

Verschiebung auf, die denen des Propan/ZSM-22-Spektrums ähnelt. Dies legt nahe, daß bei niedrigen Beladungen Propan in den 8- und bei hohen Beladungen auch in den 10-Ring-Kanälen adsorbiert wird. Die Computersimulationen des Adsorptionsverhaltens von *n*-Alkanen in FER führen zu denselben Ergebnissen. Auch stimmen sie mit den von den unterschiedlichen *n*-Alkanen besetzten Porenvolumina überein (Tabelle 1). Tabelle 1 kann entnommen werden, daß längere Moleküle wie Hexan und Heptan wesentlich weniger

Tabelle 1. Von den *n*-Alkanen bei 293 K besetztes Porenvolumen.^[a]

	Propan	Butan	Pentan	Hexan	Heptan
$V_{\text{ads}} [\text{mL g}^{-1}]$	0.15	0.16	0.17	0.10	0.10

[a] Die Werte wurden unter Verwendung der Dichten der flüssigen *n*-Alkane bei 293 K relativ zu der von Wasser bei 277 K berechnet. Die Adsorptionsuntersuchungen wurden mit einem Setaram-TG-DSC-111-Gerät in einem Heliumstrom von ca. 3.8 L h⁻¹ durchgeführt. Die FER-Proben wurden 10 min bei 723 K entwässert. Nach dem Abkühlen wurden die Adsorptions entweder so durchgeführt, daß 20% des Heliumstroms mit den flüssigen *n*-Alkanen gesättigt wurden oder so daß 20% des Heliumstroms durch die gasförmigen *n*-Alkane ersetzt wurden. Dies bedeutet, daß der Adsorptionsdruck der flüssigen *n*-Alkane ein Fünftel des Sättigungsdrucks betrug, während der Druck von Propan und Butan 20 kPa war. V_{ads} = Volumen adsorbiert Kohlenwasserstoff pro Gramm Zeolith.

des FER-Volumens einnehmen als die kürzeren *n*-Alkane. Die läßt sich damit erklären, daß sowohl den NMR-Untersuchungen als auch den Computersimulationen zufolge Hexan und längere *n*-Alkane nicht in den 8-Ring-Kanälen adsorbiert werden.

Interessant sind diese Ergebnisse im Hinblick auf die Isomerisierung von *n*-Buten in FER. Eine der bedeutendsten Katalysatoreigenschaften von FER für die Isomerisierung von *n*-Buten zu Isobuten ist die niedrige Ausbeute an langkettigen Kohlenwasserstoffen,^[9] die erforderlich ist, um eine hohe Selektivität für das gewünschte Isobuten zu erhalten. Es überrascht, daß die langkettigen Moleküle erst dann nicht mehr entstehen, wenn sich Verkokungsrückstände in den FER-Poren gebildet haben.^[9, 10, 13] Die hier vorgestellten Ergebnisse legen den Schluß nahe, daß FER für langkettige Moleküle ein eindimensionales Poresystem aufweist, während das zweidimensionale Poresystem nur von kurzen Molekülen genutzt werden kann. Die Blockierung von Poren durch Koksbildung wird daher einen stark inhibierenden Einfluß auf die Beweglichkeit der langkettigen Moleküle haben, die nur in einer Richtung diffundieren können. Die Beweglichkeit der kürzeren Moleküle ist weit weniger eingeschränkt. Wegen der resultierenden langen Verweilzeiten der langkettigen Moleküle werden diese gespalten. Die Kombination von 10-Ring-Kanälen mit kreuzenden 8-Ring-Kanälen, in die die längeren Moleküle nicht eindringen können, ist ein einzigartiges Merkmal der Porenstruktur von FER. Die vorliegenden Ergebnisse sind ein ausgezeichnetes Beispiel für die Bedeutung des Verständnisses der Adsorptionsprozesse in Zeolithen im Hinblick auf die Vorhersage von Unterschieden im Katalyseverhalten.

