

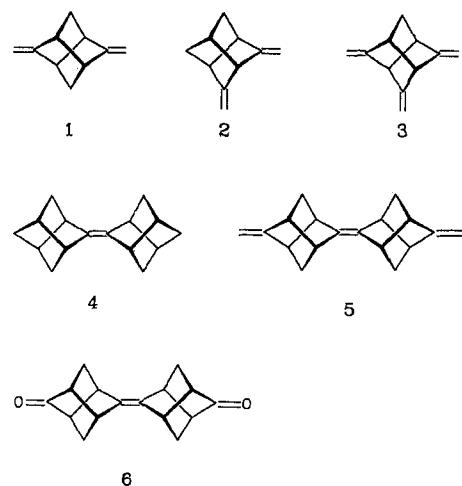
- [13] Aufgrund der logarithmischen Beziehung zwischen  $k$  und  $\Delta G^*$  ist der größte Fehlerbeitrag bei der Bestimmung von  $\Delta G^*$  der Temperaturfehler. Bei einer großzügigen Fehlerabschätzung kommt man zu einem Fehler von 0.3 kcal mol<sup>-1</sup>.
- [14] Andere Ursachen für die Varianz 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.

## Synthese stabförmiger Distellene\*\*

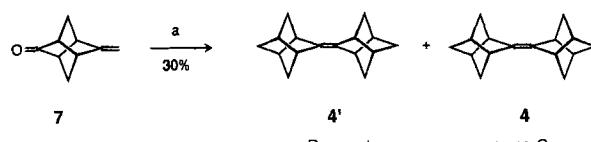
Rolf Gleiter\* und Oliver Borzyk

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>[11]</sup>, wobei letzterer in Hinblick auf räumlich weitreichende Elektronentransfer-Prozesse von Interesse ist<sup>[21]</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).

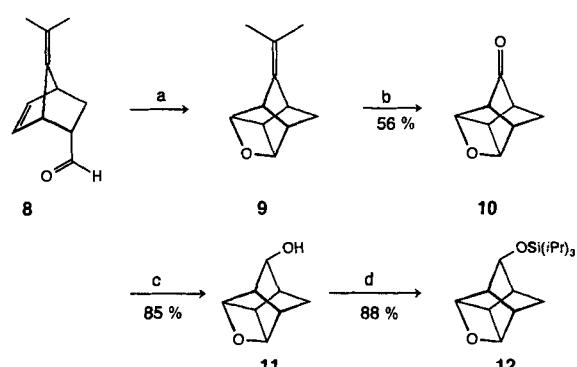


Verbindung **4** konnte durch Kupplung des bekannten Ketons **7**<sup>[4]</sup> mit dem von McMurry et al.<sup>[5]</sup> beschriebenen Titantrichlorid-Dimethoxyethan(DME)-Komplex synthetisiert werden (Schema 1).



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

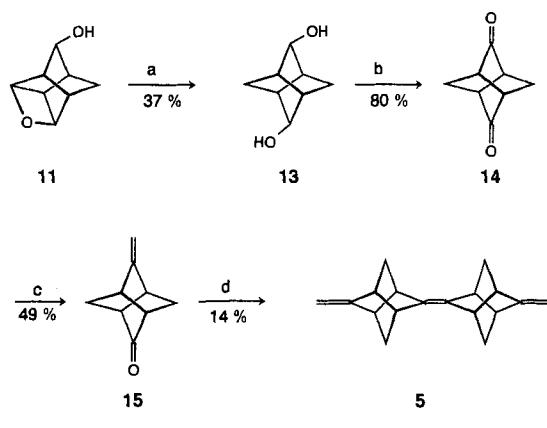
Das Edukt **8** für die Synthese von **5** und **6** ist bequem durch eine Diels-Alder-Reaktion von Acrolein mit 6,6-Dimethylfulven zugänglich<sup>[6]</sup>. Die Umsetzung von **8** zum Oxetan **10** kann durch Bestrahlung und anschließende Ozonolyse (Schema 2) erreicht werden. Die regioselektive Reduktion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



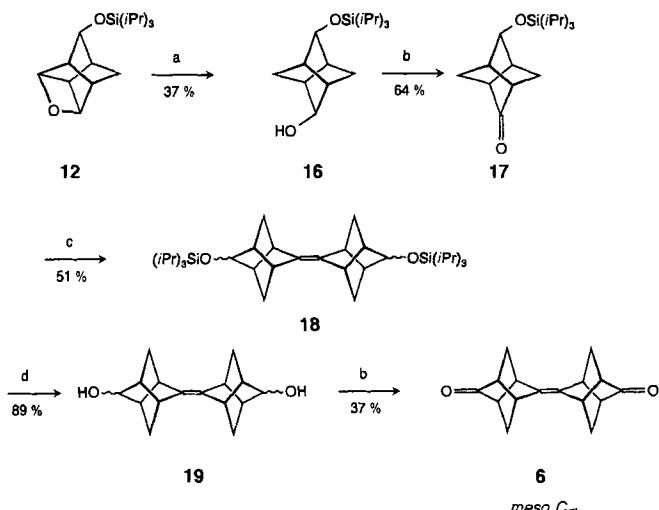
Schema 2. a)  $h\nu$  (285 nm)/ $\text{Et}_2\text{O}$ ; b)  $\text{O}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMS}$ ; c)  $\text{LiEt}_3\text{BH}/\text{THF}$ ; d) TIPS-Triflat/ $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

