)^[7]. Die Zuordnung des 365 nm-Transienten zu einem Cyclohexadienyl-Kation wird gestützt durch die Tatsache, daß das 2,4,6-Trimethylbenzenium-Ion, das man durch Photoprotonierung von Mesitylen in HFIP erhält und das mit einer Geschwindigkeitskonstante von $1 \times 10^5 \text{ s}^{-1}$ verschwindet^[8], ein λ_{max} bei 355 nm hat, in Übereinstimmung mit dem λ_{max} von Mesitylen in starken Säuren^[9-11]. Das 2,4,6-Trimethylbenzenium-Ion hat zusätzlich eine Bande bei 250–260 nm^[8-11]. In diesem Bereich ist auch in Abbildung 1 eine Absorption zu erkennen, obgleich hier eine Überlappung mit der Bande des Fl^+ ^[2] vorliegt.

Zu weiteren Charakterisierung der bei 355 und 260 nm absorbierenden Spezies wurde ihre Reaktivität mit O_2 (keine) und mit *n*-Nucleophilen untersucht. Die Ergebnisse (Tabelle 1) zeigen, daß die Spezies stark elektrophil ist, wie man es für Cyclohexadienyl-Kationen erwartet^[8, 12]. Die Geschwindigkeitskonstanten sind allerdings um den Faktor 2–6 kleiner als die^[12] der entsprechenden Cyclohexadienyl-Kationen aus der Addition von *para*-substituierten Phenyl-Kationen an Mesitylen.

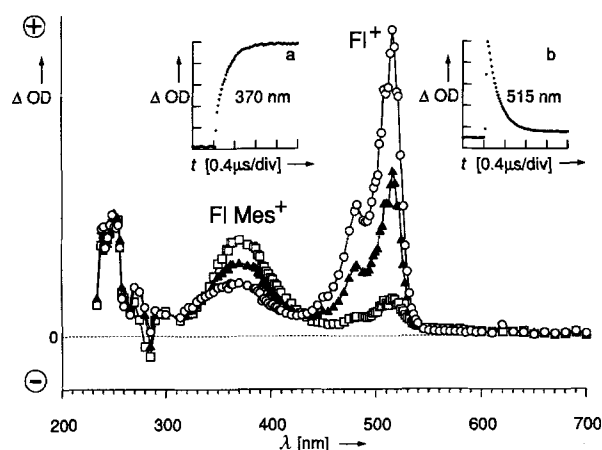


Abb. 1. Absorptionsspektren der Transienten, die durch Anregung mit 308 nm-Licht in einer Lösung von 1 mM 9-Fluorenol in HFIP in Anwesenheit von 2 mM Mesitylen beobachtet werden. Die Spektren wurden 100 ns (Kreise), 250 ns (Dreiecke) und 800 ns (Quadrat) nach dem Laserpuls aufgenommen. Das kleine Bild b zeigt die Abnahme der Konzentration von Fl^+ durch Reaktion mit Mesitylen (Mes), Bild a die entsprechende Zunahme der Konzentration des resultierenden Kations Fl-Mes^+ (Zeit 0.4 μs pro Einheit; OD = optische Dichte).

Transiente σ -Komplexe (Cyclohexadienyl-Kationen) wurden auch bei der Reaktion der Fl^+ mit *m*-Xylol, Anisol sowie Tetra- und Pentamethylbenzol beobachtet, jedoch nicht bei der mit Toluol und den weniger reaktiven Arenen. Diese Beobachtung läßt sich durch die Annahme erklären, daß die Geschwindigkeit des Abbaus des Kations größer ist als die seiner Generierung.

