

zwischen dem Zinnatom und benachbarten Methyl-CH-Bindungen wurden nicht beobachtet, da alle vier *ortho-tert*-Butylgruppen vom Zinnatom wegweisen. Das Kohlenstoffatom C24 kommt dem Zinnatom zwar bis auf 312 pm nahe, ein Abstand, der für Wechselwirkungen zwischen der CH-Bindung und dem ungesättigten Zinnatom jedoch zu lang sein dürfte.

Die Verbindung **9** ist das erste Diarylstannylene, das ohne intramolekulare Donorstabilisierung auskommt^[16]. Das einzige bisher strukturell charakterisierte Diarylstannylene, [2,4,6-(CF₃)₃C₆H₂]₂Sn: **10**, verdankt seine Stabilität wahrscheinlich den engen Kontakten zwischen den Fluoratomaten der *ortho*-CF₃-Gruppen und dem niedervalenten Zinnatom^[17]. Kürzlich wurde über R¹R⁴Sn: **11**, R⁴ = 2,4,6-[(Me₃Si)₂CH]₃C₆H₂, berichtet, dessen Substituenten einen ähnlichen Raumanspruch wie die von **9** aufweisen^[18]. Eine Isolierung von **11** gelang bisher nicht.

Offensichtlich verhindern die sperrigen *ortho-tert*-Butylgruppen in **9** nicht nur die Cyclotristannanbildung, sondern destabilisieren auch ein mögliches Distannen. Ungewöhnlich ist das ¹¹⁹Sn-NMR-Spektrum von **9**, das bei Raumtemperatur statt des erwarteten Singulets zwei Signale bei δ = 961 und 1105 im Intensitätsverhältnis von etwa 4:1 zeigt, die bei 50 °C in ein einziges Signal bei δ = 980 übergehen, das auch nach dem Abkühlen erhalten bleibt. Die naheliegende Vermutung, daß in Lösung eine teilweise Isomerisierung von **9** in das sterisch weniger überladene Stannylene R²R³Sn: **12** eintritt, wird nicht nur durch das ¹³C-NMR-Spektrum gestützt, in dem bei δ = 62.5 eindeutig eine CH₂-Gruppe nachweisbar ist, sondern auch durch Abfangreaktionen belegt, aus denen bisher ausschließlich Produkte mit einer Aryl/Alkyl-isomerenisierten Gruppe R³ isolierbar waren.

Interessant ist die Lage beider Signale, die sich deutlich von der des Signals in Molekül **2**^[5], in einer strukturverwandten Verbindung, in der die beiden CH-Wasserstoffatome von **2** gegen eine Ethylenbrücke ersetzt sind^[19], und in **11**^[18] abhebt, die drastisch entschirmte Zinnkerne mit Werten oberhalb von δ = 2200 aufweisen. Die beobachteten Verschiebungen von **9** und **12** liegen eher in einem Bereich, der für heterosubstituierte Stannylene^[20], beispielsweise **8**^[21], oder auch für **10**^[17] typisch ist. Während diese Stannylene ihren Elektronenmangel durch Wechselwirkungen freier Elektronenpaare mit dem unbesetzten 5pπ-Orbital des Zinnatoms mindern, ist der Grund für die ähnliche Abschirmung der Zinnkerne in **9** und **12** derzeit noch offen.

Experimentelles

9: Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß wird zu einer Lösung von 10.0 g (23 mmol) **8** in 40 mL Toluol langsam eine Lösung von 14.7 g (46 mmol) 2,4,6-Tri-*tert*-butylphenyllithium in 70 mL Toluol getropft und die dunkelrote Mischung ca. 3 h gerührt. Nach Einengen der Lösung auf 80 mL und Abkühlung auf -30 °C resultieren 9.0 g (64 % Ausbeute) dunkelrote rechteckige Kristalle von **9**; Schmp. 125–130 °C. ¹H-NMR (300 MHz, C₆D₆): δ = 1.16, 1.26, 1.33, 1.34, 1.38 (jeweils s, 9H), 1.68 (s, 6H), 7.41 (s, 1H), 7.44 (s, 1H), 7.46 (s, 1H), 7.57, 7.576; ¹³C-NMR (75.44 MHz, C₆D₆): δ = 31.54, 31.64, 31.77, 31.86, 32.90, 33.23, 34.75, 35.09, 35.14, 38.80, 40.09, 62.50, 119.68, 120.02, 122.20, 125.65, 128.87, 129.28, 148.13, 150.34, 150.47, 150.93, 156.70; ¹¹⁹Sn{¹H}-NMR (112.22 MHz, [D₈]Toluol, Me₄Sn): δ = 950.6, 1120.1 (270 K); 960.8, 1105.0 (293 K); 980.4 (323 K); UV/VIS (*n*-Pentan): λ_{max} = 476 nm.