Eingegangen am 11. November 1997 [Z 11139]

Stichwörter: Alkane • Heterogene Katalyse • Molecular Modeling • NMR-Spektroskopie • Zeolithen

- [1] J. E. Naber, K. P. de Jong, W. H. J. Stork, H. P. C. E. Kuipers, M. F. M. Post, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 2197–2219.
- [2] J. M. Thomas, *Spektrum Wissensch.* **1992** (6), 88–95; *Sci. Am.* **1992**, 266 (4), 82–88.
- [3] W. O. Haag, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 1375–1394.
- [4] B. Smit, J. I. Siepmann, *Science* **1994**, 264, 1118–1120.
- [5] S. P. Bates, W. J. M. van Well, R. A. van Santen, B. Smit, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 6753–6759.
- [6] E. J. Maginn, A. T. Bell, D. N. Theodorou, *J. Phys. Chem.* **1995**, 99, 2057–2079.
- [7] E. Hernández, C. R. A. Catlow, *Proc. R. Soc. Lond. A* **1995**, 448, 143–160.
- [8] R. C. Runnebaum, E. J. Maginn, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 6394–6408.
- [9] H. H. Mooiweer, K. P. de Jong, B. Kraushaar-Czarnetzki, W. H. J. Stork, B. C. H. Krutzen, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, 84, 2327.
- [10] P. Meriaudeau, V. A. Tuan, N. H. Le, G. Szabo, *J. Catal.* **1997**, 169, 397–399.
- [11] B. Smit, T. L. M. Maesen, *Nature* **1995**, 374, 32–44.
- [12] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulations: from Algorithms to Applications*, Academic Press, San Diego, USA, **1996**.
- [13] G. Seo, H. S. Jeong, S. B. Hong, Y. S. Uh, *Catal. Lett.* **1996**, 36, 249–253.

Die Paternò-Büchi-Reaktion der L-Ascorbinsäure**

Shankar R. Thopate, Mukund G. Kulkarni* und Vedavati G. Puranik

Die biologische und pharmakologische Aktivität und das therapeutische Potential der L-Ascorbinsäure und ihrer Derivate werden intensiv untersucht.^[1] Weitgehend unerforscht sind dagegen die Organische Chemie und das Synthesepotential dieser Verbindungen, obwohl sie verschiedene interessante funktionelle Gruppen enthalten. Die komplizierte Chemie der L-Ascorbinsäure^[1] hat wohl Entwicklungen auf diesen Gebieten verhindert. Wir untersuchten umfassend die Akylierung der L-Ascorbinsäure und erarbeiteten Reaktionsbedingungen für die O- und C-Akylierung.^[2] Mit Hilfe dieser

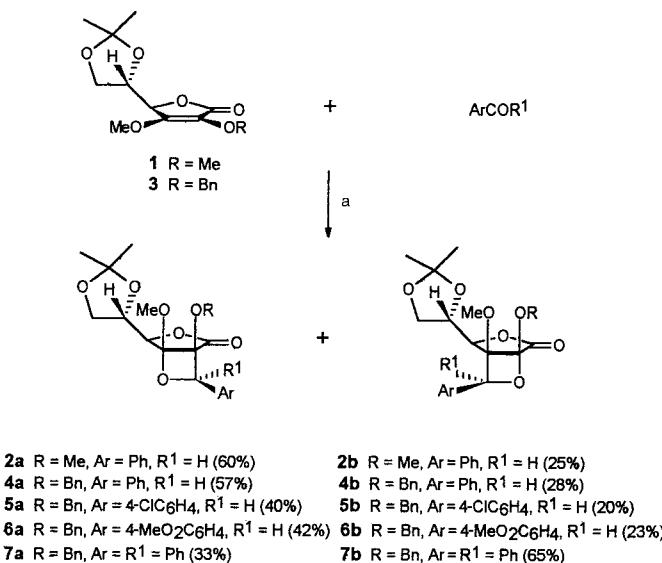
[*] Dr. M. G. Kulkarni, S. R. Thopate
Department of Chemistry
University of Pune
Ganeshkhind, Pune 411007 (Indien)
Fax: (+91) 212-35-1728
E-mail: mgkul@chem.unipune.ernet.in
Dr. V. G. Puranik
Physical Chemistry Division
National Chemical Laboratory
Pashan, Pune 411008 (Indien)

[**] Chemie der L-Ascorbinsäure, Teil 2. Diese Arbeit wurde vom Department of Science and Technology, Neu-Dehli, gefördert. SRT dankt dem Council of Scientific and Industrial Research (CSIR), Neu Dehli, für ein Senior Research Fellowship (SRF). Wir danken Dr. H. R. Sonavane und Dr. S. V. Pansare vom National Chemical Laboratory, Pune, sowie Prof. T. Bach, Marburg, für hilfreiche Diskussionen und Vorschläge.