Es ist vorgeschlagen worden, daß, abhängig von der Reaktivität des Elektrophils, die Übergangszustände bei Arensubstitutionen entweder dem σ - oder dem π -Komplex ähneln^[13]. Danach verlaufen sehr schnelle Reaktionen über den π -Komplex und führen zu geringer intramolekularer Selektivität, wie z.B. bei Toluol zu einem *ortho:para*-Verhältnis von ca. 2:1. Aus unseren Befunden jedoch ergibt sich, daß diese Vorstellung nicht unbedingt richtig ist: Die Reaktionen von Fl^+ mit Arenen sind sehr schnell, und trotzdem ist beträchtliche intra- wie auch intermolekulare Selektivität vorhanden. Die intramolekulare ergibt sich aus dem geringen Anteil von *ortho*-Produkt bei der Reaktion mit Toluol, die intermolekulare aus dem großen Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Fl^+ mit Toluol und Benzol.

Zusammenfassend: Obgleich die durch Laserblitzphotolyse bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion des 9-Fluorenyl-Kations mit Arenen sehr groß sind, werden Selektivitäten beobachtet, die auf einen Übergangszustand von der Art eines Cyclohexadienyl-Kations hindeuten. Eine solche Spezies wurde bei den reaktiveren Arenen tatsächlich beobachtet, so daß in einem Experiment die bei einer Friedel-Crafts-Reaktion beteiligten kationischen Zwischenstufen direkt untersucht werden konnten.

Eingegangen am 21. Januar 1992 [Z 5138]

- [1] R. A. McClelland, V. M. Kanagasabapathy, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1009.
- [2] R. A. McClelland, N. Mathivanan, S. Steenken, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4857.
- [3] T. H. Siddall, W. E. Stewart, *Tetrahedron Lett.* **1968**, 5011.
- [4] T. H. Siddall, W. E. Stewart, *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 233.
- [5] M. Oki, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 67; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 87.
- [6] Siehe beispielsweise G. A. Olah, J. A. Olah, T. Ohyama, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 5284; J. H. Ridd, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 248; L. M. Stock, H. C. Brown, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1963**, *1*, 35.
- [7] Ergebnisse von Experimenten mit sehr kleinen Konzentrationen von Mesitylen (< 0.5 mM) deuten darauf hin, daß der Alkylierungsschritt reversibel sein könnte. Im Augenblick laufen detaillierte Untersuchungen über dieses und ähnliche Systeme.
- [8] S. Steenken, R. A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9648.
- [9] G. Dallinga, E. L. Mackor, A. A. Verrijn Stuart, *Mol. Phys.* **1958**, *1*, 123.
- [10] G. P. Smith, A. S. Dworkin, R. M. Pagni, S. P. Zingg, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 525.
- [11] H. J. Bakoss, R. J. Ranson, R. M. G. Roberts, A. R. Sadri, *Tetrahedron*, **1982**, *38*, 623.
- [12] S. Steenken, P. Maruthamuthu, R. A. McClelland, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [13] G. A. Olah, *Acc. Chem. Res.* **1971**, *4*, 420.

Anti-Bredt-Enolether durch transanulare Cyclisierungen von Cycloalkinolen

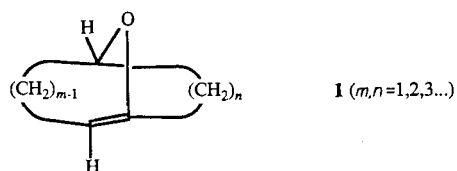
Von Heiner Detert, Christina Antony-Mayer und Herbert Meier*

Brückenkopfolefine sind seit der Formulierung der Bredt-Regel^[1] immer wieder eine Herausforderung für synthetisch

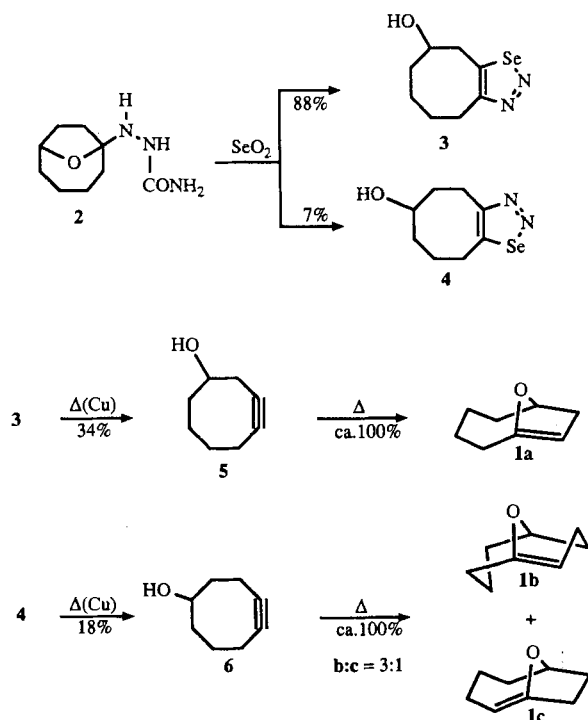
* Prof. Dr. H. Meier, Dr. H. Detert, Dr. C. Antony-Mayer
Institut für Organische Chemie der Universität
J.-J.-Becherweg 18–22, W-6500 Mainz

