

beide (+)-Isomere der BODOLe die entsprechenden Alkohole mit *R*-Konfiguration (Einträge 1, 2, 7 und 8). Der höchste Enantiomerenüberschuß wurde bei der Reduktion von Acetophenon in Anwesenheit von **3b** (Eintrag 2) erzielt, doch sind die relativ guten Enantiomerenüberschüsse (75–83%), die mit linearen Methylketonen unter Verwendung von Katalysator **3b** erreicht werden konnten, vielleicht noch bemerkenswerter (Einträge 8, 10 und 12). Diese Werte gehören für Ketone solcher Art zu den höchsten, die bis jetzt erreicht wurden. Zum Vergleich konnte bei Verwendung von Titan-TADDOLaten zur Reduktion von 2-Octanon nur 34% *ee* erhalten werden.<sup>[11]</sup> Propiophenon ergab einen niedrigen Enantiomerenüberschuß unter Einsatz von Katalysator **3a**, erreichte jedoch wesentlich höhere Werte mit **3b**, obwohl die chemischen Ausbeuten in beiden Fällen nur mäßig waren (Einträge 3 und 4). Auch bei den Reduktionen von Octan-3-on (Einträge 5 und 6) sind die Enantiomerenüberschüsse gering, doch die Steigerung von 23% auf 40% *ee* beim Übergang von **3a** zu **3b** deutet darauf hin, daß der Ligand dem jeweiligen Problem angepaßt werden könnte, um brauchbare *ee*-Werte zu erzielen. Die chemischen Ausbeuten unter Verwendung von **3b** sind mit 81% ermutigend. Obwohl die Reduktion von 2-Methylcyclohexanon (Einträge 13 und 14) nicht besonders diastereoselektiv verläuft, war der Überschuß an *cis*-Isomer (das Racemat wurde nach Literaturvorschrift hergestellt<sup>[15]</sup>) relativ hoch (74%), wenn **3b** als Katalysator verwendet wurde (Eintrag 14). Katalysator **3a** induzierte in allen untersuchten Fällen niedrigere Enantiomerenüberschüsse als **3b**. In Abwesenheit von Lewis-Säuren wurden bei den niedrig gewählten Temperaturen die Ketone nicht reduziert.

Die Strukturen von **3a** und **3b** konnten noch nicht bestimmt werden; die in Schema 1 gezeigten Formeln sollen nur die ungefähre Stöchiometrie wiedergeben. Es ist schwierig, die genaue Natur der katalytisch aktiven Spezies aufzuklären, was auch für andere ähnliche Systeme zutrifft.<sup>[10, 16–18]</sup> **2a** und **2b** müssen als zweizähnige Liganden mit Titan, im Gegensatz zu den siebengliedrige Ringe bildenden Titan-TADDOLaten, sechsgliedrige Ringe bilden, und **3a** und **3b** sind *C*<sub>1</sub>-symmetrisch, während die von Lindsley und DiMare<sup>[10]</sup> und von Giffels et al.<sup>[11]</sup> verwendeten TADDOLate *C*<sub>2</sub>-symmetrisch sind.

### Experimentelles

**2a:** Eine Lösung von Keton **1** [14] (1.00 g, 3.94 mmol) in THF (2.5 mL) wurde zu einer Mischung aus Phenyllithium (10.1 mmol) und  $\text{CeCl}_3$  (13.1 mmol) [13] in THF (30 mL) bei  $-78^\circ\text{C}$  getropft. Man ließ das Reaktionsgemisch ca. 12 h auf Raumtemperatur erwärmen und hydrolysierte bei  $0^\circ\text{C}$  mit gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung. Nach Standardaufarbeitung, einschließlich einer Filtration über eine kurze Silicagel-Säule wurde das rohe, halb geschützte Diol bei  $0^\circ\text{C}$  mit Tetrabutylammoniumfluorid (1 M in THF, 6 mL, 6 mmol) in THF (65 mL) entschützt. Nach Säulenchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ; Heptan/Ethylacetat 2:1,  $R_f = 0.19$ ) konnte kristallines **2a** (817 mg, 95%) erhalten werden. Schmp. 84–87°C;  $[\alpha]_D^{25} = +71$  (*c* = 2.2 in  $\text{CHCl}_3$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3100$ –3500, 2940, 2860, 1490, 1450, 1060  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.55$  (m, 2 H), 7.37 (m, 2 H), 7.28 (m, 1 H), 3.98 (m, 1 H), 3.90 (d, *J* = 8.7 Hz, 1 H), 3.32 (s, 1 H), 2.45 (dm, *J* = 14.3 Hz, 1 H), 2.22 (m, 1 H), 2.06 (m, 1 H), 2.00 (m, 1 H), 1.95 (dm, *J* = 14.3 Hz, 1 H), 1.68 (dm, *J* = 13.6 Hz, 1 H), 1.23–1.38 (m, 4 H); Elementaranalyse ( $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$ ): ber. C 77.03, H 8.31; gef. C 77.3, H 8.3.