Alkylierungen wurden z.B. die Naturstoffe Delesserin, Dilaspriolacton-Aglykon, Leucodrin, Leudrin, Rhodomelol, Methyrlhomelol und Reflexin synthetisiert.^[3] Außer in einem Bericht über die Claisen-Umlagerung von O-Allylderivaten,^[1] wurden ansonsten keine weiteren Reaktionen der L-Ascorbinsäure dokumentiert.

Die L-Ascorbinsäure enthält mit der elektronenreichen konjugierten Endiol-Einheit eine recht ungewöhnliche funktionelle Gruppe. Derartige „Olefine“ haben eine interessante Reaktivität und sollten faszinierende Umwandlungen ermöglichen. Die Endiole bzw. 2-Aminoenoole in 1,3-Dioxol-2-on,^[4] 2,3-Dihydrooxazol-2-on^[5] und 1,3-Dioxol^[6] ergeben in Paternò-Büchi-Reaktionen die entsprechenden Oxetane. Enantiomerenreine Oxetane wurden aus chiralen Edukten^[7] und mit Hilfe chiraler Auxiliare^[8] synthetisiert. Bach und Mitarbeiter untersuchten stereochemische Aspekte der Oxetanbildung einschließlich der faciellen Diastereoselektion.^[9] Mit der L-Ascorbinsäure steht ein reaktives chirales Olefin zur Verfügung, aus dem über eine Paternò-Büchi-Reaktion chirale Oxetane erhältlich sein sollten. Ringöffnungsreaktionen könnten diese Oxetane dann in an C-2 verzweigte 3-Ketozucker- und an C-3 verzweigte 2-Ketozucker-Derivate überführen. Wir beschreiben hier unsere ersten diesbezüglichen Forschungsergebnisse.

Wir bestrahlten das L-Ascorbinsäurederivat **1** zusammen mit Benzaldehyd in Benzol mit UV-Licht durch einen Pyrex-Filter und erhielten die Verbindungen **2a** und **2b** in Ausbeuten von 60 bzw. 25% (Schema 1). Die spektroskopischen



Schema 1. Paternò-Büchi-Reaktion von **1** und **3**. a) $h\nu$, C_6H_6 , N_2 , 30–60 h. Benz = Benzyl.

Daten und die Elementaranalyse weisen darauf hin, daß es sich dabei um Oxetane handelt.^[10] Die Signale der Protonen der Methoxygruppen an C-2 und C-3 waren in den ¹H-NMR-Spektren von **2a** und **2b** gegenüber dem von **1** zu hohem Feld verschoben. Diese Verschiebungen^[11] sind charakteristisch, sind für sich alleine jedoch nicht geeignet, um die Regio- und Stereochemie der Oxetane **2a** und **2b** zu bestimmen. Das beobachtete Muster der chemischen Verschiebungen könnte

allerdings hilfreich sein, die Strukturen anderer Oxetanderivate der L-Ascorbinsäure aus einer bekannten Struktur abzuleiten. Die photochemische Cycloaddition von Benzaldehyd an das L-Ascorbinsäurederivat **3** ergab die Oxetane **4a** und **4b** in Ausbeuten von 57 bzw. 28% (Schema 1).