orientierte Chemiker. Während über die Herstellung und die ungewöhnlichen Eigenschaften isocyclischer Anti-Bredt-Verbindungen umfangreiche Untersuchungen vorliegen, sind heterocyclische Systeme dieses Strukturtyps weitgehend unbekannt^[2].

Um in reiner Form isolierbare Verbindungen zu erhalten, sollte der die *trans*-Doppelbindung einschließende Ring mindestens achtegliedrig sein. Bei den bicyclischen Enolethern **1** ist das für $m + n \geq 6$ erfüllt. Die geometrische Spannung^[3] verschwindet bei $m + n \geq 8$ und $m, n \geq 3$; bei größeren Oxabicycloalkenen sollten Winkeldeformationen für die gesamte sterische Spannung nur noch eine ganz untergeordnete Rolle spielen. Von Verbindungen des Typs **1** ist bisher nur das zuerst von Wiseman synthetisierte 9-Oxabicyclo[3.3.1]non-1-en ($m = n = 3$) bekannt^[4, 5].



Wir berichten hier über einen neuartigen Zugang zu **1** durch thermische Isomerisierung von Cycloalkinolen. Die OH-Funktionen addieren sich dabei transanular an die Dreifachbindungen. Ausgehend von Cyclooctan-4-ol-1-on-semicarbazon, das überwiegend in der in Dioxan leicht löslichen Form des inneren Halbaminals **2** vorliegt, synthetisiert man zunächst die 1,2,3-Selenadiazole **3** (Fp = 134 °C) und **4** (ölige Flüssigkeit)^[6]. Nach der säulenchromatographischen Trennung an Kieselgel liefert die Thermolyse bei 160–180 °C/15 Torr 3-Cyclooctin-1-ol **5** bzw. 4-Cyclooctin-1-ol **6**^[7].



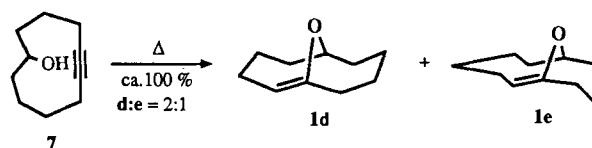
Oberhalb von 180 °C lagern sich die Cycloalkinole vollständig in die Anti-Bredt-Enolether um. Während **5** regio-spezifisch in 9-Oxabicyclo[4.2.1]non-6-en **1a** übergeht, ent-

steht aus **6** ein 3:1-Gemisch aus 9-Oxabicyclo[3.3.1]non-1-en **1b** und 9-Oxabicyclo[4.2.1]non-1-en **1c**.

Gespannte Cycloalkine haben zwar ein tiefliegendes LUMO^[8], dennoch ist der nucleophile Angriff der OH-Funktionen an den Dreifachbindungen unerwartet, da normalerweise Alkohole gespannte, deformierte Dreifachbindungen glatt zu Doppelbindungen hydrieren^[9, 10]. Aus Cyclooctin entsteht auf diese Weise (*Z*)-Cycloocten^[10].