**2b:** Die Synthese war analog zu der von **2a**, jedoch unter Verwendung von 2-Anisyllithium [19] an Stelle von Phenyllithium. Ausbeute 90%; Schmp. 74–78°C;  $[\alpha]_D^{25} = +46$  (*c* = 0.68 in  $\text{CHCl}_3$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu} = 3555$ , 3500, 3070, 2935, 1595, 1580, 760  $\text{cm}^{-1}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 7.27$  (m, 2 H), 6.97 (m, 2 H), 4.59 (s, 1 H), 4.36 (d, *J* = 9.8 Hz, 1 H), 3.92 (s, 3 H), 3.92 (m, 1 H), 2.45 (m, 1 H), 2.17–2.26 (m, 3 H), 1.93 (m, 1 H), 1.72 (dm, *J* = 13.5 Hz, 1 H), 1.28–1.49 (m, 4 H); HR-MS ( $\text{C}_{15}\text{H}_{20}\text{O}_3$ ): ber. 248.1412; gef. 248.1414.

Allgemeine Arbeitsvorschrift für die Reduktion der Ketone:

$\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$  (0.18 mL, 0.064 M in  $i\text{BuOMe}$ , 0.012 mmol) wurde bei  $0^\circ\text{C}$  zu einer Mischung aus Diol (0.014 mmol) und pulverisiertem Molekularsieb (500 mg, 4 Å) in  $i\text{BuOMe}$  (2.6 mL) gegeben. Die sich bildende Suspension wurde ca. 12 h bei Raumtemperatur aufbewahrt. Anschließend wurden das Keton (0.115 mmol) und Hexan (0.29 mL) zugegeben. Nach 30 min bei Raumtemperatur wurde diese Mischung auf  $-50^\circ\text{C}$  ( $-40^\circ\text{C}$  im Fall von Propiophenon) gekühlt, und Catecholboran

(0.23 mL, 1 M in THF, 0.23 mmol) addiert. Der Verlauf der Reaktion wurde gaschromatographisch verfolgt (Supelco SPB-5). Nach vollständigem Umsatz des Eduktes wurde mit 1 M HCl (2 mL) versetzt. Die wäßrige Phase wurde mit Ethylacetat extrahiert, die vereinigten organischen Phasen mit 1 M NaOH gewaschen und getrocknet. Die so erhaltenen Produkte wurden an normalen Phasen (Supelco SPB-5) und an chiralen Phasen (ALPHA-DEX 120) gaschromatographisch analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Eingegangen am 14. August,  
veränderte Fassung am 7. Oktober 1996 [Z 9455]