Es liegt nahe, daß die photochemisch angeregte Carbonylgruppe des Benzaldehyds die Endiol-Gruppen von **1** und **3** bevorzugt von der weniger stark abgeschirmten α -Seite her bei *endo*-Orientierung des Aldehydwasserstoffatoms angreift. Es ist daher eine *cis*-Stellung des Phenylrests und der Alkoxygruppen am Oxetanring der Produkte **2a**, **2b**, **4a** und **4b** zu erwarten, was durch eine Röntgenstrukturanalyse von **2a**^[12] (Abb. 1) zweifelsfrei bestätigt wurde. Die Strukturaufklärung ergab darüberhinaus, daß die Hauptprodukte bei der

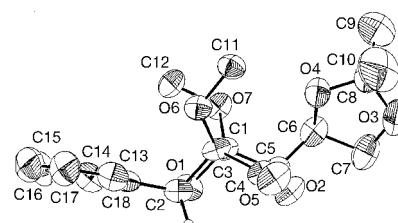
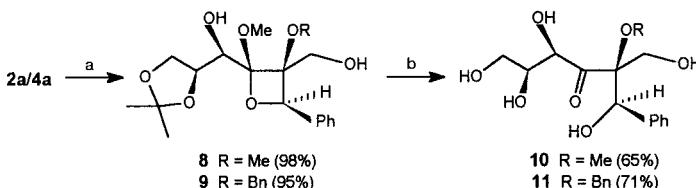


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **2a** mit kristallographischer Numerierung der Atome (Schwingungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Umsetzung von **1** oder **3** mit Benzaldehyd die Regioisomere **2a** bzw. **4a** sind. Um die Regiochemie weiter zu untersuchen, setzten wir als nächstes substituierte Benzaldehyde mit **3** um (Schema 1). In der Reaktion mit 4-Chlorbenzaldehyd entstanden die Oxetane **5a** und **5b** in Ausbeuten von 40 bzw. 20%, mit 4-Formylbenzoësäuremethylester erhielten wir die entsprechenden Oxetane **6a** und **6b** in 42 bzw. 23%. Diese Reaktionen zeigen somit analoge regiochemische Präferenzen wie die Reaktion von **3** mit Benzaldehyd. Die photochemische Cycloaddition von Benzophenon und **3** lieferte die regioisomeren Oxetane **7a** und **7b** in Ausbeuten von 33 bzw. 65% (Schema 1). Die gegensätzlichen regiochemischen Präferenzen, die bei den Umsetzungen von **3** mit Benzaldehyden einerseits und mit Benzophenon andererseits beobachtet wurden, deuten darauf hin, daß diese Reaktionen zwei verschiedenen Mechanismen folgen. Das gemessene Oxidationspotential von **3** und die Reduktionspotentiale der eingesetzten Benzaldehyde legen für die Umsetzung von **3** mit letzteren einen Mechanismus nahe, der einen photoinduzierten Elektronentransfer^[13] enthält, während die Reaktion mit Benzophenon mit hoher Wahrscheinlichkeit über eine 1,4-Diradikal-Zwischenstufe verläuft.^[14] Diese Mechanismen würden die beobachtete Regiochemie der Umsetzungen von **1** und **3** mit Benzaldehyden und Benzophenon erklären, doch sind hierzu sicherlich noch weitere Untersuchungen erforderlich.

Die erhaltenen Oxetane sind nicht nur interessante Verbindungen, sie sind auch nützliche Synthesewischenprodukte. Bekanntlich reagieren Oxetane unter verschiedenen Bedingungen zu offenkettigen Produkten.^[15] Analoge Umwandlungen der hier beschriebenen Oxetane würden eine Reihe chiraler Verbindungen in hoher optischer Reinheit liefern.

Die Reaktion der Oxetane **2a** und **4a** mit Lithiumaluminiumhydrid ergab die Verbindungen **8** und **9** in Ausbeuten von 98 bzw. 95% (Schema 2). Die spektroskopischen Daten von **8** und **9** zeigten, daß die Lactongruppe reduziert wurde. Die Ringöffnung der Oxetanringe in **8** und **9** unter wäßrig-



Schema 2. Ringöffnungen der Oxetane **2a** und **4a**. a) Lithiumaluminiumhydrid, THF, 0°C, 1 h; b) H_2SO_4 (10%), THF, 20°C, 2–6 h. Bn = Benzyl.

sauren Bedingungen ergab die 2-Hydroxymethyl-3-ketohexosederivate **10** und **11** in Ausbeuten von 65 bzw. 71% (Schema 2). Der Versuch, in dem Oxetan **4a** die Benzylgruppe selektiv hydrogenolytisch zu entfernen (1 bar H_2 , Pd/C, Raumtemperatur), war nicht erfolgreich, und **4a** wurde quantitativ aus dem Reaktionsgemisch zurückgewonnen.