Eingegangen am 6. April,
veränderte Fassung am 4. Juni 1994 [Z 6826]

- [1] D. E. Goldberg, D. H. Harris, M. F. Lappert, K. M. Thomas, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 261.
- [2] D. E. Goldberg, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, K. M. Thomas, A. J. Thorne, T. Fjeldberg, A. Haaland, B. E. R. Schilling, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2387.
- [3] A. Haaland, A. Hammel, H. Thomassen, H. V. Volden, H. B. Singh, P. K. Khanna, *Z. Naturforsch. B* **1990**, 45, 1143.
- [4] a) G. Trinquier, J.-P. Malrieu, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5303; b) A. Savin, A. D. Becker, J. Flad, R. Nesper, H. Preuss, H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 421; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 409; c) H. Jacobsen, T. Ziegler, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 3667, zit. Lit.

- [5] K. W. Zilm, G. A. Lawless, R. M. Merrill, J. M. Millar, G. G. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7236.
- [6] P. J. Davidson, D. H. Harris, M. F. Lappert, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1976**, 2228; T. Fjeldberg, A. Haaland, M. F. Lappert, B. E. R. Schilling, R. Seip, A. J. Thorne, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 1407.
- [7] S. Masamune, L. R. Sita, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 6390.
- [8] M. Weidenbruch, A. Schäfer, H. Kilian, S. Pohl, W. Saak, H. Marsmann, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 563.
- [9] A. Schäfer, M. Weidenbruch, W. Saak, S. Pohl, H. Marsmann, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 873, 978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 834, 962.
- [10] F. J. Brady, C. J. Cardin, D. J. Cardin, M. A. Convery, M. M. Devereux, G. A. Lawless, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 421, 199.
- [11] M. Weidenbruch, K. Schäfers, S. Pohl, W. Saak, K. Peters, H. G. von Schnering, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 346, 171.
- [12] J. Frey, D. A. Nugiel, Z. Rappoport, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 466.
- [13] M. J. S. Gyane, D. H. Harris, M. F. Lappert, P. P. Power, P. Rivière, M. Rivière-Baudet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2004.
- [14] M. Weidenbruch, K. Kramer, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 291, 159.
- [15] Röntgenstrukturanalyse von **9**: C₃₆H₅₈Sn, M_r = 609.57, orthorhombisch, Raumgruppe *Pbca*, a = 1767.3(4), b = 1915.2(4), c = 2059.6(5) pm, V = 6971(3) × 10⁶ pm³, Z = 8, ρ_{ber.} = 1.161 g cm⁻³, Mo_{Kα}-Strahlung, Graphit-Monochromator, 2θ_{max} = 55°, Wyckoff-Scan, 8730 unabhängige Reflexe, 5738 beobachtete unabhängige Reflexe (F > 3σ(F)), F₀/Parameter-Verhältnis = 17.2. Lösung mit Direktem Verfahren und Verfeinerung mit dem Siemens-SHELXTL-Plus-Programmsystem, R = 0.050, R_w = 0.046. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-400727 angefordert werden.
- [16] Die Existenz von (unreinem) **9** wurde aufgrund des Mößbauer-Spektrums vermutet: M. P. Bigwood, P. J. Corvan, J. J. Zuckerman, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7643.
- [17] H. Grützmacher, H. Pritzkow, F. T. Edelmann, *Organometallics* **1991**, 10, 23. Eine zweite Kristallform von **10** mit schwacher Zinn-Zinn-Wechselwirkung beschreiben: U. Lay, H. Pritzkow, H. Grützmacher, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 260.
- [18] N. Tokitoh, M. Saito, R. Okazaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 2065.
- [19] M. Kira, R. Yauchibara, R. Hirano, C. Kabuto, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7785.
- [20] M. Veith, O. Recktenwald, *Top. Curr. Chem.* **1982**, 104, 1.
- [21] B. Wrackmeyer, *J. Magn. Res.* **1985**, 61, 536.

