

gut löslich in Et<sub>2</sub>O und THF, mäßig in *n*-Hexan. Röntgenstruktur- und Elementaranalyse ergaben eine abweichende Stöchiometrie von **2**: drei *t*BuC≡C-Liganden sind durch 25% Bromid fehlbesetzt; es resultiert [Cu<sub>4</sub>(C≡CrBu)<sub>3,25</sub>Br<sub>0,75</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>].

**3:** Zu einer Suspension von [CuBr(dms)] (0.48 g, 2.3 mmol) in 30 mL Et<sub>2</sub>O tropft man innerhalb von 90 min eine Lösung von LiC≡CPh (0.47 g, 4.4 mmol) in 60 mL Et<sub>2</sub>O, röhrt 5 h, filtriert, destilliert das Lösungsmittel ab und extrahiert 15 h mit 100 mL Benzol. Aus der erneut filtrierten Lösung fällt bei 7 °C eine geringe Menge gelber Kristalle von **3** aus. Zers. ab 206 °C, gut löslich in THF und Et<sub>2</sub>O, mäßig in Benzol, kaum in *n*-Hexan.

**4:** Zu einer Suspension aus [CuBr(dms)] (0.56 g, 2.7 mmol) in 50 mL Et<sub>2</sub>O fügt man eine Lösung von LiC≡CPh (1.3 g, 12 mmol) in 30 mL Et<sub>2</sub>O und erhitzt 2 h unter Rückfluß. Man destilliert das Lösungsmittel ab, extrahiert den Rückstand 24 h mit 60 mL Benzol unter Rückfluß, filtriert, dampft ein, nimmt den Rückstand in 10 mL Et<sub>2</sub>O auf und kühl auf – 55 °C ab. Das abgeschiedene gelbe Öl wird abdekantiert und bei verminderter Druck getrocknet; es erscheint feinkristallin farblos. Zers. ab 80 °C, extrem luftempfindlich, in THF und Et<sub>2</sub>O gut, in Benzol mäßig löslich. Korrekte Elementaranalyse; <sup>1</sup>H-NMR (80 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>): δ = 7.69–7.34 (m, 17H; C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 7.09–6.87 (m, 30H; C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), 3.40 (q, 12H; OCH<sub>2</sub>), 1.07 (t, 18H; CH<sub>3</sub>) [ppm].

Eingegangen am 5. Februar 1993 [Z 5851]