Die beschriebenen Ergebnisse zeigen, daß 2-Hydroxymethyl-1-phenyl-3-ketohexosederivate über die Paternò-Büchi-Addukte der L-Ascorbinsäure leicht zugänglich sind. Auf ähnliche Weise könnte aus **4b** ein 2-Ketohexosederivat erhalten werden. Derzeit finden weitere Untersuchungen zu Chemie und Bildungsmechanismus der hier beschriebenen Oxetane statt.

Experimentelles

Eine Lösung von **1** oder **3** (10 mmol) und frisch destilliertem Benzaldehyd (12 mmol) in wasserfreiem Benzol (125 mL) wurde 5 min im trockenen Stickstoffstrom von Sauerstoff befreit und dann 30–60 h unter Stickstoff bei Raumtemperatur in einer Eintauchbestrahlungsapparatur mit UV-Licht bestrahlt (125 W, Mitteldruck-Quecksilberdampflampe). Nach Beendigung der Reaktion wurde die Lösung mit NaHCO_3 -Lösung (10%) gewaschen, getrocknet (Na_2SO_4) und unter verminderter Druck eingeengt. Der Rückstand wurde säulenchromatographisch (Kieselgel, Hexan/Ethylacetat) gereinigt.

Eingegangen am 23. April,
veränderte Fassung am 29. Oktober 1997 [Z10377]

Stichwörter: Ascorbinsäure • Cycloadditionen • Heterocyclen • Kohlenhydrate • Paternò-Büchi-Reaktionen

- [1] K. Wimalasena, M. P. D. Mahindaratne, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 3427–3432, zit. Lit.
- [2] M. G. Kulkarni, S. R. Thopate, *Tetrahedron* **1996**, *52*, 1293–1302.
- [3] A. J. Poss, R. K. Belter, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 1535–1540.
- [4] a) Y. Araki, J. Nagasawa, Y. Ishido, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1981**, 12–23; b) *Carbohydr. Res.* **1977**, *58*, C4–C6.
- [5] K. H. Scholz, H. G. Heine, W. Hartmann, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 1467–1470.
- [6] a) J. Mattay, K. Buchkremer, *Heterocycles* **1988**, *27*, 2153–2165; b) *Helv. Chem. Acta* **1988**, *71*, 981–987.
- [7] a) K. Matsuura, Y. Araki, Y. Ishido, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1972**, *45*, 3496–3498; b) K. Matsuura, Y. Araki, Y. Ishido, A. Murai, K. Kushida, *Carbohydr. Res.* **1973**, *29*, 459–468.