Eine multiple Fünfring-selektive Williamson-Reaktion als Schlüsselschritt zum stereoselektiven Aufbau 2,5-verknüpfter Oligo(tetrahydrofurane)**

Holger Wagner und Ulrich Koert*

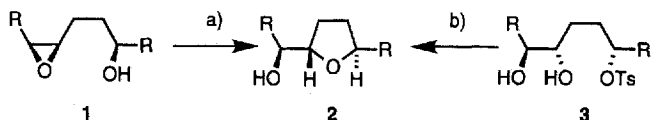
2,5-Verknüpfte Oligo(tetrahydrofurane) sind wichtige Bausteine natürlich vorkommender und nichtnatürlicher Polyether. Dimere Tetrahydrofurane vom Typ **12** und **15** (siehe Schema 3) finden sich als Teilstrukturen in der Naturstoffklasse der Annoninverbindungen^[1]. Nichtnatürliche Oligo(tetrahydrofurane) vom Typ **8** (siehe Schema 2) sind als potentielle Bausteine einer Ionenkanal-aktiven Polyetherhelix von Interesse^[2].

Bei der stereoselektiven Synthese von 2,5-verknüpften Tetrahydrofuranen fand bisher die säurekatalysierte, intramolekulare Öffnung eines Epoxids **1** unter Bildung eines Tetrahydrofurans **2** vielfache Anwendung^[3] (Schema 1). Als alternativer

[*] Dr. U. Koert, Dipl.-Chem. H. Wagner
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35043 Marburg
Telefax: Int. + 6421/288-917

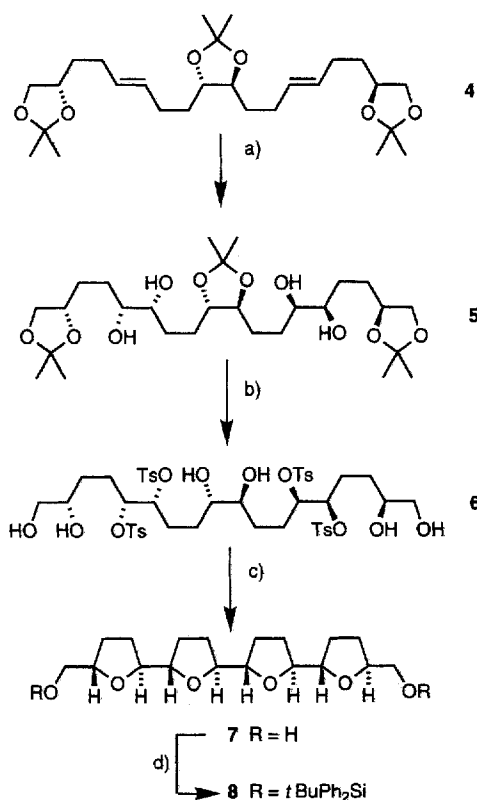
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Den Firmen Wacker AG und BASF AG danken wir für Chemikalienspenden.

Zugang wäre auch eine Fünfring-selektive intramolekulare Williamson-Reaktion des Dihydroxytosylats **3** denkbar^[4]. Durch Sharpless-Dihydroxylierung^[5] sollte die Dioleinheit von **3** stereokontrolliert gut zugänglich sein. Wir berichten hier über den erfolgreichen Einsatz einer multiplen Fünfring-selektiven Williamson-Reaktion zur Synthese von enantiomerenreinen Oligo(tetrahydrofuranen).



Schema 1. Alternative Synthesewege zu 2,5-disubstituierten Tetrahydrofuranen; a) intramolekulare Epoxidöffnung; b) intramolekulare, Fünfring-selektive Williamson-Reaktion.

Die Sharpless-Dihydroxylierung des enantiomerenreinen Diens **4** ergab mit einer NMR-spektroskopisch bestimmten Selektivität von 9:1 pro Doppelbindung das Tetraol **5** (Schema 2).