Die Anti-Bredt-Enolether sind gegenüber weiteren Umlagerungen oder Dimerisierungen erstaunlich stabil. Unter Säurekatalyse addieren sie regioselektiv Wasser, wobei die entsprechenden Halbacetale und die dazu tautomeren Cycloalkanone entstehen. Bereits bei Raumtemperatur reagieren **1a–c** als elektronenreiche Dienophile in inversen Diels-Alder-Reaktionen mit elektronenarmen Dienen wie Tetraphenylcyclopentadienon zu den entsprechenden Cycloaddukten (Ausbeuten nahezu quantitativ).

Es stellt sich die Frage, ob sich die Cycloalkinol-Oxabicycloalken-Umlagerung auf hochgespannte Cycloalkine beschränkt und der partielle Spannungsabbau die treibende Kraft ist. Zu diesem Zweck haben wir, wieder mit der Selenadiazolmethode, 5-Cyclodecin-1-ol **7** hergestellt. **7** lagert sich ebenfalls thermisch um, wobei ein 2:1-Gemisch aus 11-Oxabicyclo[4.4.1]undec-1-en **1d**^[11] und 11-Oxabicyclo[5.3.1]undec-1-en **1e** entsteht. Diese Umlagerung ist also nicht auf gespannte Systeme beschränkt!



Eine ganz andere transanulare Reaktion geht **7** in Gegenwart von Säuren ein. Hanack et al. haben unter diesen Bedingungen eine Isomerisierung unter C-C-Verknüpfung zu Bicyclo[4.4.0]decan-2-on und Bicyclo[5.3.0]decan-2-on beobachtet^[12].

Die wichtigsten NMR-Daten von **1a–e** sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die chemischen Verschiebungen der

Tabelle 1. Ausgewählte ¹H- und ¹³C-NMR-Verschiebungen der Oxabicycloalkene **1** (CDCl₃, TMS int.).

Verb.	—CH—O	O—C=	=CH—
1a	4.58 84.3	— 158.9	4.90 107.4
1b	4.65 79.5	— 159.0	5.70 120.3
1c	4.08 69.1	— 156.7	4.95 113.8
1d	4.01 74.6	— 156.3	5.11 113.3
1e	4.12 80.4	— 151.9	5.02 111.4

Brückenkopf-atome und der benachbarten olefinischen CH-Einheit hängen sehr stark von der jeweiligen Ringgröße im Bicyclus ab^[13].

Eingegangen am 13. Januar 1992 [Z 5117]

CAS-Registry-Nummern:

1a, 140465-17-4; **1b**, 40164-27-0; **1c**, 148465-22-1; **1d**, 7092-03-7; **1e**, 140465-23-2; **2**, 140465-18-5; **3**, 140465-19-6; **4**, 140465-20-9; **5**, 148465-21-0; **6**, 67959-50-6; **7**, 25533-77-1.

- [1] J. Bredt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1924**, 437, 1–13.
 [2] Übersichtsartikel: a) G. Szeimies, *Reactive Intermediates Vol. 3*, Plenum, New York, **1983**, S. 299–366; b) K. J. Shea, *Tetrahedron* **1980**, 36, 1683–1715; c) R. Keese, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 568–578; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 528–538; G. Köbrich, *ibid.* **1973**, 85, 494–503 bzw. **1973**, 12, 464–473.
 [3] H. Meier, *Adv. Strain Org. Chem.* **1991**, 1, 215–272.
 [4] C. B. Quinn, J. R. Wiseman, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1342–1343.
 [5] Vgl. Y. Chiang, A. J. Kresge, P. A. Walsh, *J. Org. Chem.* **1990**, 55, 1309–1310.
 [6] Vgl. H. Meier, H. Petersen, *Synthesis* **1978**, 596–598.
 [7] 4-Cyclooctin-1-ol kann analog mit besseren Ausbeuten aus Cyclooctan-5-ol-1-on hergestellt werden [6].
 [8] L. Ng, K. D. Jordan, A. Krebs, W. Rüger, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 7414–7416.
 [9] A. Krebs, H. Colberg, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 2007–2014.
 [10] H. Spang, M. Hanack, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 2025–2028.
 [11] Vgl. W. J. Mijs, K. S. de Vries, J. G. Westra, H. A. Angad Gaur, J. Schmidt, J. Vriend, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1968**, 87, 580–584.
 [12] M. Hanack, W. Spang, *Chem. Ber.* **1980**, 113, 2015–2024; M. Hanack, C. E. Harding, J. L. Deroque, *ibid.* **1972**, 105, 421–433.
 [13] Vgl. die Daten der entsprechenden Carbocyclen: K. B. Becker, *Helv. Chim. Acta* **1977**, 60, 81–93.