- [8] a) H. Koch, J. Rumsink, H.-D. Scharf, *Tetrahedron Lett.* **1983**, *24*, 3217–3220; b) A. Nehring, H.-D. Scharf, J. Rumsink, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *97*, 882–883; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, *24*, 877–878.
- [9] T. Bach, K. Jödicke, K. Kather, J. Hecht, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *107*, 2455–2457; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2271–2273, zit. Lit.
- [10] Alle neuen Verbindungen lieferten zufriedenstellende spektroskopische Daten und Elementaranalysen.
- [11] Für **2a** und **4a** waren gegenüber **1** bzw. **3** die Signale der 2-Alkoxy- und der 3-Methoxyprotonen um 0.37 bis 0.50 ppm zu hohem Feld verschoben. Bei den Oxetanen **2b** und **4b** betrug die Hochfeldverschiebung der 3-Methoxyprotonen 1.15 bis 1.32 ppm und die der 2-Alkoxyprotonen 0.05 bis 0.182 ppm.
- [12] Röntgenstrukturanalyse von (1S,4R,4'S,5R,7R)-4-(2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-1,5-dimethoxy-7-phenyl-3,6-dioxabicyclo[3.2.0]heptan-2-on **2a**: $C_{18}H_{22}O_7$, $M_r = 350.36$, Kristallabmessungen: $0.13 \times 0.3 \times 0.6$ mm, PC-gesteuertes Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, $Mo_K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.7093 \text{ \AA}$), $\omega/2\theta$ -Methode, Scan-Geschwindigkeit: 1° min^{-1} , $a = 6.581(2)$, $b = 26.171(8)$, $c = 10.269(2) \text{ \AA}$, $V = 1768.6(8) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 1.316 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_K\alpha) = 0.101 \text{ mm}^{-1}$, $Z = 4$, orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (Nr. 19); 2931 gemessene Reflexe ($h = 0$ bis 7, $k = 0$ bis 29, $l = 0$ bis 11), davon 2621 unabhängig und 1974 beobachtet [$F \geq 2\sigma(F)$], 226 verfeinerte Parameter, $R = 0.0618$, $wR = 0.171$, Verfeinerung gegen F^2 . Die Struktur wurde mit direkten Methoden gelöst und mit SHELXL-93 verfeinert. Die Wasserstoffatome wurden auf der Grundlage der Differenz-Fourier-Karte geometrisch fixiert und während der Verfeinerung an den fixierten Positionen festgehalten. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100425“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [13] Der lichtinduzierte Elektronentransfer ist ein umfassend untersuchtes^[16] und in Übersichtsartikeln^[17] dargestelltes Phänomen. Es wurde gezeigt, daß die Wahrscheinlichkeit eines lichtinduzierten Elektronentransfers gemäß der Rehm-Weller-Gleichung^[18] vom Reduktionspotential des Acceptors und vom Oxidationspotential des Donors abhängt. Das Reduktionspotential der L-Ascorbinsäure-Derivate **1** und **3** wurde zu 0.15 V bestimmt. Die Cyclovoltammogramme dieser Verbindungen wiesen nur den Reduktions-Peak auf; für die Berechnung von ΔG -Werten^[19a] sind solche Daten nach Arnold und Humphreys^[19b] aber dennoch verwendbar. Die Reduktionspotentiale der untersuchten Aldehyde waren für Benzaldehyd 1.93 V (nach Lit.^[20] 1.93 V), für 4-Chlorbenzaldehyd 1.41 V (nach Lit.^[21] 1.26 V) und für 4-Formylbenzoësäuremethylester 1.23 V. Gemäß der Rehm-Weller-Gleichung ergeben sich hieraus für den lichtinduzierten Elektronentransfer von den L-Ascorbinsäure-Derivaten **1** und **3** auf die oben genannten Aldehyde hinreichend negative ΔG -Werte (ca. $-25 \text{ kcal mol}^{-1}$ bis ca. $-35 \text{ kcal mol}^{-1}$), so daß offensichtlich der lichtinduzierte Elektronentransfer-Mechanismus bei den betrachteten Photo-Cycloadditionsreaktionen begünstigt ist.
- [14] a) G. Büchi, C. G. Inman, E. S. Lipinski, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, *76*, 4327–4331; b) D. R. Arnold, *Adv. Photochem.* **1968**, *6*, 301–423; c) G. Jones II in *Organic Photochemistry*, Vol. 5 (Hrsg.: A. Padwa), Dekker, New York, **1981**, S. 1–123; d) H. A. J. Carless in *Synthetic Organic Photochemistry* (Hrsg.: W. M. Horsepool), Plenum, New York, **1984**, S. 425–487; e) S. C. Freilich, K. S. Peters, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3819–3822.
- [15] a) E. P. Kohler, N. K. Richtmyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1930**, *52*, 2038–2046; b) D. Scharf, F. Korte, *Tetrahedron Lett.* **1963**, 821–823; c) S. H. Schroeter, C. M. Orlando, Jr., *J. Org. Chem.* **1969**, *34*, 1181–1187; d) S. H. Schroeter, *ibid.* **1969**, *34*, 1188–1191; e) G. Adames, C. Bibby, R. Grigg, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1972**, 491–492, zit. Lit.; f) G. Jones II, S. B. Schwartz, M. T. Marton, *ibid.* **1973**, 374–375, zit. Lit.; g) G. Jones II, M. A. Acquadro, M. A. Carmody, *ibid.* **1975**, 206–207; h) J. Mattay, J. Gersdorf, U. Freudenberg, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 817–820; i) H.-D. Scharf, M. Weuthen, J. Rumsink, R. Vaßen, *Chem. Ber.* **1988**, *121*, 971–976; j) T. Bach, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 5855–5858; k) *Liebigs Ann.* **1995**, 1045–1053; l) T. Bach, K. Kather, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 3900–3901; m) T. Bach, C. Lange, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 4363–4364.

