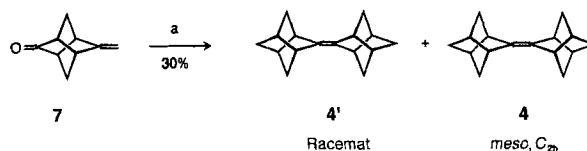
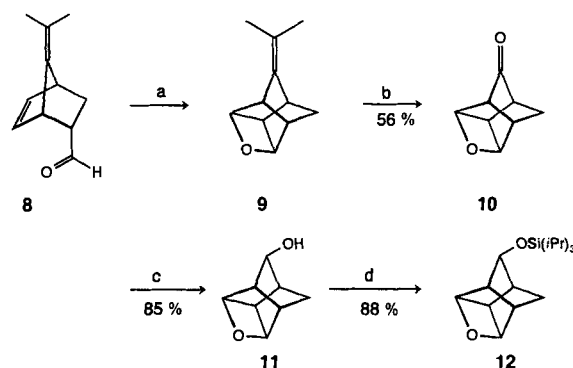


- [13] Aufgrund der logarithmischen Beziehung zwischen  $k$  und  $\Delta G^\ddagger$  ist der größte Fehlerbeitrag bei der Bestimmung von  $\Delta G^\ddagger$  der Temperaturfehler. Bei einer großzügigen Fehlerabschätzung kommt man zu einem Fehler von  $0.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ .
- [14] Andere Ursachen für die Varianz der Barriere bezüglich  $\sigma$  wurden durch Methoden eliminiert, wie sie in Lit. [6] beschrieben wurden.
- [15] Beispiele, in denen dieses Modell erfolgreich angewendet wurde: a) D. A. Dougherty, D. A. Stauffer, *Science* **1990**, *250*, 1558–1560; b) C. T. Chen, J. S. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 5959–5960.
- [16] Diskussion der Bedeutung der Wechselwirkung zwischen Aren-Quadrupolen beim Rezeptordesign: a) G. Klebe, F. Diederich, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **1993**, *345*, 37–48; b) M. Luhmer, K. Bartik, A. Dejaegere, P. Bovy, J. Reisse, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1994**, *131*, 603–606.



Schema 1. a)  $\text{TiCl}_3 \cdot \text{DME}/\text{Zn-Cu}/\text{DME}$ ,  $40^\circ\text{C}$ , 19 h.

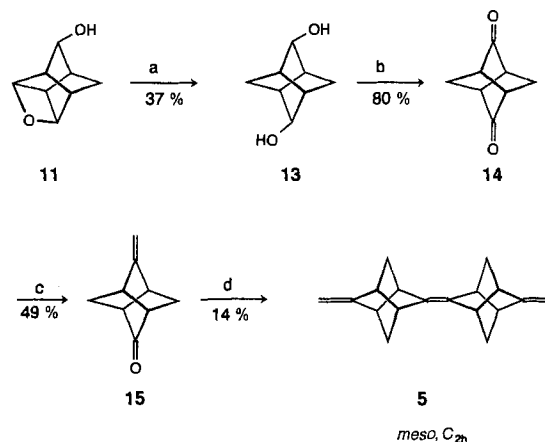
Das Edukt **8** für die Synthese von **5** und **6** ist bequem durch eine Diels-Alder-Reaktion von Acrolein mit 6,6-Dimethylfulven zugänglich<sup>[6]</sup>. Die Umsetzung von **8** zum Oxetan **10** kann durch Bestrahlen und anschließende Ozonolyse (Schema 2) erreicht werden. Die regioselektive Reduktion von **10** ergibt **11**, das mit Triisopropyl(TIPS)-Triflat in **12** überführt werden kann.



Schema 2. a)  $h\nu$  (285 nm)/ $\text{Et}_2\text{O}$ ; b)  $\text{O}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMS}$ ; c)  $\text{LiEt}_3\text{BH}/\text{THF}$ ; d) TIPS-Triflat/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Die Oxetanringe in **11** und **12** lassen sich, wie von Sauers et al.<sup>[7]</sup> beschrieben, durch Lithium in Ethylendiamin (EDA) öffnen, wobei die entsprechenden Alkohole **13** (Schema 3) bzw. **16** (Schema 4) entstehen. Ein Teilschritt der Synthese von **5** ist die Swern-Oxidation<sup>[8]</sup> von **13** zu **14**, der eine Wittig-Reaktion (**14** → **15**) folgt. Diese Route ist eine neue und effiziente Synthese der Verbindungen **14** und **15**<sup>[9]</sup>. Die McMurry-Kupplung von **15** liefert schließlich **5**. Das Distellene **6** (Schema 4) ist ebenfalls mit der Reaktionsfolge in Schema 3 zugänglich. Die Schlüsselschritte sind hier ebenso die Swern-Oxidation<sup>[8]</sup> von **16** zu **17** und **19** zu **6**.