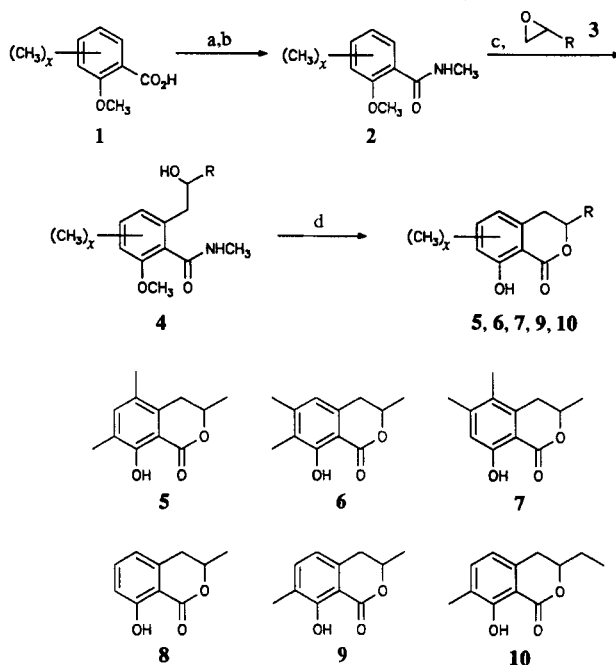
3,4-Dihydroisocumarine, eine neue Klasse von Spurpheromonen bei Ameisen**

Von Hans Jürgen Bestmann*, Friedrich Kern, Doris Schäfer und Matthias Christian Witschel

Spurpheromone von Ameisen dienen hauptsächlich zur Markierung des Weges vom Futterplatz zum Nest. Sie wurden bisher meist in den Gift- und Duftdrüsen der Tiere gefunden und als Alkohole, Aldehyde, Ester, Stickstoffheterocyclen und terpenoide Verbindungen identifiziert^[1]. Die Spurpheromone der in Deutschland am häufigsten vorkommenden Gattungen *Formica* und *Lasius*, die zur Unterfamilie der Formicinae (Hymenoptera; Formicidae) gehören, wurden bisher kaum untersucht^[2, 3]. Sie sind jedoch von allgemeinem Interesse, da einerseits *Formica*-Arten aus entomologischer Sicht bedeutend für viele Biotope sind und andererseits einige Spezies von *Lasius* für den Menschen Schadinsekten darstellen.

Bei den von uns untersuchten Arten liegt, im Gegensatz zu denen der anderen Unterfamilien, das Spurpheromon im Enddarm (Rektalampulle) vor^[1], der von uns erstmals analysiert wurde. Da die biologisch aktive Substanz dort nur in pg-Mengen vorhanden ist, gelang die Identifizierung und Strukturaufklärung nur durch GC-MS-Analyse unter Verwendung eines Feststoffprobegebers^[4] sowie durch Vergleich der Massenspektren und GC-Retentionszeiten mit synthetischem Material. Bei der schwarzen Wegameise *Lasius niger* ließen die GC-MS-Daten das Vorliegen eines 3,4-Dihydro-8-hydroxytrimethylisocumarins mit einer Methylgruppe in 3-Stellung des Lactonringes vermuten. Daraufhin wurden die Verbindungen **5**, **6** und **7** synthetisiert. Die Dar-

stellung der 3,4-Dihydroisocumarine erfolgte nach Schema 1 aus den leicht erhältlichen substituierten 2-Methoxybenzoesäuren **1**.