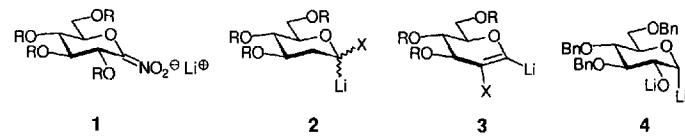
- [1] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, Cu, Organocopper Compounds, Part 3*, 8. Aufl., Springer, Berlin, 1986.
- [2] J. G. Noltes, G. van Koten in *Comprehensive Organometallic Chemistry, Vol. 2* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, New York, 1982, S. 709 ff., zit. Lit.
- [3] N. P. Lorenzen, E. Weiss, *Angew. Chem.* 1990, 102, 322; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 300.
- [4] a) P. W. R. Corfield, H. M. M. Shearer, *Abstr. Am. Cryst. Assoc. Meeting*, Bozeman, MT, USA, 1964, 96; b) M. L. H. Green, *Organometallic Compounds Vol. 2: The Transition Elements*, 3. Aufl., Methuen, London, 1968, S. 271.
- [5] F. Olbrich, U. Behrens, E. Weiss, unveröffentlicht.
- [6] a) A. E. Favorskii, L. Morev, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* 1920, 50, 571; *Chem. Abstr.* 1924, 18, 2496; b) H. O. House, M. J. Umen, *J. Org. Chem.* 1973, 38, 3893; c) E. J. Corey, D. Floyd, B. H. Lipshutz, *ibid.* 1978, 43, 3418.
- [7] H. O. House, C.-Y. Chu, J. M. Wilkins, M. J. Umen, *J. Org. Chem.* 1975, 40, 1460.
- [8] Kristallstrukturanalyse von Tetracosa(*tert*-butylethinylkupfer(I))·2*n*-Hexan **1**: Einkristalle aus *n*-Hexan durch langsames Abkühlen auf 7 °C und Einengen der Lösung. C<sub>144</sub>H<sub>316</sub>Cu<sub>24</sub>·C<sub>12</sub>H<sub>28</sub>, triklin, *P*1, *Z* = 1, *a* = 1419.1(2), *b* = 1526.3(2), *c* = 2228.4(5) pm,  $\alpha$  = 104.80(2),  $\beta$  = 91.03(2),  $\gamma$  = 117.32(2)°, *V* = 4094(2) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.478 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 35.1 cm<sup>-1</sup> (Absorptionskorrektur), Kristallgröße 0.20 × 0.25 × 0.27 mm<sup>3</sup>, Cu<sub>Kα</sub>, Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Meßtemperatur 173 K, Meßbereich 2.25° <  $\theta$  < 76.5°, 13 295 signifikante Reflexe ( $|F| < 4\sigma(|F|)$ ), Strukturlösung durch Direkte Methoden (SHELXS, G. Sheldrick, Göttingen, 1986), 869 verfeinerte Parameter, *R* = 0.047, *R*<sub>w</sub> = 0.061 ( $[\sigma^2(F) + 0.0002F^2]^{-1}$ , alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert). In der asymmetrischen Einheit ((CuC≡CrBu)<sub>12</sub>·*n*-Hexan) ist ein *tert*-Butylethinylligand (C90-C95) durch 15% Bromid (Br90) fehlbesetzt. Das Hexan-Molekül ist fehlgeordnet (Zeichnung: E. Keller, SCHAKAL 88, Freiburg, 1988).
- [9] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für technisch-wissenschaftliche Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56987, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] M. Geissler, J. Kopf, B. Schubert, E. Weiss, W. Neugebauer, P. von R. Schleyer, *Angew. Chem.* 1987, 99, 569; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1987, 26, 587.
- [11] N. P. Lorenzen, J. Kopf, F. Olbrich, U. Schümann, E. Weiss, *Angew. Chem.* 1990, 102, 1481; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 1441.
- [12] M. I. Bruce, M. G. Humphrey, J. G. Matisons, S. K. Roy, A. G. Swincer, *Aust. J. Chem.* 1984, 37, 1955.
- [13] Kristallstrukturanalyse von Tetrakis(*μ*<sub>3</sub>-*tert*-butylethinyli)triphenylphosphankupfer(I)·2Et<sub>2</sub>O **2**: Einkristalle aus *n*-Hexan. C<sub>94</sub>H<sub>66</sub>Cu<sub>4</sub>P<sub>4</sub>·C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>2</sub>, rhomboedrisch, *P*3, *Z* = 6, *a* = 1531.1(2), *c* = 6930(1) pm, *V* = 14069(3) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.257 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 13.8 cm<sup>-1</sup>, Kristallgröße 0.43 × 0.28 × 0.18 mm<sup>3</sup>, Mo<sub>Kα</sub>, CAD-4-Diffraktometer, Meßtemperatur 293 K, Meßbereich 2.25° <  $\theta$  < 25.0°, 2377 signifikante Reflexe ( $|F| < 4\sigma(|F|)$ ), Direkte Methoden, 402 verfeinerte Parameter, *R* = 0.067, *R*<sub>w</sub> = 0.067 ( $[\sigma^2(F) + 0.0006F^2]^{-1}$ , alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert). Der *tert*-Butylethinylligand C20-C25 ist durch 25% Bromid (Br2) fehlbesetzt. Beide Ether-Moleküle sind fehlgeordnet, hier konnten nicht alle Atome lokalisiert werden.
- [14] L. Naldini, F. Demartin, M. Manassero, M. Sansoni, G. Rassu, M. A. Zoroddu, *J. Organomet. Chem.* 1985, 279, C42.
- [15] M. P. Gamasa, J. Gimeno, E. Lastra, X. Solans, *J. Organomet. Chem.* 1988, 346, 277.