Ein hervorstechendes Merkmal des Synthesewegs zu **5** und **6** ist die Entdeckung einer effizienten Synthese für die Alkohole **13** und **16** durch reduktives Öffnen der Oxetanringe von **11**



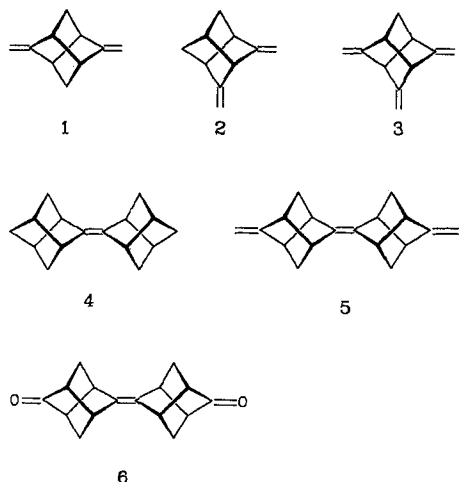
Schema 3. a)  $\text{Li}/\text{EDA}$ ; b)  $(\text{COCl})_2/\text{DMSO}/\text{NEt}_3$ ; c)  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_3]^+ \text{Br}^-/\text{NaNH}_2/\text{THF}$ ; d)  $\text{TiCl}_3 \cdot \text{DME}/\text{Zn-Cu}/\text{DME}$ .

## Synthese stabförmiger Distellene\*\*

Rolf Gleiter\* und Oliver Borzyk

Professor Franz Effenberger zum 65. Geburtstag gewidmet

Die Wechselwirkung nichtkonjugierter  $\pi$ -Elektronensysteme kann entweder durch einen Through-space- oder durch einen Through-bond-Wechselwirkungsmechanismus beschrieben werden<sup>[1]</sup>, wobei letzterer in Hinblick auf räumlich weitreichende Elektronentransfer-Prozesse von Interesse ist<sup>[2]</sup>. Bei unseren Untersuchungen an Exomethylen-Derivaten von Tricyclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]octan (Stellene) wie **1**–**3**<sup>[3]</sup> stellten wir fest, daß nicht nur ein vertwisteter sechsgliedriger Ring, sondern die gesamte Tricyclo[3.3.0.0<sup>3,7</sup>]octan(Stellan)-Einheit ein gutes Relais für Through-bond-Wechselwirkungen ist. Wir schlossen daraus, daß zwei oder mehr Stellaneinheiten sich nicht nur als gute Bausteine für stabförmige Moleküle eignen, sondern auch von Interesse für Elektronentransfer-Prozesse sein sollten, wenn diese Einheiten zwischen einer Acceptor- und einer Donorgruppe platziert werden können. In dieser Arbeit berichten wir über die Synthese der stabförmigen Moleküle **4**–**6** mit zwei Stellaneinheiten (Distellene).

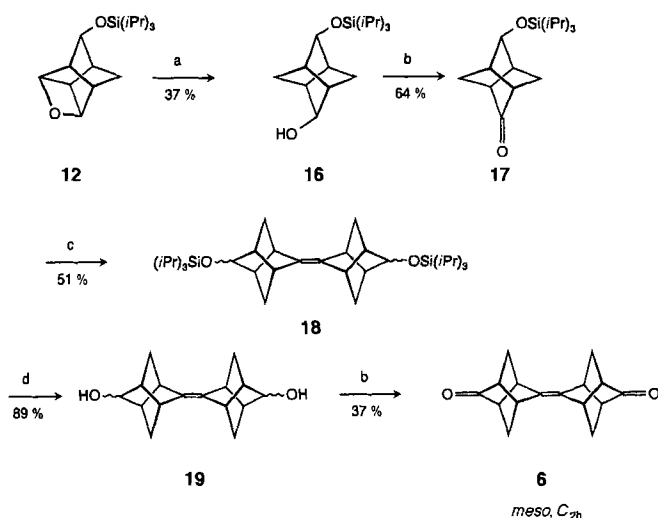


Verbindung **4** konnte durch Kupplung des bekannten Ketons **7**<sup>[4]</sup> mit dem von McMurry et al.<sup>[5]</sup> beschriebenen Titantrichlorid-Dimethoxyethan(DME)-Komplex synthetisiert werden (Schema 1).