Schema 1. a) SOCl_2 ; b) $\text{NH}_2\text{CH}_3/\text{H}_2\text{O}$, 0°C ; c) 2.4 Äquiv. $s\text{BuLi}/\text{TMEDA}$, THF, -78°C , 4 h, dann Epoxid **3**/THF, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{Raumtemperatur}$, 12 h; d) 5 Äquiv. $\text{BBr}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{Raumtemperatur}$, 12 h, HCl-Aufarbeitung, SiO_2 -Säule, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$ (1/1).

Diese wurden in die *N*-Methylamide **2** überführt, die mit $s\text{BuLi}/N,N,N',N'$ -Tetramethylethylendiamin (TMEDA) bei -78°C in der *ortho*-Position lithiiert werden konnten^[5, 6]. Umsetzung des Lithiierungsprodukts mit dem entsprechenden Epoxid **3** zum Addukt **4** sowie Etherspaltung und Lactonisierung mit BBr_3 ^[7] ergaben nach Säulenchromatographie [SiO_2 , $\text{Et}_2\text{O}/\text{Petrolether}$ (PE) = 1/1] die 3,4-Dihydroisocumarine **5**, **6** und **7** (Reinheit GC > 98%) in 10–15% Gesamtausbeute. Durch den Einsatz enantiomerenreiner Epoxide waren auch die einzelnen Enantiomere racemisierungsfrei zugänglich ($ee > 95\%$).

Beim Vergleich der Massenspektren (Tabelle 1) von **5**, **6** und **7** erhielten wir charakteristische Unterschiede durch *ortho*-Effekte^[8] am Aren. Das Massenspektrum von syntheti-

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **5–7**, **9** und **10**.

(<i>R</i>)- 5 : $[\alpha]_D^{20} - 104$ ($c = 1.35$, CHCl_3); $R_F = 0.50$ ($\text{Et}_2\text{O}/\text{PE} = 1/1$); $F_p = 111 - 112^\circ\text{C}$; IR (GC): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}] = 1701$ (C=O); $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , TMS): $\sigma = 1.54$ (d, 3 H), 2.16 (s, 3 H), 2.22 (s, 3 H), 2.69 (dd, 1 H), 2.91 (dd, 1 H), 4.66 (m, 1 H), 7.16 (s, 1 H), 11.22 (s, 1 H); MS (70 eV): m/z 206 (M^+ , 100%), 188 ($M^+ - \text{H}_2\text{O}$, 19), 177 (23), 173 (188– CH_3 , 25), 162 ($M^+ - \text{CH}_3\text{CHO}$, 20), 145 (14), 134 (14). 6 : Öl, MS (70 eV): m/z 206 (100%), 188 (27), 177 (10), 173 (40), 162 (26), 145 (11), 134 (6). 7 : Öl, MS (70 eV): m/z 206 (100%), 188 (17), 177 (13), 173 (1), 162 (17), 145 (4), 134 (18). 9 : $F_p = 84 - 86^\circ\text{C}$; MS (70 eV): m/z 192 (M^+ , 100%), 174 (41), 163 (18), 159 (23), 148 (35). 10 : Öl, MS (70 eV): m/z 206 (M^+ , 100%), 188 (46), 173 (27), 159 (25), 149 (18), 148 (22).

schem **5** war identisch mit dem des Naturstoffes (IV in Abb. 1). **5** löste im Biotest^[2] Spurfolgeverhalten bei Konzentrationen von 500 pg/Spur aus. Mit den beiden Enantiome-

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Biol. F. Kern, Dipl.-Chem. D. Schäfer, Dipl.-Chem. M. C. Witschel
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 Henkestraße 42, W-8520 Erlangen

[**] Pheromone, 86. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Volkswagen-Stiftung gefördert. D. S. und M. C. W. danken der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Promotionsstipendium. Wir danken Prof. U. Maschwitz (Frankfurt) für die Überlassung einer Ameisenkolonie und Prof. I. Hasenfuß (Erlangen) für die Bestimmung der Ameisenarten. Dr. A. B. Attygalle danken wir für Diskussionen. – 85. Mitteilung: H. J. Bestmann, W. Caihong, C. Rehefeld, F. Kern, B. Leinemann, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 353–354; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, 330–331.