- [16] B. H. Lipshutz, R. S. Wilhelm, J. A. Kozlowski (The Chemistry of Higher Order Organocuprates), *Tetrahedron* 1984, 40, 5005.
- [17] P. P. Power (The Structures of Organocuprates and Heteroorganocuprates and Related Species in Solution and in the Solid State), *Progr. Inorg. Chem.* 1991, 39, 75.
- [18] a) S. H. Bertz, G. Dabbagh, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 3668; b) B. H. Lipshutz, S. Sharma, E. L. Ellsworth, *ibid.* 1988, 110, 4032.
- [19] Kristallstrukturanalyse von Tris(diethylether)hexolithium-deca(phenylethinyli)-tetracuprat(I) **3**: Einkristalle aus Benzol, C<sub>92</sub>H<sub>80</sub>Cu<sub>4</sub>Li<sub>6</sub>O<sub>3</sub>, monoklin, *P*2<sub>1</sub>/c, *Z* = 4, *a* = 1763.6(3), *b* = 1938.3(3), *c* = 2308.4(3) pm,  $\beta$  = 91.34(1)°, *V* = 7889.2(2) × 10<sup>6</sup> pm<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.288 g cm<sup>-3</sup>,  $\mu$  = 15.4 cm<sup>-1</sup>, Kristallgröße 0.30 × 0.20 × 0.05 mm<sup>3</sup>, Cu<sub>Kα</sub>, Enraf-Nonius-CAD-4-Diffraktometer, Meßtemperatur 173 K, Meßbereich 2.25° <  $\theta$  < 60.0°, 7471 signifikante Reflexe ( $|F| < 3\sigma(|F|)$ ), Direkte Methoden, 1105 verfeinerte Parameter, *R* = 0.089, *R*<sub>w</sub> = 0.090 ( $[\sigma^2(F) + 0.001F^2]^{-1}$ , alle Nichtwasserstoffatome mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert).
- [20] U. Schümann, E. Weiss, *Angew. Chem.* 1988, 100, 573; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 584.

## Stereoselektive Synthese von C-Glycosiden mit einem Glycosyl-Dianion \*\*

Von Valentin Wittmann und Horst Kessler\*

Die Synthese von C-Glycosiden<sup>[1]</sup> hat in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung gewonnen. Dies ist zum einen auf die Präsenz C-glycosidischer oder davon abgeleiteter Teilstrukturen in zahlreichen Naturstoffen<sup>[2]</sup> zurückzuführen, zum anderen sind C-Glycoside potentielle Antimetaboliten<sup>[3]</sup>. Die klassischen Synthesen nutzen – in Analogie zu den O-Glycosidsynthesen – die in 1-aktivierten Zuckern vorgegebene positive Polarisierung des anomeren Zentrums durch den Angriff eines geeigneten C-Nucleophils aus. Auch die Verwendung von Glycosyl-Radikalen<sup>[4, 5]</sup> und Glycosylieden-Carbenen<sup>[5]</sup> wurde beschrieben. Die direkte 1-C-Lithierung von Zuckern führt in der Regel zur Eliminierung funktioneller Gruppen in 2-Position<sup>[6]</sup>. Paulsen et al. gelang erstmals die C-Verlängerung offenketiger Kohlenhydrate durch Umpolung der Reaktivität am anomeren Zentrum über Dianionen von Hydroxy-1,3-dithianen<sup>[7]</sup>. Bei den Pyranos war das Konzept der Umpolung bisher auf 1-Nitrozucker **1**<sup>[8]</sup>, 2-Desoxyzucker **2** (X = H<sup>[6a, 9]</sup>, SO<sub>2</sub>Ph<sup>[10]</sup>, <sup>⊕</sup>PPh<sub>3</sub><sup>[11]</sup>, CO<sub>2</sub>R<sup>[12]</sup>) und Glycale **3** (X = H<sup>[9d, 13]</sup>, SOPh<sup>[14]</sup>, SPPh<sup>[15]</sup>, OBn<sup>[15]</sup>) beschränkt. Die Nitrozucker **1** führen nach C-Verlängerung und anschließender Substitution der Nitro- durch eine Hydroxygruppe zu höheren Ketopyranosen mit äquatorialer Konfiguration des eingeführten Restes. Die Glycale **3** ermöglichen ein nachträgliches Einführen der fehlenden Sauerstofffunktionalität und bieten einen Zugang zu β-C-Glycosiden.