- [16] a) J. Mattay, *Synthesis* **1989**, 233–252; b) J. Mattay, M. Vondenhof, *Top. Curr. Chem.* **1991**, 159, 219–255; c) A. Albini, D. R. Arnold, *Can. J. Chem.* **1978**, 56, 2985–2993; d) J. Mattay, A. Heidbreder, *Tetrahedron Lett.* **1992**, 33, 1973–1976; e) A. G. Griesbeck, O. Sadlek, K. Polborn, *Liebigs Ann.* **1996**, 545–549; f) J. Mattay, J. Gersdorf, H. Leismann, S. Steenken, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 240–241; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 249–250; g) J. Mattay, J. Gersdorf, K. Buchkremer, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 307–318.
- [17] a) J. Mattay, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 849–870; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 825–845; b) J. Mattay, F. Müller, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 99–117.
- [18] D. Rehm, A. Weller, *Isr. J. Chem.* **1970**, 8, 259–271.
- [19] a) J. Mattay, J. Gersdorf, H. Görner, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 1203–1209; b) D. R. Arnold, R. W. R. Humphreys, *ibid.* **1979**, 101, 2743–2744.
- [20] S. G. Mairanovskii, I. E. Valashek, G. I. Samokhvalov, *Elektrokhimiya* **1967**, 3, 611.
- [21] J. W. Sease, F. G. Burton, S. L. Nickol, *J. Am. Chem. Soc.* **1968**, 90, 2595–2598.

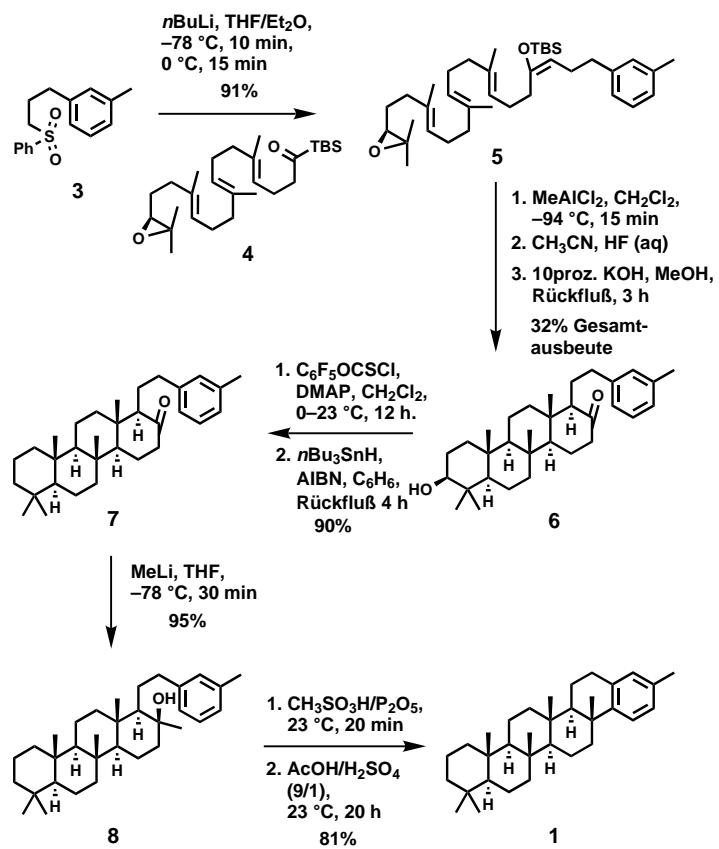
Außergewöhnlich einfache enantioselektive Synthesen von chiralen hexa- und tetracyclischen Polyprenoiden sedimentären Ursprungs**