Schema 2. Synthese des tetrameren Tetrahydrofurans **8**; a) 2 Äquiv. AD-mix-β, *t*BuOH/H₂O 1:1, 0 → 20 °C, 12 h (98 %); b) 1. 16 Äquiv. *p*-Tosylchlorid, Pyridin, 2. AcOH/H₂O 10:1, 40 °C, 8 h (89 %, zwei Stufen); c) 12 Äquiv. NaH, THF, 3 h, 40 °C (55 %); d) *t*BuPh₂SiCl, Imidazol, DMF (95 %).

Die vierfache Tosylierung und die anschließende dreifache, saure Acetonidspaltung führte zu dem Hexahydroxytetraosylat **6**. Mit einer vierfachen Williamson-Reaktion wurden in einem Syntheseschritt alle vier Tetrahydrofuranringe stereokontrolliert geschlossen. Das dabei erhaltene wasserlösliche Diol **7** konnte in den in organischen Lösungsmitteln löslichen Di(*tert*-butyldiphenylsilyl)ether **8** überführt werden. Die C₂-Symmetrie des Oligo(tetrahydrofurans) **8** läßt sich an Hand des halben

Tabelle 1. Ausgewählte analytische und spektroskopische Daten der Verbindungen **4**, **8**, **11** und **15**.

4: Farbloses Öl; [α]_D²⁰ = − 5.3 (*c* = 1.50, CHCl₃); ¹H-NMR [a]: δ = 1.28, 1.30, 1.33 (jeweils s, 3H), 1.42–1.53 (m, 3H), 1.59–1.71 (m, 1H), 1.93–2.20 (m, 4H), 3.43 (t, *J* = 7.1 Hz, 1H), 3.49–3.57 (m, 1H), 3.91–4.05 (m, 2H), 5.36–5.41 (m, 2H); ¹³C-NMR [b]: δ = 25.64, 26.83, 27.20, 28.61, 28.87, 32.68, 33.34, 69.27, 75.46, 80.13, 107.79, 108.48, 129.69, 130.03; korrekte Elementaranalyse für C₂₇H₄₆O₆.

8: Farbloses Öl; [α]_D²⁰ = − 5.2 (*c* = 4.05, CHCl₃); ¹H-NMR [a]: δ = 1.03 (s, 9H), 1.60–2.09 (m, 8H), 3.59 (dd, *J* = 10.3, 5.7 Hz, 1H), 3.69 (dd, *J* = 10.3, 4.4 Hz, 1H), 3.85–3.93 (m, 2H), 3.94–4.00 (m, 1H), 4.08–4.16 (m, 1H), 7.31–7.39 (m, 6H), 7.64–7.69 (m, 4H); ¹³C-NMR [b]: δ = 19.25, 26.85, 27.98, 28.23, 28.37, 28.44, 66.64, 79.67, 81.48, 81.86, 127.57, 129.51, 133.81, 135.63; korrekte Elementaranalyse für C₅₀H₆₆O₆Si₂.

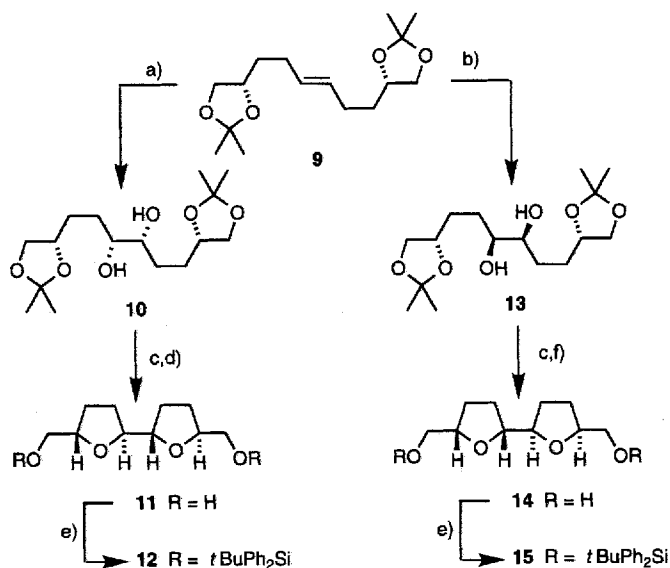
11: Farbloses Öl; [α]_D²⁰ = +12.5 (*c* = 0.80, CHCl₃); ¹H-NMR [c]: δ = 1.53–1.56 (m, 1H), 1.69–1.73 (m, 1H), 1.91–1.96 (m, 2H), 3.18 (br. s, 1H), 3.46 (dd, *J* = 11.8, 5.6 Hz, 1H), 3.65 (dd, *J* = 11.8, 3.1 Hz, 1H), 3.84–3.87 (m, 1H), 4.08–4.12 (m, 1H); ¹³C-NMR [d]: δ = 27.53, 28.55, 64.57, 80.28, 82.22; korrekte Elementaranalyse für C₁₀H₁₈O₄.