**Stichworte:** Asymmetrische Katalyse · Bor · Ketone · Reduktionen · Titan

- [1] V. K. Singh, *Synthesis* **1992**, 605–617.
- [2] S. Wallbaum, J. Martens, *Tetrahedron Asymmetry* **1992**, 3, 1475–1503.
- [3] S. Itsuno, K. Ito, A. Hirao, S. Nakahama, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 555–557.
- [4] E. J. Corey, R. K. Bakshi, S. Shibata, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 5551–5553.
- [5] G. J. Quallich, T. M. Woodall, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 4145–4148.
- [6] M. Masui, T. Shioiri, *Synlett* **1996**, 49–50.
- [7] J. Yaozhong, Q. Yong, M. Aiqiao, H. Zhitang, *Tetrahedron Asymmetry* **1994**, 5, 1211–1214.
- [8] Y.-W. Zhang, Z.-X. Shen, C.-L. Liu, W.-Y. Chen, *Synth. Commun.* **1995**, 25, 3407–3411.
- [9] B. Di Simone, D. Savoia, E. Tagliavini, A. Umani-Ronchi, *Tetrahedron Asymmetry* **1995**, 6, 301–306.
- [10] C. W. Lindsley, M. DiMare, *Tetrahedron Lett.* **1994**, 35, 5141–5144.
- [11] G. Giffels, C. Dreisbach, U. Kragl, M. Weigerding, H. Waldmann, C. Wandrey, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2165–2166; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2005–2006.
- [12] T. Imamoto, Y. Sugiura, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 285, C21–C23.
- [13] T. Imamoto, Y. Sugiura, N. Takiyama, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4233–4236.
- [14] F. Almqvist, N. Ekman, T. Frejd, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 3794–3798.
- [15] S. Krishnamurthy, H. C. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 3383–3384.
- [16] M. G. Finn, K. B. Sharpless in *Asymmetric Synthesis*, Vol. 5 (Hrsg.: J. D. Morrison), Academic Press, Orlando, **1985**, S. 247–308.
- [17] K. Mikami, M. Shimizu, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 1021–1050.
- [18] D. Seebach, D. A. Plattner, A. K. Beck, Y. M. Wang, D. Hunziker, W. Petter, *Helv. Chim. Acta* **1992**, 75, 2171–2209.
- [19] R. A. Finnegan, J. W. Altschuld, *J. Organomet. Chem.* **1967**, 9, 193–204.

### Das Trimesitylsilylium-Ion\*\*

Joseph B. Lambert\* und Yan Zhao

Bis heute ist nichts über dreifach koordinierte  $\text{R}_3\text{Si}^+$ -Ionen bekannt.<sup>[1]</sup> Die weithin anerkannten Kriterien für Silylkationencharakter sind dementsprechende  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen und aus kristallographischen Untersuchungen erhaltene Strukturparameter, die auf die dreifache Koordination und die Planarität hinweisen. Die solchen Spezies am nächsten kommenden Verbindungen mit Alkylgruppen sind die von uns beschriebenen mit Tetrakis(pentafluorophenyl)borat (TPFPB) als Gegenion<sup>[2]</sup> sowie die von Reed et al. untersuchten mit unterschiedlichen Carboran-Anionen<sup>[3]</sup>. Diese Verbindungen weisen chemische Verschiebungen im Bereich  $\delta^{(29)\text{Si}} = 90$ –115 sowie C-Si-C-Winkel zwischen 114 und 117° auf.<sup>[2, 3]</sup> Man erwartet für eine (planare) dreifache Koordination einen Winkel von 120°, und nach Rechnungen für Moleküle in der Gasphase sollte die

[\*] Prof. J. B. Lambert, Dr. Y. Zhao  
Department of Chemistry, Northwestern University  
Evanston IL 60208-3113 (USA)  
Telefax: Int. + 847/491-7713

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE-9440086) gefördert.

chemische Verschiebung für diese Alkylsubstituenten zwischen  $\delta = 350$  und 380 liegen.<sup>[3]</sup> Reed et al. haben darauf hingewiesen, daß eine über den van-der-Waals-Radius von Silicium hinausgehende, nichtspezifische Solvatisierung zu niedrigeren als den maximal erreichbaren chemischen Verschiebungen führen kann. Demnach haben die bis heute erhaltenen und untersuchten Silylkationen-ähnlichsten Spezies 36–52% Silylkationencharakter.<sup>[3]</sup>