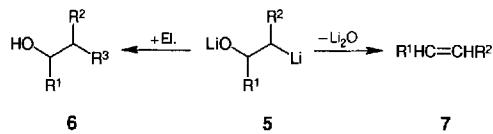
Wir möchten hier die Verwendung der Dilithiumverbindung **4** zur C-Glycosidsynthese vorstellen. Die OLi-Gruppe in Position 2 verhindert effizient die β-Eliminierung. Durch

[\*] Prof. Dr. H. Kessler, Dipl.-Chem. V. Wittmann  
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München  
Lichtenbergstraße 4, D-85747 Garching  
Telefax: Int. + 89/3209-3210

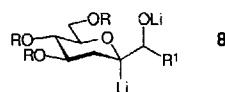
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. V. W. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Doktorandenstipendium.

Umsetzung mit Elektrophilen gelangt man nunmehr direkt zu 2-Hydroxy-substituierten C-Glucopyranosiden mit definierter  $\alpha$ -Konfiguration (siehe Schema 1).

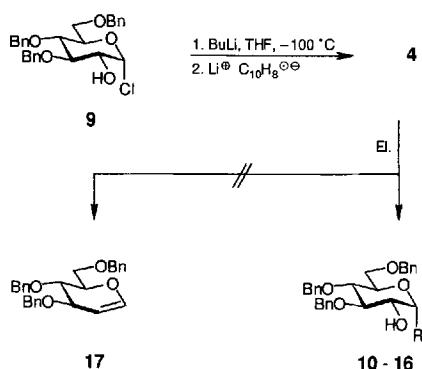
Dianionen des allgemeinen Typs **5** lassen sich aus  $\beta$ -Hydroxyorganooquecksilber-Verbindungen<sup>[16]</sup>, Chlorhydrinen<sup>[17]</sup>, Epoxiden<sup>[18]</sup>, Carbonylverbindungen<sup>[10a, 19]</sup> oder Hydroxy-1,3-dithianen<sup>[7]</sup> generieren und wurden einerseits als Carbanionen zur C-C-Verknüpfung (**5**  $\rightarrow$  **6**, El. = Elektrophil)<sup>[7, 16–18, 19a]</sup>, andererseits zur Olefinsynthese via Li<sub>2</sub>O-Eliminierung (**5**  $\rightarrow$  **7**)<sup>[19, 20]</sup> eingesetzt.



Ob sich **4** zur C-Verlängerung am anomeren Zentrum eignet oder ob die Eliminierung zum Glucal die bevorzugte Reaktion ist, war nicht ohne weiteres abzusehen. So wurde beispielsweise berichtet<sup>[17]</sup>, daß Verbindungen **5** mit Lithium an einem primären C-Atom ( $R^2 = \text{H}$ ) bis etwa  $-60^\circ\text{C}$  stabil sind. Im Fall von  $R^2 = \text{Alkyl}$  dagegen zersetzen sie sich selbst bei  $-100^\circ\text{C}$  spontan unter  $\beta$ -Eliminierung zum Olefin. Lediglich Verbindungen **5** mit stabilisierenden Substituenten, wie  $R^2 = \text{Ph}$  oder  $\text{CO}_2\text{Et}$ , oder das cyclische  $\beta$ -Lithiocyclohexanolat ( $R^1, R^2 = -(\text{CH}_2)_4-$ ) lassen sich zu den entsprechenden deuterierten Alkoholen **6** ( $R^3 = \text{D}$ ) umsetzen. Die Arbeiten von Beau und Sinaÿ<sup>[10]</sup> machen das intermediäre Auftreten des Dilithiumderivats **8** wahrscheinlich. Auch hier ist eine Protonierung ohne  $\beta$ -Eliminierung möglich.