15: Farbloses Öl; [α]_D²⁰ = − 8.5 (*c* = 2.00, CHCl₃); ¹H-NMR [a]: δ = 1.00 (s, 9H), 1.46–1.99 (m, 4H), 3.51 (dd, *J* = 10.2, 6.6 Hz, 1H), 3.68 (dd, *J* = 10.2, 4.0 Hz, 1H), 3.68–3.76 (m, 1H), 3.99–4.07 (m, 1H), 7.28–7.36 (m, 6H), 7.59–7.65 (m, 4H); ¹³C-NMR [b]: δ = 19.19, 26.82, 27.50, 28.06, 66.23, 79.64, 82.70, 127.53, 129.50, 133.67, 135.56; korrekte Elementaranalyse für C₄₂H₅₄O₄Si₂.

[a] 300 MHz (CDCl₃), 20 °C; [b] 75 MHz (CDCl₃), 20 °C; [c] 500 MHz (CDCl₃), 20 °C; [d] 126 MHz (CDCl₃), 20 °C.

Signalsatzes im ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrum (Tabelle 1) belegen. Bemerkenswert bei der multiplen Williamson-Reaktion ist ihre strenge Fünfring-Selektivität. Im Sinne von erweiterten Baldwin-Regeln^[6] ist der 5-*exo-tet*-Ringschluß gegenüber der 6-*exo-tet*-Reaktion und den Reaktionen zu den übrigen in Frage kommenden größeren Ringen eindeutig favorisiert. Während der dünnschichtchromatographischen Verfolgung der multiplen Reaktion konnten keine Zwischenprodukte mit nur einem, zwei oder drei geschlossenen Tetrahydrofuranringen beobachtet werden. Dieser Befund deutet auf einen kooperativen Prozeß hin und bedarf einer weitergehenden Untersuchung.

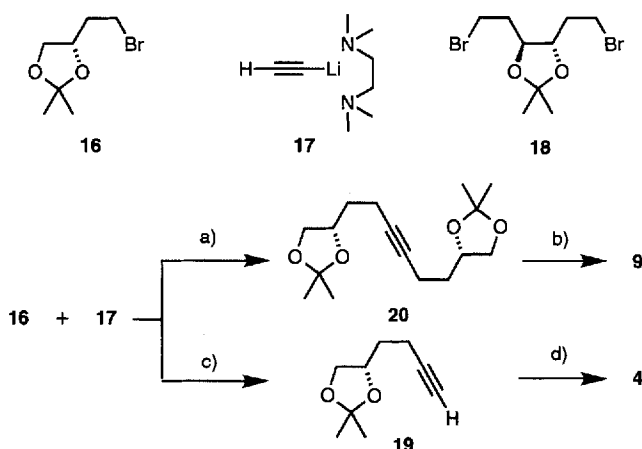
Um das Ausmaß der Reagenkontrolle in dem diastereoselektiven Dihydroxylierungsschritt genauer zu untersuchen, wende-



Schema 3. Synthese der dimeren Tetrahydrofurane **12** und **15**; a) 1 Äquiv. AD-mix-β, *t*BuOH/H₂O 1:1, 0 → 20 °C, 12 h (98 %); b) 1 Äquiv. AD-mix-α, *t*BuOH/H₂O 1:1, 0 → 20 °C, 12 h (84 %); c) 8 Äquiv. *p*-Tosylchlorid, Pyridin (83 %); d) 1. AcOH/H₂O 10:1, 40 °C, 8 h, 2. 8 Äquiv. NaH, THF, 3 h, 40 °C (89 %, zwei Stufen); e) *t*BuPh₂SiCl, Imidazol, DMF (90 %); f) 1. AcOH/H₂O 10:1, 40 °C, 6 h, 2. 8 Äquiv. NaH, THF, 3 h, 40 °C (68 %, zwei Stufen).