Wegen der hohen Elektrophilie dreifach koordinierter Siliciumzentren erweitern solche Verbindungen ihre Koordinationssphäre außerordentlich schnell. Nach Rechnungen von Schleyer und Mitarbeitern<sup>[4]</sup> koordinieren sogar Edelgase wie Argon sowie die C-H-Bindungen von Alkanen dreifach gebundene Siliciumzentren. Um die Koordination durch externe Nucleophile wie Lösungsmittel und Anionen zu unterdrücken, muß das Siliciumzentrum durch geeignete Substituenten sterisch abgeschirmt werden. Nach Frenking<sup>[5]</sup> sollte das Bis(pyrrolidino)(2,5-di-*tert*-butylpyrrolidino)silylium-Ion den erforderlichen sterischen Schutz aufweisen. Wir haben das Trimesitylsilylium-Ion (Mesityl = 2,4,6-Trimethylphenyl = Mes) aus ähnlichen Gründen gewählt. Unseren Kraftfeldrechnungen zufolge schirmen die *ortho*-Methylgruppen das Siliciumzentrum sehr effektiv vor großen Nucleophilen ab. Um herauszufinden, ob die *ortho*-Methylgruppen mit dem Siliciumzentrum wechselwirken können, haben wir RHF/6-31G(d)-Rechnungen am (2,6-Dimethylphenyl)dihydrosilylium-Ion durchgeführt. Diese ergaben, daß die C-H-Bindungslängen und andere Strukturparameter nicht gestört werden, was auf geringe Wechselwirkungen hinweist. Die C-H-Bindungen sind offensichtlich weit genug vom Siliciumzentrum entfernt.

Das Trimesitylsilylium-Ion scheint diesbezüglich besonders geeignet zu sein, denn die *ortho*-Methylgruppen schirmen das Siliciumzentrum vor Angriffen großer Nucleophile ab, können aber aus geometrischen Gründen nicht mit dem Siliciumzentrum wechselwirken. Tatsächlich war die Mesitylgruppe bereits bei der Synthese der ersten monomeren Verbindung mit dreifach koordiniertem Aluminiumzentrum, Trimesitylaluminium, mit Erfolg eingesetzt worden.<sup>[6]</sup> Nach welcher Methode stellt man aber das entsprechende Silylium-Ion in kondensierter Phase her? Bis heute am erfolgreichsten ist die Entfernung eines Hydrids aus einem geeigneten Silan  $R_3SiH$  durch Reaktion mit dem Triphenylmethyl(Triptyl)-Kation.<sup>[2, 3]</sup> Vor mehr als einem Jahrzehnt versuchten wir, diese Reaktion mit Trimesitylsilan durchzuführen, was allerdings auch nach langem Erhitzen nicht gelang. Offenbar verhindern die *ortho*-Methylgruppen die Annäherung des Triptyl-Ions, so daß die Si-H-Bindung nicht angegriffen wird. Wir berichten hier über die Herstellung des Trimesitylsilylium-Ions durch Verwendung einer anderen Abgangsgruppe und die NMR-spektroskopische Charakterisierung des Kations.

Die Strategie sieht die Synthese einer Verbindung mit vierfach koordiniertem Siliciumzentrum vor, an das drei Mesitylreste und eine vierte Gruppe, die außerhalb des Einflußbereichs der *ortho*-Methylgruppen ein reaktives Zentrum aufweist, gebunden sind. Diese vierte Gruppe soll mit einem geeigneten Reagens reagieren, so daß sie abgespalten wird und ein Silylium-Ion gebildet wird. Die Allylgruppe erfüllt diese Anforderungen, und wir stellten aus Chlortrimesitylsilan und Allyllithium Allyltri-

mesitylsilan her. Einer Kristallstrukturanalyse dieser Verbindung (Abb. 1) zufolge reicht die Doppelbindung über die *ortho*-Methylgruppen hinaus und sollte daher für Elektrophile gut zugänglich sein.