In einem ersten Versuch versetzten wir den in 2-Position ungeschützten Zucker **9**<sup>[21]</sup> in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 1.1 Äquivalenten *n*-Butyllithium (zur Erzeugung des Alkoholats) und nach 15 min mit 2.2 Äquivalenten Naphthalinlithium. Nach weiteren 15 min konnte nach Zusatz von MeOD, saurer Aufarbeitung und Kieselgelchromatographie ein Gemisch aus deuteriertem Zucker **10** (66 %), der entsprechenden  $\beta$ -konfigurierten Verbindung (3.1 %) und der protonierten Verbindung **11** (17 %) isoliert werden (Schema 1). Diese Produkte lassen auf das Dianion **4** als Zwischenstufe schließen. Die axiale Stellung des Deuteriums in **10** ergibt sich aus dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,



Schema 1. Synthese der  $\alpha$ -C-Glucoside **10–16** (vgl. Tabelle 1). Bn =  $\text{CH}_2\text{Ph}$ , El. = Elektrophil.

$^3J_{\text{H}-1, \text{H}-2} = 5.3 \text{ Hz}$ ). Das  $\alpha/\beta$ -Verhältnis von 21:1 wurde durch Deuterium-NMR-Spektroskopie bestimmt. Li<sub>2</sub>O-Eliminierung, die zu 3,4,6-Tri-O-benzyl- $\beta$ -glucal **17** führen würde, findet unter diesen Bedingungen offensichtlich nicht statt.

Die höchsten Ausbeuten erhielten wir bei schneller Zugabe der Naphthalinlithium-Lösung. Um dabei ein übermäßiges Ansteigen der Reaktionstemperatur zu vermeiden, sollte die Naphthalinlithium-Lösung vorgekühlt werden, was gewisse Probleme bereitet, da die Löslichkeit von Naphthalinlithium in THF bei  $-78^\circ\text{C}$  merklich vermindert ist. Einfacher ist es daher, bei  $-100^\circ\text{C}$  zu arbeiten und das Reagens ungekühlt zuzuspritzen. Tabelle 1 zeigt die nach dieser Vorgehensweise erhaltenen Ergebnisse.

Tabelle 1. Ergebnisse der C-Glucosidsynthesen nach Schema 1.

Elektrophil	Produkt [a]	R	Ausb. [%] [b]
MeOD	<b>10</b>	D	75
MeOH	<b>11</b>	H	82
MeCHO	<b>12a/b</b>	$\text{CH}(\text{OH})\text{Me}$	62
PhCHO	<b>13a/b</b>	$\text{CH}(\text{OH})\text{Ph}$	70
<i>i</i> PrCHO	<b>14a/b</b>	$\text{CH}(\text{OH})\text{iPr}$	59
HCHO	<b>15</b> [23]	$\text{CH}_2\text{OH}$	17
MeI [c]	<b>16</b>	Me	72

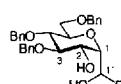
[a] Die Produkte wurden durch <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie (siehe Tabelle 2) sowie FAB-MS charakterisiert. [b] Ausbeute an  $\alpha$ -Anomeren nach Kieselgelchromatographie. [c] Zusatz von 10 % CuI.

Unsere Aufmerksamkeit richtete sich nun auf die Möglichkeit, den lithiierten Zucker zur Synthese von  $\alpha$ -C-Glucosiden einzusetzen. Die Reaktion von **4** mit Acetaldehyd lieferte die Diastereomerengemischung **12a/b**<sup>[22]</sup> (Verhältnis 1.4:1) in 62 % Ausbeute. In gleicher Weise reagierten Benzaldehyd und Isobutyraldehyd zu den Mischungen **13a/b** (1:1, 70 %) bzw. **14a/b** (1:1, 59 %). In allen Fällen entstanden mit hoher Selektivität ( $\alpha/\beta \geq 20:1$ ) die axial konfigurierten C-Glucoside. Die Verwendung von gasförmigem Formaldehyd führte nur in einer unbefriedigenden Ausbeute von 17 % zum gewünschten Hydroxymethyl-C-glucosid **15**. Statt dessen beobachteten wir die Bildung großer Mengen an Polyoxymethylen. Ohne Probleme dagegen verlief die Um-

Tabelle 2. Ausgewählte <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-chemische Verschiebungen ( $\delta$ -Werte) und Kopplungskonstanten ( $J$ [Hz]) von **10–16** [a, b]. ax = axial,  $\ddot{\text{a}}\text{q}$  = äquatorial, n.b. = nicht bestimmbar.