ten wir uns den einfacher zu analysierenden Verbindungen mit zwei Tetrahydrofuranringen zu (Schema 3). Das Olefin **9** ließ sich mit AD-mix- β ^[7] zum Diol **10** und mit dem entsprechenden AD-mix- α zum Diol **13** umsetzen. In beiden Reaktionen wurde die gleiche Diastereoselektivität von 9:1 beobachtet. In einem Kontrollexperiment wurde Verbindung **9** mit OsO₄/N-Methylmorpholin-N-oxid dihydroxyliert. Dabei wurden die beiden Diole **10** und **13** im Verhältnis von 1:1 gebildet. Die Chiralitätszentren des Olefins **9** haben demnach keinen steuernden Einfluß auf die Dihydroxylierung. Die beobachtete Stereokontrolle ist allein auf das Sharpless-Dihydroxylierungs-Reagens zurückzuführen. Die Diole **10** und **13** ließen sich analog zur Reaktion in Schema 2 durch multiple Fünfring-selektive Williamson-Reaktion in die dimeren Tetrahydrofuranole **11** bzw. **14** sowie in die entsprechenden Disilylether **12**^[8] bzw. **15** überführen.

Die enantiomerenreinen Alkene **4** und **9** wurden nach Standardmethoden hergestellt (Schema 4). Die zweifache Alkylierung von Acetylen mit dem Bromid **16**^[9] und nachfolgende (*E*)-selektive Reduktion zum Olefin ergab Verbindung **9**. Umsetzung von zwei Äquivalenten des Alkins **19** mit einem Äquivalent des Dibromids **18**^[10] und anschließende zweifache (*E*)-selektive Reduktion zum Olefin lieferte das Dien **4**.



Schema 4. Herstellung der Olefine **9** und **4**; a) 1.2 Äquiv. LiNH₂, NH₃, -33 °C, dann 1.0 Äquiv. **17**, dann 2.0 Äquiv. **16**, -33 °C, 3 h (41 %); b) 2.4 Äquiv. Na, NH₃/THF 1:1, -33 °C, 2 h (90 %); c) 1.3 Äquiv. **17**, NH₃/THF 10:1, dann 1.0 Äquiv. **16**, -33 °C, 3 h (81 %); d) 1. 4.3 Äquiv. LiNH₂, NH₃, -33 °C, dann 4.3 Äquiv. **19**, 15 min, dann 1.0 Äquiv. **18**, -33 °C, 3 h (52 %); 2. 4.4 Äquiv. Na, NH₃/THF 1.5:1, -33 °C, 1.5 h (70 %).

Die hier vorgestellte Sequenz aus reagenkontrollierter, diastereoselektiver Dihydroxylierung und multipler Fünfring-selektiver Williamson-Reaktion eröffnet einen effizienten, bidirektionalen Zugang zu enantiomerenreinen Oligo(tetrahydrofuranen).

Eingegangen am 28. April 1994 [Z 6877]

[1] a) J. K. Rupprecht, Y.-H. Hui, J. L. McLaughlin, *J. Nat. Prod.* **1990**, *53*, 237–278; b) U. Koert, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 2517–2520; c) T. R. Hoye, P. R. Hanson, *ibid.* **1993**, *34*, 5043–5046.

[2] U. Koert, M. Stein, K. Harms, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1238–1240; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1180–1182.

[3] a) J.-C. Harmange, B. Figadere, *Tetrahedron: Asymmetry* **1993**, *4*, 1711–1754; b) T. R. Hoye, J. Suhadolnik, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 3309–3362; c) T. Nakata, G. Schmid, B. Vranesic, M. Okigawa, T. Smith-Palmer, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2933–2935.