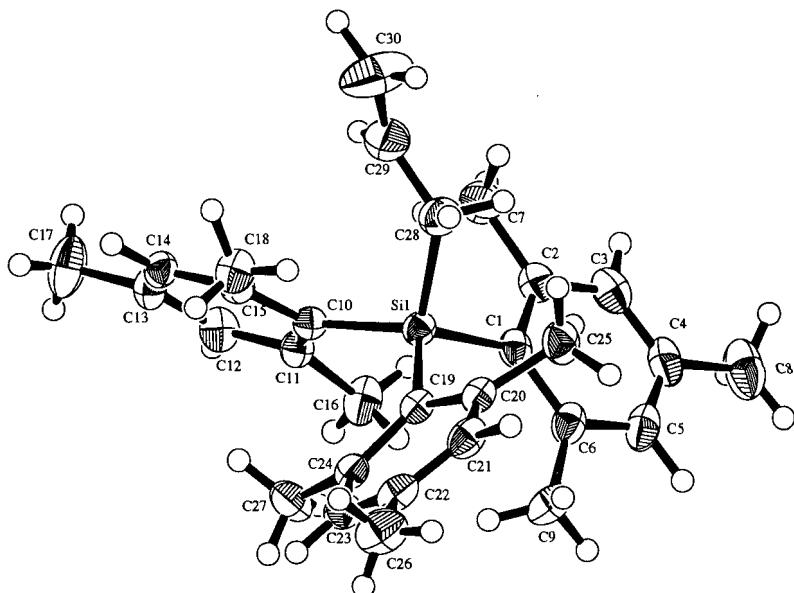
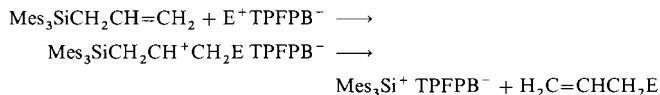


Abb. 1. Struktur von Allyltrimesitylsilan im Kristall.

Eine C-Si-Bindung wird durch Hyperkonjugation mit einer positiven Ladung am  $\beta$ -C-Atom geschwächt. Uhlig<sup>[7]</sup> stellte fest, daß die Allylgruppe beim Umsetzen von Allylsilanen mit Trifluormethansulfonsäure in Form des entsprechenden Alkens entfernt wird. Das Proton greift die Doppelbindung an, so daß eine positive Ladung am zum Siliciumzentrum  $\beta$ -ständigen C-Atom resultiert. Das Trifluormethansulfonat(Triflat)-Ion (oder ein anderes Nucleophil) reagiert dann mit dem Siliciumzentrum, wobei Silyl triflat und das Alken entstehen. Shade und Mayr<sup>[8]</sup> beschrieben, daß Trityltetrachlororoborat mit Allyltrimesylsilan unter Spaltung der C-Si-Bindung zu Allyltriphenylmethan und Chlortrimesylsilan reagiert.

Im vorliegenden Fall sollten die sterisch anspruchsvollen Mesitylgruppen das Siliciumzentrum vor einer intermolekularen Reaktion mit einem großen Nucleophil schützen, so daß der Verlust der Allylgruppe zum Silylium-Ion und zum Alken führen müßte (Schema 1). Die Triebkraft der Reaktion sollte dabei von der Verminderung sterischer Spannung beim Übergang von der vierfachen zur dreifachen Koordination am Siliciumzentrum herrühren. Diese sterischen Wechselwirkungen würden



Schema 1.

auch die Reaktion des Silylium-Ions mit dem Lösungsmittel, dem das kationische Elektrophil  $\text{E}^+$  begleitenden Anion oder dem entstandenen Alken verhindern.

Das erste Elektrophil, das wir mit Allyltrimesylsilan umsetzen, war Trityl<sup>+</sup> in Form seines TPFPB-Salzes. Nach drei Tagen bei 60 °C war im <sup>29</sup>Si-NMR-Spektrum ein schwaches Signal bei  $\delta = 225.5$  zu erkennen. Mit dem viel elektrophileren Triethyl-