[\*] Prof. Dr. R. Gleiter, Dr. O. Borzyk

Organisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg  
Telefax: Int. + 6221/564205

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch die Volkswagen-Stiftung, den Fonds der Chemischen Industrie und die BASF Aktiengesellschaft, Ludwigshafen, unterstützt.



Scheme 4. a) Li/EDA; b)  $(\text{COCl})_2/\text{DMSO}/\text{NEt}_3$ ; c)  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{DME}/\text{Zn}-\text{Cu}/\text{DME}$ ; d)  $n\text{Bu}_4\text{N}^+\text{F}^-/\text{THF}$ .

und 12. Mit dieser Reaktionssequenz erhielten wir die Schlüsselverbindungen 15 und 17 im Gramm-Maßstab (Schema 3 und 4). Eine bereits beschriebene Synthese kleiner Mengen an 14 und 15 erfordert mehrere zusätzliche Schritte<sup>[9]</sup>.

Drei Stereoisomere (*meso*,  $C_{2h}$ -symmetrisch; Racemat,  $D_2$ -symmetrisch) sind für die Verbindungen 4, 5 und 6 möglich. Bei 4 konnten die Isomere (Racemat 4' und *meso*-Form 4) an einer analytischen Cyclodextrinsäule getrennt werden; das Isomerenverhältnis 4':4 beträgt 5:1. Die Zuordnung der Signale der NMR-Spektren beruht auf den Ergebnissen der Bestimmung dieses Isomerenverhältnisses. Die spektroskopischen Daten von 4–6 sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Die Trennung der Isomere von 5 und 6 war bis jetzt noch nicht möglich.

Zur Ermittlung der Relais-Eigenschaften des Stellengerüsts wurden Photoelektronen(PE)-Spektren von 5, 6 und 14 aufgenommen. Bei Verbindung 14, in der die beiden Sauerstoffatome fünf Bindungen (5.6 Å) voneinander entfernt sind, findet man die ersten beiden Ionisierungsenergien  $I_v$  bei 8.86 und 9.90 eV. Diese beiden Banden lassen sich Ionisationen zuordnen, die von den zwei Linearkombinationen der beiden 2p-AOs an den Sauerstoffzentren und dem  $\sigma$ -Gerüst ( $6b_3(n^+)$  und  $6b_2(n^-)$ ; Abb. 1) gebildet werden. Man erkennt, daß in  $6b_3(n^+)$  die 2p- $\sigma$ -Wechselwirkung stärker ist als in  $6b_2(n^-)$ . Bei 5 beträgt die Aufspaltung zwischen den Ionisierungsenergien der terminalen

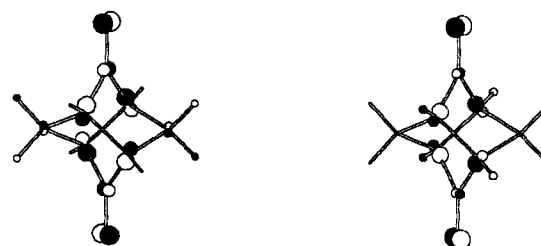


Abb. 1. Darstellung der beiden höchsten besetzten MOs von 14; links:  $6b_3(n^+)$ , rechts:  $6b_2(n^-)$ .

$\pi$ -Bindungen ( $\pi_0^+$ ,  $\pi_0^-$ ) 0.43 eV (Tabelle 1). In 6 ist der Energieunterschied zwischen den beiden ersten Banden ( $n^+$ ,  $n^-$ -Linearkombination) 0.28 eV (Tabelle 1). Ähnlich gute Relais-Eigenschaften hat das Bicyclo[1.1.1]pentangerüst<sup>[10]</sup>.

Eingegangen am 7. Dezember 1994 [Z 7528]