[4] a) O. Mitsunobu in *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 6 (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, E. Winterfeldt), Pergamon, Oxford, **1991**, S. 1–31; b) Fünfring-selektive Williamson-Reaktion: G. Fronza, C. Fuganti, P. Grasse-

lini, G. Pedrocchi-Fantino, S. Servi, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2981–2984; c) Fünfring-selektive THF-Bildung unter Verwendung von Allyl-Pd-Komplexen: B. M. Trost, A. Tenaglia, *ibid.* **1988**, *29*, 2927–2930; d) Fünfring-Selektivität bei der Umsetzung von Alkendiolen zu Hydroxydihydrofuranen: P. A. Bartlett in *Selectivity – A Goal for Synthetic Efficiency* (Hrsg.: W. Bartmann, B. M. Trost), Verlag Chemie, Weinheim, **1984**, S. 1–19.

[5] a) E. N. Jacobsen, I. Markó, W. S. Mungall, G. Schröder, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 1968–1970; b) R. A. Johnson, K. B. Sharpless in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH, Weinheim, **1993**, S. 227–272; c) S. C. Sinha, E. Keinan, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 949–951.

[6] J. E. Baldwin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 734–736.

[7] AD-mix- α (Aldrich Nr. 39275-8), AD-mix- β (Aldrich Nr. 39276-6).

[8] U. Koert, M. Stein, K. Harms, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 2299–2302.

[9] B. Küchler, G. Voß, H. Gerlach, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 545–552.

[10] Das Dibromid **18** wurde ausgehend von (3*S*,4*S*)-1,2,3,4-Dicipoxybutan [11] durch a) Umsetzung mit CH₂=CH–MgCl (85 %), b) Acetonidschutz (95 %), c) Ozonolyse mit NaBH₄-Aufarbeitung und d) Überführung des resultierenden Diols in das Dibromid [1. Tosylchlorid, Pyridin; 2. LiBr, THF (80 %, zwei Stufen)] hergestellt.

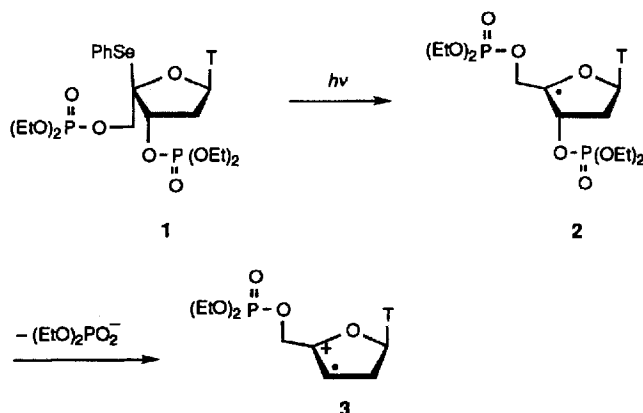
[11] D. Seebach, H.-O. Kalinowski, B. Bastani, G. Crass, H. Daum, H. Dörr, N. P. DuPreez, V. Ehrig, W. Langer, C. Nüssler, H.-A. Oei, M. Schmidt, *Helv. Chim. Acta* **1977**, *60*, 301–325.

Synthese und selektive radikalische Spaltung von C-4'-modifizierten Oligonucleotiden**

Bernd Giese*, Adrian Dussy, Cornelius Elie, Peter Erdmann und Urs Schwitter

Professor Christopf Rüchardt zum 65. Geburtstag gewidmet

Die chemotherapeutische Wirkung der Antibiotica Bleomycin und Neocarzinostatin wird durch Abstraktion von H-Atomen aus der 4'- und/oder 5'-Position der Desoxyribose von DNA eingeleitet^[1]. Anhand von Mononucleotiden konnten wir kürzlich Belege für den Schulte-Frohline-Mechanismus^[2] des anaeroben DNA-Strangbruchs liefern^[3]. Aus dem Selenid **1** erzeugten wir durch Photolyse das 4'-Nucleotid-Radikal **2**, das heterolytisch zum Radikalkation **3** zerfällt. Dessen Auftreten ließ sich durch chemische Abfangexperimente^[3a] sowie durch Leitfähigkeitsmessungen^[3b] beweisen. Allerdings wurden diese Experimente in nichtwässriger Lösung an Mononucleotiden durchgeführt, die Phosphorsäureestergruppen trugen, so daß



[*] Prof. Dr. B. Giese, A. Dussy, Dr. C. Elie, P. Erdmann, U. Schwitter
Departement Chemie der Universität
St. Johanns-Ring 19, CH-4056 Basel (Schweiz)
Telefax: Int. + 61/322-6017

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.