silylium-Ion (das durch das Lösungsmittel Benzol koordiniert wird<sup>[2]</sup>) wurden ein starkes Signal bei  $\delta = 225.5$  und mehrere weitere Signale bei  $\delta \approx 50$  erhalten. Diese liegen in dem Bereich, in dem auch Signale eines Additionsproduktes aus dem Triethylsilylium-Ion und dem entstandenen Alken erwartet werden.<sup>[9]</sup> Als drittes Elektrophil wählten wir das Diphenyl[(triethylsilyl)methyl]methylium-Ion,  $\text{Et}_3\text{SiCH}_2\text{C}^+\text{Ph}_2$ , ein neues  $\beta$ -Silylcarbokation, dessen Synthese kürzlich gelang.<sup>[9]</sup> Tatsächlich wies das  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum des Produktes der Reaktion dieses Elektrophils mit Allyltrimesylsilan nur ein Signal bei  $\delta = 225.5$  auf, und die  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren zeigten nur die erwarteten Signale. Die Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt; das erhaltene Trimesitylsilylium-Ion ist mehrere Wochen stabil.

Um herauszufinden, ob Lösungsmittelmoleküle das Trimesitylsilylium-Ion koordinieren, untersuchten wir die Lage des  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signals in Gemischen aus Arenen. Die chemischen Verschiebungen des Triethylsilylium-Ions hängt unseren Untersuchungen zufolge vom Lösungsmittel ab:  $\delta = 92.3$  in  $\text{C}_6\text{D}_6$  und 81.8 in  $\text{C}_6\text{D}_5\text{CD}_3$ .<sup>[2]</sup> Im Unterschied hierzu betragen die Verschiebungen des Trimesitylsilylium-Ions in  $\text{C}_6\text{D}_6$ , in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$  (1/3) und in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{p-(D}_3\text{C)}_2\text{C}_6\text{D}_4$  (1/1)  $\delta = 225.5$ , 225.7 bzw. 225.6. Die aromatischen Lösungsmittel sind also nicht in der Lage, in die Koordinationssphäre des Kations einzudringen, wahrscheinlich wegen sterischer Hinderung. Stärkere und kleinere Nucleophile können dies aber, wie anhand der  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signallagen in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{CH}_3\text{CN}$  (1/3) und in  $\text{C}_6\text{D}_6/\text{Et}_3\text{N}$  (1/1) deutlich wird:  $\delta = 37.0$  bzw. 47.1. Diese kleinen Stickstoffnucleophile können an den *ortho*-Methylgruppen vorbei an das Siliciumzentrum gelangen. Möglicherweise finden aber auch Elektronenübertragungen statt.

Um sicherzustellen, daß die einzelnen Gruppen des Trimesitylsilylium-Ions intakt waren, setzten wir es mit Tributylzinnhydrid um. Die schwächere Sn-H-Bindung sollte zugunsten der stärkeren Si-H-Bindung gespalten werden. Das ausschließlich entstandene Produkt war tatsächlich Trimesitylsilan.

Die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Signallagen von Triarylsilylium-Ionen konnten bislang nicht berechnet werden. Olah und Field<sup>[10]</sup> schätzten die chemische Verschiebung von  $\text{Ph}_3\text{Si}^+$  durch Vergleich von Kohlenstoff- und Siliciumverbindungen mit gleicher Struktur und Korrelation der  $^{13}\text{C}$ - bzw.  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Verschiebungen auf  $\delta = 100$ –150. Die chemische Verschiebung für  $\text{Me}_3\text{Si}^+$  wurde nach dieser Methode allerdings um  $\Delta\delta \approx 100$  unterschätzt. Nimmt man eine ähnliche Unterschätzung für Triarylsilylium-Ionen an, so sollte sich für das Trimesitylsilylium-Ion eine chemische Verschiebung in der Nähe des gemessenen Wertes von  $\delta = 225.5$  ergeben.<sup>[11]</sup>

Zwar können wir eine merkliche Koordination durch Solvensmoleküle ausschließen, doch könnte es sein, daß das  $\text{TPFPB}^-$ -Ion geringfügig mit dem Siliciumzentrum wechselwirkt. Der gemessenen chemischen Verschiebung zufolge liegt aber ein nahezu freies, dreifach koordiniertes Silylium-Ion vor.