**Stichworte:** Distellene · Kohlenwasserstoffe · Through-bond-Wechselwirkungen

- [1] Übersicht: R. Gleiter, W. Schäfer, *Acc. Chem. Res.* **1990**, 23, 369.
- [2] Übersicht: M. N. Paddon-Row, K. D. Jordan in *Modern Models of Bonding and Delocalization* (Hrsg.: J. F. Liebman, A. J. Greenberg), VCH, Weinheim, **1988**, S. 115; *Photoinduced Electron Transfer* (Hrsg.: M. A. Fox, M. Chanon), Elsevier, Amsterdam, **1988**; *Photoinduced Electron Transfer, Vol. I–IV* (Top. Curr. Chem. **1991**).
- [3] B. Kissler, R. Gleiter, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 185; *ibid.* **1987**, 28, 6151; R. Gleiter, B. Kissler, C. Ganter, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 1252; R. Gleiter, C. Sigwart, B. Kissler, *ibid.* **1989**, 101, 1561 bzw. **1989**, 28, 1525.
- [4] R. R. Sauers, K. W. Kelly, B. R. Sickles, *J. Org. Chem.* **1972**, 37, 537.
- [5] J. E. McMurry, M. P. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4708; J. E. McMurry, T. Lectka, J. G. Rico, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 3748.
- [6] C. Sigwart, Dissertation, Universität Heidelberg, **1992**.
- [7] R. R. Sauers, W. Schinski, M. M. Mason, E. O'Hara, B. Byrne, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 642.
- [8] A. J. Mancuso, D. Swern, *Synthesis* **1981**, 165.
- [9] M. Nakazaki, K. Naemura, H. Harada, H. Narutaki, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 3470; Übersicht: K. Naemura in *Carbocyclic Cage Compounds* (Hrsg.: E. Osawa, O. Yonemitsu), VCH, Weinheim, **1992**, S. 61.
- [10] R. Gleiter, K.-H. Pfeifer, G. Szeimies, U. Bunz, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 413.

## Synthese optisch aktiver neungliedriger Lactame durch zwitterionische Aza-Claisen-Reaktion\*\*

Michel Diederich und Udo Nubbemeyer\*

Die Keten-Claisen-Reaktion wurde als intermolekulare Variante der [3.3]-sigmatropen Umlagerung erstmals 1978 von Beluś an Allylether- und Thioallylethersystemen beschrieben<sup>[1]</sup>. In den letzten Jahren konnte gezeigt werden, daß die besonders an Allylsulfiden unter milden Bedingungen ablaufende Umsetzung den zu erwartenden 1,3-Chiralitätstransfer von der C-S- auf eine C-C-Bindung liefert. Darüber hinaus findet eine ausgezeichnete 1,2-asymmetrische Induktion statt, wenn sich eine optisch aktive C-O-Funktionalität in  $\alpha$ -Position zur neu zu knüpfenden C-C-Bindung befindet<sup>[2]</sup>. Die Reaktion wurde auch zum Aufbau mittlerer Ringsysteme (sieben bis dreizehn Ringglieder) ver-

\*] Dr. U. Nubbemeyer, M. Diederich  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
Takustraße 3, D-14195 Berlin  
Telefax: Int. + 30/8385163

\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische und spektroskopische Daten von 4–6.

4': flashchromatographische Isolierung, farblose Nadeln, Schmp. 30 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 2.46–2.44 (4H, m), 2.26–2.25 (4H, m), 1.38–1.21 (8H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 130.80 (s), 45.87 (t), 44.54 (t), 38.22 (d), 35.81 (d)
4: flashchromatographische Isolierung, farblose Nadeln, Schmp. 30 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 2.51–2.50 (4H, m), 2.32–2.31 (4H, m), 1.38–1.21 (8H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 130.88 (s), 45.74 (t), 44.35 (t), 38.30 (d), 35.85 (d)
5: flashchromatographische Isolierung, farblose Kristalle, Schmp. 111 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 4.34 (4H, s), 2.59–2.57 (4H, m), 2.48–2.47 (4H, m), 1.47–1.33 (8H, m); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 163.86 (s), 131.50 (s), 91.88 (t), 44.49 (t), 41.95 (d), 38.79 (d); PE: $I_{v,1}$ = 7.73 eV ( $\pi_1$ ), $I_{v,2}$ = 8.87 eV ( $\pi_0^-$ ), $I_{v,3}$ = 9.30 eV ( $\pi_0^+$ )
6: flashchromatographische Isolierung, farblose Kristalle, Schmp. 177 °C; $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 2.86 (4H, d, $J$ = 1.3 Hz), 2.28 (4H, dd, $J_1$ = 5.4, $J_2$ = 2.6 Hz), 1.74 (4H, dd, $J_1$ = 11.1, $J_2$ = 1.5 Hz), 1.53 (4H, dd, $J_1$ = 11.1, $J_2$ = 2.5 Hz); $^{13}\text{C-NMR}$ (75.47 MHz, $\text{CDCl}_3$ ): $\delta$ = 212.08 (s), 131.64 (s), 43.08 (d), 38.64 (t), 37.72 (d); IR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\tilde{\nu}[\text{cm}^{-1}]$ = 1751 (vs, br.); PE: $I_{v,1}$ = 8.63 eV ( $n^+$ ), $I_{v,2}$ = 8.91 eV ( $n^-$ ), $I_{v,3}$ = 9.02 eV ( $\pi_1$ )