Elias James Corey,* Guanglin Luo und Linus Shouzhong Lin

Vor wenigen Jahren wurde die Isolierung einer Gruppe von vier neuartigen, chiralen polycyclischen Kohlenwasserstoffen aus dem aus dem Eozän stammenden Messel-Schiefer (Deutschland) beschrieben, die die Überreste einer alten Familie von Cyclopolypropenoiden zu sein scheinen.^[1] Diese Gruppe umfaßt die hexacyclischen und tetracyclischen Kohlenwasserstoffe **1** und **2** sowie ihr pentacyclisches Analogon. Darüber hinaus treten in anderen Sedimenten die hepta- und octacyclischen Homologen von **1** und **2** in geringen Mengen auf, wie durch GC-MS-Untersuchungen festgestellt wurde.^[1] Wir berichten hier über die ersten, relativ kurzen Synthesen von **1** und **2**, in denen zahlreiche, erst kürzlich eingeführte Synthesemethoden zum Einsatz kommen, insbesondere die regio- und enantioselektive katalytische Dihydroxylierung von Polyprenolestern,^[2–4] die stereospezifische Zwei-Komponenten-Synthese von tri- und tetrasubstituierten Olefinen^[3–5] und die stereoselektive, Lewis-Säure-katalysierte Polycyclisierung chiraler, mehrfach ungesättigter Oxirane.^[3, 4, 6, 7]

Die Synthese des Benzoperhydropicrens **1** ist in Schema 1 dargestellt. Die α -Deprotonierung des Sulfons **3** mit *n*BuLi lieferte das entsprechende α -Lithioderivat, das nach Umsetzung mit dem chiralen Acylsilan **4**^[4] stereospezifisch das Kupplungsprodukt **5** bildete; diese Reaktion verläuft über die

folgenden Schritte: 1) Addition an die Carbonylgruppe, 2) Brook-Umlagerung und 3) β -Eliminierung von Benzolsulfonat.^[4] Besonders bemerkenswert sind die Effizienz und



Schema 1. Synthese von **1**. TBS = *t*BuMe₂Si, DMAP = 4-Dimethylamino-pyridin, AIBN = 2,2'-Azobisisobutyronitril.

Leistungsfähigkeit dieser Fragmentkupplung. Die stereoselektive Tetracyclisierung des Epoxytetraens **5** wurde mit Methylaluminiumdichlorid in CH₂Cl₂ bei -94°C durchgeführt und lieferte nach schrittweiser Umsetzung des Rohprodukts mit HF in H₂O/CH₃CN (zur Desilylierung der 3-Hydroxygruppe) und 10proz. KOH in MeOH (zur α - β -Äquilibrierung der 3-Methylphenylethyl-Seitenkette) das Hydroxyketon **6** als einziges nachweisbares pentacyclisches Produkt. Die Barton-McCombie-Deoxygenierung am C(3)-Atom von **6**^[8] führte zu **7** und die anschließende Reaktion mit Methylolithium zum tertiären Alkohol **8**. Die Umsetzung von **8** mit der Eaton-Säure CH₃SO₃H/P₂O₅ (10/1)^[9] lieferte ein Gemisch aus **1** und durch Dehydratisierung von **8** gebildeten olefinischen Produkten. Das Gemisch wurde daher mit H₂SO₄/HOAc versetzt, so daß die olefinischen Verbindungen cyclisierten und **1** in guter Ausbeute erhalten wurde. Durch Vergleich der ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren, der IR- und Massenspektren, der Drehwerte und der Dünnschichtchromatographie-*R*_f-Werte mit zwei unterschiedlichen Eluenten wurde festgestellt, daß es sich bei dem synthetisch erhaltenen **1** und der Verbindung natürlichen Ursprungs um die gleichen Substanzen handelte.^[1, 10]

Die enantioselektive Totalsynthese des Hydrochrysens **2** wurde ausgehend von dem Sulfon **3** und dem Acylsilan **9**^[11]

[*] Prof. E. J. Corey, Dr. G. Luo, Dr. L. S. Lin

Department of Chemistry and Chemical Biology, Harvard University
12 Oxford Street, Cambridge, MA 02138 (USA)
Fax: (+1) 617-495-0376
E-mail: corey@chemistry.harvard.edu

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health und der National Science Foundation gefördert.