Verb.	H-1	H-2	H-1'	C-1	C-2	C-1'	$^3J_{\text{H}-1, \text{H}-2}$
<b>10</b>	3.95	3.69		69.1	70.0		5.3
<b>11</b>	3.97 ( $\ddot{\text{a}}\text{q}$ ) 3.18 (ax)	3.69		69.5	70.1		5.3 ( $\ddot{\text{a}}\text{q}$ -ax) 11.1 (ax-ax)
<b>12a</b>	3.50	3.69	4.04	73.6	67.6	67.7	1.6
<b>12b</b>	3.57	3.98	4.10	73.7	68.4	67.0	2.9
<b>13a</b>	3.75	3.34	4.97	73.8	66.1	73.9	1.0
<b>13b</b>	3.93	3.93	5.00	72.4	67.4	74.0	n.b. [c]
<b>14a</b>	3.78	3.75	3.60	69.2	68.9	76.8	<1.0
<b>14b</b>	3.77	3.97	3.77	69.8	68.1	74.3	2.0
<b>15</b>	3.97	3.76	3.76	71.1	68.7	62.2	2.7
<b>16</b>	4.09	3.61	1.23	68.1	70.4	14.2	3.8

[a] NMR-Spektren in  $\text{CDCl}_3$ , bei 300 K, interner Standard TMS. <sup>1</sup>H: 500 MHz, <sup>13</sup>C: 125 MHz. [b] Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die Atome wie im Eduktzucker **9** nummeriert:



[c] Gleiche chemische Verschiebung von H-1 und H-2.

setzung des Dianions **4** mit MeI, die in 72 % das  $\alpha$ -Methyl-C-glucosid **16** lieferte. Bei dieser Alkylierung erwies sich der Zusatz von 10 % CuI vor Zugabe des Elektrophils als sinnvoll (Ausbeute ohne CuI: 58 %).

Bemerkenswert erscheint uns, daß wir bei keiner Reaktion die Bildung von Tribenzylglucal **17** beobachten konnten. So mit erweist sich die Glucosyllithiumverbindung **4** als eine bei  $-78^{\circ}\text{C}$  stabile Spezies, die sich mit Elektrophilen unter *Retention* der Konfiguration am anomeren Zentrum zu einer Vielzahl an 2-Hydroxy- $\alpha$ -C-Glucosiden umsetzen läßt. Der zu ihrer Erzeugung benötigte Zucker **9** ist eine kristalline, bei  $-20^{\circ}\text{C}$  lagerbare Substanz<sup>[21]</sup> und aus Acetobromglucose in vier Schritten mit einer Gesamtausbeute von etwa 55 % bequem erhältlich.

### Arbeitsvorschrift

Zu einer 0.15 M Lösung von **9** in trockenem THF werden unter Schutzgas bei  $-100^{\circ}\text{C}$  1.1 Äquiv. *n*BuLi (1.6 M in Hexan) und nach einigen Minuten zügig 2.2 Äquiv. Naphthalinlithium (1 M in THF) zugetropft. Nach 15 min gibt man 1.5 Äquiv. Aldehyd oder MeI zu, röhrt 1 h bei  $-100^{\circ}\text{C}$  und läßt auf Raumtemperatur erwärmen. Zur Aufarbeitung wird die Reaktionsmischung mit gesättigter wässriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung versetzt und mit Dichlormethan extrahiert. Nach Trocknen der organischen Phase über MgSO<sub>4</sub> wird das Produkt an Kieselgel chromatographiert (Eluent: Toluol/Ethylacetat oder Hexan/Ethylacetat).