Die Oxetanringe in **11** und **12** lassen sich, wie von Sauers et al.<sup>[7]</sup> beschrieben, durch Lithium in Ethyldiamin (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)  $\text{Li/EDA}$ ; b)  $(\text{COCl})_2/\text{DMSO}/\text{NEt}_3$ ; c)  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_3]^+\text{Br}^-/\text{NaNH}_2/\text{THF}$ ; d)  $\text{TiCl}_3 \cdot \text{DME/Zn-Cu/DME}$ .



Schema 4. a) Li/EDA; b)  $(COCl)_2$ /DMSO/NEt<sub>3</sub>; c)  $TiCl_3 \cdot DME/Zn-Cu/DME$ ; d)  $nBu_4N^+F^-$ /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 Stellangerüsts 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  $I_{\nu}$  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

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

<b>4'</b> :	flashchromatographische Isolierung, farblose Nadeln, Schmp. 30 °C; $^1H$ -NMR (300 MHz, $CDCl_3$ ): $\delta$ = 2.46–2.44 (4H, m), 2.26–2.25 (4H, m), 1.38–1.21 (8H, m); $^{13}C$ -NMR (75.47 MHz, $CDCl_3$ ): $\delta$ = 130.80 (s), 45.87 (t), 44.54 (t), 38.22 (d), 35.81 (d)
<b>4</b> :	flashchromatographische Isolierung, farblose Nadeln, Schmp. 30 °C; $^1H$ -NMR (300 MHz, $CDCl_3$ ): $\delta$ = 2.51–2.50 (4H, m), 2.32–2.31 (4H, m), 1.38–1.21 (8H, m); $^{13}C$ -NMR (75.47 MHz, $CDCl_3$ ): $\delta$ = 130.88 (s), 45.74 (t), 44.35 (t), 38.30 (d), 35.85 (d)
<b>5</b> :	flashchromatographische Isolierung, farblose Kristalle, Schmp. 111 °C; $^1H$ -NMR (300 MHz, $CDCl_3$ ): $\delta$ = 4.34 (4H, s), 2.59–2.57 (4H, m), 2.48–2.47 (4H, m), 1.47–1.33 (8H, m); $^{13}C$ -NMR (75.47 MHz, $CDCl_3$ ): $\delta$ = 163.86 (s), 131.50 (s), 91.88 (t), 44.49 (t), 41.95 (d), 38.79 (d); PE: $I_{\nu,1}$ = 7.73 eV ( $\pi_i$ ), $I_{\nu,2}$ = 8.87 eV ( $\pi_o^-$ ), $I_{\nu,3}$ = 9.30 eV ( $\pi_o^+$ )
<b>6</b> :	flashchromatographische Isolierung, farblose Kristalle, Schmp. 177 °C; $^1H$ -NMR (300 MHz, $CDCl_3$ ): $\delta$ = 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); $^{13}C$ -NMR (75.47 MHz, $CDCl_3$ ): $\delta$ = 212.08 (s), 131.64 (s), 43.08 (d), 38.64 (t), 37.72 (d); IR ( $CDCl_3$ ): $\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] = 1751 (vs, br.); PE: $I_{\nu,1}$ = 8.63 eV ( $n^+$ ), $I_{\nu,2}$ = 8.91 eV ( $n^-$ ), $I_{\nu,3}$ = 9.02 eV ( $\pi_i$ )

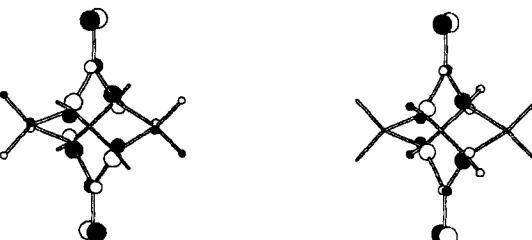


Abb. 1. Darstellung der beiden höchsten besetzten MOs von **14**; links:  $6b_3(n^+)$ , rechts:  $6b_2(n^-)$ .

$\pi$ -Bindungen ( $\pi_o^+$ ,  $\pi_o^-$ ) 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>.

Ein 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. Lieberman, 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 Beluš an Allylether- und Thioallylethersystemen beschrieben<sup>[11]</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>[22]</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.