Eingegangen am 5. September 1996 [Z9529]

## Stichworte: Kationen · Silicium · Sterische Hinderung

- [5] U. Pidun, M. Stahl, G. Frenking, *Chem. Eur. J.* **1996**, 2, 869–876.
- [6] J. J. Jerius, J. M. Hahn, A. F. M. Rahman, O. Mois, W. H. Ilsley, J. P. Oliver, *Organometallics* **1986**, 5, 1812–1814.
- [7] W. Uhlig in *Organosilicon Chemistry* (Hrsg.: N. Auner, J. Weis), VCH, Weinheim, **1994**, S. 21–26.
- [8] L. Shade, H. Mayr, *Makromol. Chem. Rapid Commun.* **1988**, 9, 477–482.
- [9] J. B. Lambert, Y. Zhao, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7867–7868.
- [10] G. A. Olah, L. Field, *Organometallics* **1992**, 1, 1485–1487.
- [11] T. Müller (Humboldt Universität, Berlin) erhielt durch GIAO-Rechnungen an einem vollständig optimierten  $\text{Ph}_3\text{Si}^+$ -Ion mit einem Phenyl-Twist-Winkel von  $28^\circ$   $\delta^{(29)\text{Si}} = 208.9$  (B3LYP/6-311 + G\*\*//B3LYP/6-31G\*). Durch die Anwesenheit der *ortho*-Methylgruppen sollte dieser Winkel vergrößert und die chemischen Verschiebung erhöht werden.

## Erste Untersuchungen zur Biosynthese von Ameisenspurpheromonen\*\*

Hans Jürgen Bestmann,\* Elke Übler und  
Bert Hölldobler

Ameisen, von denen ca. 9500 Arten bekannt sind, gehören zu den wichtigsten Tieren in nahezu allen terrestrischen Ökosystemen. Sie verdanken ihren ökologischen Erfolg der arbeitsteiligen Organisation ihrer Kolonien. Diese Arbeitsteilung der Tausenden von Individuen eines Ameisenstaates kann nur mit Hilfe eines Kommunikationssystems funktionieren, das im Ameisenstaat überwiegend auf chemischen Signalen beruht. Findet eine Ameise z. B. einen Futterplatz, dann markiert sie den Weg von dort zum Nest mit einem Spurpheromon. Nestgenossinnen werden stimuliert, dieser Spur zu folgen, was zur Bildung der bekannten Ameisenstraßen führt. Bisher wurde die Struktur dieser Spurpheromone nur bei ca. 20–25 Ameisenarten aufgeklärt.<sup>[1, 2]</sup> Über die Biosynthese von Spurpheromonen bei Insekten im allgemeinen sowie bei Ameisen im besonderen gibt es noch keine experimentellen Untersuchungen.<sup>[3]</sup>

In der Ameisenunterfamilie Formicinae konnten wir bei Spezies der Gattungen *Formica*, *Lasius* und *Camponotus* in den Rektalblasen Substanzen zweier Klassen, 3,4-Dihydroisocumarine und 3,5-Dimethyl-6-alkyltetrahydro-2H-pyran-2-one ( $\delta$ -Lactone), als Spurpheromone identifizieren.<sup>[4]</sup> Darüber hinaus wurden weitere Verbindungen dieser Substanzklassen nachgewiesen, mit denen kein Spurfolgeverhalten ausgelöst werden konnte. Tabelle 1 gibt einen Überblick über die untersuchten Spezies. Wir haben untersucht, ob der Biosynthese der 3,4-Dihydroisocumarine und der  $\delta$ -Lactone verwandte Aufbauwege zugrunde liegen.

Bei sehr vielen Spezies wurde 3,4-Dihydro-8-hydroxy-3-methylisocumarin (Mellein) **1** nachgewiesen, das in der Natur weit

[\*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dr. E. Übler  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen  
Telefax: Int. + 9131/85-6864

Prof. Dr. B. Hölldobler  
Theodor-Boveri-Institut  
Lehrstuhl für Verhaltensphysiologie und Soziobiologie der Universität  
D-97074 Würzburg

[\*\*] Pheromone, 107. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert. Wir danken Herrn Dr. Kunesch für Anregungen. – 106. Mitteilung: E. Janssen, H. J. Bestmann, B. Hölldobler, F. Kern, K. Tsuji, *J. Chem. Ecol.*, im Druck.