Eingegangen am 8. Februar 1993 [Z 5856]

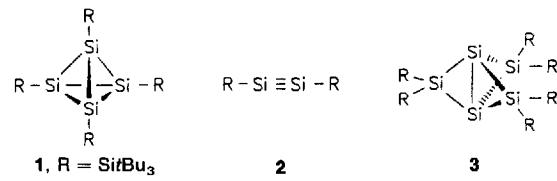
- [1] Eine ausgezeichnete Übersicht gibt: M. H. D. Postema, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 8545–8599. Siehe auch die dort zitierte Literatur.
- [2] a) G. Franz, M. Grün, *Planta Med.* **1983**, *47*, 131–140; b) S. Hanessian, *Total Synthesis of Natural Products: The 'Chiron' Approach*, Pergamon Press, Oxford, 1983.
- [3] a) C. Bertozi, M. Bednarski, *Carbohydr. Res.* **1992**, *223*, 243–253; b) K. Krohn, H. Heins, K. Wielkens, *J. Med. Chem.* **1992**, *35*, 511–517; c) R. R. Schmidt, H. Dietrich, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1348–1349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1328–1329.
- [4] a) B. Giese, T. Linker, R. Muhn, *Tetrahedron* **1989**, *45*, 935–940; b) H. Kessler, V. Wittmann, M. Köck, M. Kottenhahn, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 874–877; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 902–904.
- [5] A. Vasella, C. Witzig, R. Husi, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1362–1372.
- [6] a) J.-M. Lancelin, L. Morin-Allory, P. Sinaÿ, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 355–356; b) R. R. Schmidt, J. Kast, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 4007–4010.
- [7] H. Paulsen, K. Roden, V. Sinnwell, P. Luger, *Liebigs Ann. Chem.* **1981**, 2009–2027.
- [8] a) B. Aebsicher, J. H. Bieri, R. Prewo, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 2251–2272; b) K. Mahmood, A. Vasella, B. Bernet, *ibid.* **1991**, *74*, 1555–1583.
- [9] a) P. Lesimple, J.-M. Beau, P. Sinaÿ, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 894–895; b) J.-M. Beau, P. Sinaÿ, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6185–6188; c) P. Lesimple, J.-M. Beau, P. Sinaÿ, *Carbohydr. Res.* **1987**, *171*, 289–300; d) J. Prandi, C. Audin, J.-M. Beau, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 769–772; e) D. K. Hutchinson, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 4930–4939.
- [10] a) J.-M. Beau, P. Sinaÿ, *Tetrahedron Lett.* **1985**, *26*, 6189–6192; b) J.-M. Beau, P. Sinaÿ, *ibid.* **1985**, *26*, 6193–6196.
- [11] J. B. Ousset, C. Mioskowski, Y.-L. Yang, J. R. Falck, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 5903–5906; vgl. auch S. V. Ley, B. Lygo, *ibid.* **1984**, *25*, 113–116.
- [12] a) D. Crich, L. B. L. Lim, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 1897–1900; b) K. Wallmann, A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1520–1532.
- [13] a) K. C. Nicolaou, C.-K. Hwang, M. E. Duggan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 925–926; b) S. Hanessian, M. Martin, R. C. Desai, *ibid.* **1986**, 926–927; c) P. Lesimple, J.-M. Beau, G. Jaurand, P. Sinaÿ, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 6201–6204; d) K. A. Parker, C. A. Coburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 8516–8518.
- [14] a) R. Preuss, R. R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1989**, 429–434; b) R. R. Schmidt, R. Preuss, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 3409–3412; c) S. Maier, R. Preuss, R. R. Schmidt, *Liebigs Ann. Chem.* **1990**, 483–489.
- [15] R. R. Schmidt, R. Preuss, R. Betz, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 6591–6594.
- [16] J. Barluenga, F. J. Fananas, J. Villamana, M. Yus, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1560–1564.
- [17] a) C. Najera, M. Yus, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1984**, *67*, 289–300; b) J. Barluenga, J. Florez, M. Yus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 3019–3026.

- [18] a) T. Cohen, I.-H. Jeong, B. Mudryk, M. Bhupathy, M. M. A. Awad, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 1528–1536; b) E. Bartmann, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 629–631; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 653–654.
- [19] a) J. Barluenga, J. L. Fernandez-Simon, J. M. Concellon, M. Yus, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1988**, 3339–3343; b) J. Barluenga, F. Alvarez, J. M. Concellon, M. Yus, *J. Chem. Res. (S)* **1987**, 402–403; (*M*) 3265–3285.
- [20] K. N. Gurudutt, B. Ravindranath, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 1173–1174.
- [21] H. Yamaguchi, C. Schurch, *Carbohydr. Res.* **1980**, *81*, 192–195.
- [22] Die Kennzeichnungen a und b beziehen sich auf die durch Addition an beide stereoheterotopen Seiten des prochiralen Aldehyds entstehenden Diastereomere, die sich durch Kieselgelchromatographie trennen lassen.
- [23] G. Stork, H. S. Suh, G. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7054–7056.

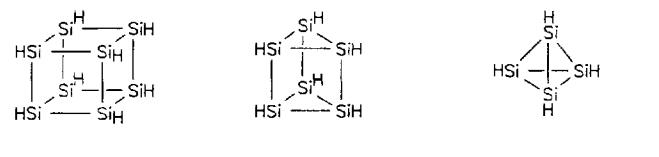
### Tetrakis(*tri-tert-butylsilyl*)-tetrahedro-tetrasilan (*tBu*<sub>3</sub>Si)<sub>4</sub>Si<sub>4</sub> – die erste molekulare Siliciumverbindung mit einem Si<sub>4</sub>-Tetraeder \*\*

Von Nils Wiberg\*, Christian M. M. Finger und Kurt Polborn  
Professor Heinrich Nöth zum 65. Geburtstag gewidmet

In einem kürzlich veröffentlichten Übersichtsartikel über die noch junge Chemie der Cluster von schweren Elementen der 4. Hauptgruppe (Si, Ge, Sn) stellen S. Masamune et al. die Synthese von Tetrasilatetrahedran **1**, Disilin **2** und 1,1,1-Pentasilapropellan **3** (oder Derivaten davon) als derzeit größte Herausforderungen für Siliciumchemiker dar<sup>[1]</sup>. Wir berichten hier über die erfolgreiche Bewältigung einer dieser Herausforderungen, nämlich über die Synthese einer molekularen Siliciumverbindung mit einem Si<sub>4</sub>-Tetraeder (zur Frage nach einem Disilin vgl. Anmerkung<sup>[14]</sup>).



Nach ab-initio-Rechnungen wächst die Spannungsenergie von (SiH)<sub>n</sub>-Polyedern mit der Anzahl der dreigliedrigen Ringe im Polyedergerüst (siehe Schema 1)<sup>[2, 3]</sup>. In gleicher Richtung sollte sich die Synthese der faszinierenden poly-



hexahedro-Octasilan      triprismo-Hexasilan      tetrahedro-Tetrasilan  
(391 kJ mol<sup>-1</sup>; 239.6 pm) (476 kJ mol<sup>-1</sup>; 237.5 pm) (590 kJ mol<sup>-1</sup>; 231.4 pm)

Schemta 1. (SiH)<sub>n</sub>-Polyeder. In Klammern jeweils berechnete Spannungsenergie und berechneter SiSi-Abstand [2, 3].

[\*] Prof. Dr. N. Wiberg, Dipl.-Chem. C. M. M. Finger, Dr. K. Polborn  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Meiserstraße 1, D-80333 München  
Telefax: Int. + 89/5902-451

[\*\*] Sterisch überladene Siliciumverbindungen, 6. Mitteilung; Verbindungen des Siliciums, 96. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Dr. J. Evers (Institut für Anorganische Chemie der Universität München) für die Anfertigung und Interpretation diverser Druckkristall- und Weissenberg-Aufnahmen und Dr. O. Seligmann (Institut für Pharmazeutische Biologie der Universität München) für die Aufnahme eines FAB-Massenspektrums. – 5. bzw. 95. Mitteilung: J. Kovács, G. Baum, G. Fritz, D. Fenske, N. Wiberg, H. Schuster, K. Karaghiosoff, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 453.