

Abb. 2.  $^1\text{H}$ -NMR-Mischungsexperiment von **5** (500 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ): a) synthetisches Material; b) natürliches Material in ähnlicher Konzentration; c) 1:1-Mischung aus synthetischem und natürlichem Material.

**5** spiegelt die bevorzugte Disproportionierung von **4** und die schwierige Reinigung wider. Eine „Diels-Alderase“, die die konformative Flexibilität des Substrates einschränken könnte, würde nicht nur die Entropieänderung in Richtung des Übergangszustands verringern, sondern ebenfalls die Disproportionierung verhindern.

Eingegangen am 28. April 1998 [Z11786]

**Stichwörter:** Alkaloide • Biomimetische Synthesen • Biosynthese • Diels-Alder-Reaktionen • Manzamin

- [1] D. J. Faulkner, *Nat. Prod. Rep.* **1997**, *14*, 259–302, zit. Lit.; C. A. Bewley, D. J. Faulkner, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2280–2297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2162–2178.
- [2] M. J. Garson, *Nat. Prod. Rep.* **1989**, *6*, 143–170.
- [3] R. Sakai, T. Higa, C. W. Jefford, G. Bernardinelli, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6404–6405.
- [4] R. Sakai, S. Kohmoto, T. Higa, C. W. Jefford, G. Bernardinelli, *Tetrahedron Lett.* **1987**, *28*, 5493–5496.
- [5] J. E. Baldwin, R. C. Whitehead, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 2059–2062.
- [6] Frühere Modellstudien: a) J. E. Baldwin, T. D. W. Claridge, F. A. Heupel, R. C. Whitehead, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 7829–7832; b) L. Gil, A. Gateau-Olesker, C. Marazano, B. C. Das, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 707–710; c) L. Gil, A. Gateau-Olesker, Y.-S. Wong, L. Chernatova, C. Marazano, B. C. Das, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 2059–2062; d) L. Gil, X. Baucharel, M.-T. Martin, C. Marazano, B. C. Das, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6231–6234; e) J. E. Baldwin, T. D. W. Claridge, A. J. Culshaw, F. A. Heupel, S. Smrcková, R. C. Whitehead, *Tetrahedron Lett.* **1996**, *37*, 6919–6922; f) J. E. Baldwin, L. Bischoff, T. D. W. Claridge, F. A. Heupel, D. R. Spring, R. C. Whitehead, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 2271–2290.
- [7] S. Laschat, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 313–315; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 289–291.
- [8] Übersichtsartikel: a) R. J. Andersen, R. W. M. Van Soest, F. Kong in *Alkaloids: Chemical and Biological Perspectives*, Vol. 10 (Hrsg.: S. W. Pelletier), Pergamon, London, **1996**, S. 302–352; b) M. Tsuda, J. Kobayashi, *Heterocycles* **1997**, *46*, 765–794; c) N. Matzanke, R. J. Gregg, S. M. Weinreb, *Org. Prep. Proced. Int.* **1998**, *30*, 1–51; neuere Beispiele: d) J. Kobayashi, D. Watanabe, N. Kawasaki, M. Tsuda, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 9236–9239; e) Y. Guo, E. Trivellone, G. Scognamiglio, G. Cimino, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 541–550; f) F. Kong, E. I. Graziani, R. J. Andersen, *J. Nat. Prod.* **1998**, *61*, 267–271; g) M. Tsuda, D. Watanabe, J. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1207–1210; h) D. Watanabe, M. Tsuda, J. Kobayashi, *J. Nat. Prod.* **1998**, *61*, 689–692; i) R. J. Clark, K. L. Field, R. D. Charan, M. J. Garson, I. M.

Brereton, A. C. Willis, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 8811–8826; neuerer Übersichtsartikel zur Totalsynthese von Manzaminalkaloiden: j) E. Magnier, Y. Langlois, *Tetrahedron* **1998**, *54*, 6201–6258.

- [9] a) J. Kobayashi, M. Tsuda, N. Kawasaki, K. Matsumoto, T. Adachi, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4383–4386; b) F. Kong, R. J. Andersen, *Tetrahedron* **1995**, *51*, 2895–2906.

[10]  $^1\text{H}$ -NMR (750 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ , 50 °C):  $\delta$  = 0.93 (1H, ddd,  $J$  = 12, 4.5, 1.5 Hz; C(8)H), 1.21 (1H, qd,  $J$  = 14, 4 Hz; C(9)H), 1.36–1.40 (1H, m; C(14)H), 1.42–1.63 (8H, m; C(14)H', C(15)H<sub>2</sub>, C(16)H, C(22)H, C(23)H<sub>2</sub> und C(9)H'), 1.67 (1H, dd,  $J$  = 9, 2.5 Hz; C(6)H), 1.69–1.76 (4H, m; C(20)H<sub>2</sub>, C(19)H und C(22)H'), 1.99 (1H, br. d,  $J$  = 13 Hz; C(24)H), 2.08 (1H, d,  $J$  = 11.5 Hz; C(12)H), 2.09–2.12 (1H, m; C(27)H), 2.20 (1H, ddd,  $J$  = 12.5, 5.5, 1.5 Hz; C(13)H), 2.20–2.28 (2H, m; C(5)H und C(24)H'), 2.30–2.42 (7H, m; C(28)H<sub>2</sub>, C(27)H', C(19)H', C(16)H', C(21)H und C(12)H'), 2.69–2.71 (1H, m; C(10)H), 2.78 (1H, br.t,  $J$  = 13 Hz; C(10)H'), 2.87 (1H, dd,  $J$  = 9, 2 Hz; C(6)H'), 2.95 (1H, td,  $J$  = 12.5, 5 Hz; C(13)H'), 3.03–3.06 (1H, m; C(21)H'), 3.11 (1H, s; C(2)H), 5.25 (1H, pseudo t,  $J$  = 10.5 Hz; C(25)H), 5.38 (1H, pseudo t,  $J$  = 10 Hz; C(26)H), 5.60–5.66 (2H, m; C(17)H und C(18)H), 5.86 (1H, d,  $J$  = 6 Hz; C(4)H); diastereotope Protonen werden mit H und H' bezeichnet, wobei H' das im tieferen Feld gelegene Proton symbolisiert;  $^{13}\text{C}$ -NMR (188.7 MHz,  $\text{CD}_3\text{OD}$ ):  $\delta$  = 21.32 (C22), 21.68 (C19), 23.80 (C16), 26.10 (C24), 26.53 (C27), 27.12 (C9), 27.50 (C14, C15 und C23), 37.81 (C28), 38.99 (C5), 42.10 (C20), 44.62 (C8), 48.77 (C10), 50.94 (C12), 54.48 (C6), 55.15 (C13), 57.04 (C21), 65.04 (C2), 124.52 (C4), 131.27 (C18), 132.59 (C25), 132.60 (C17), 133.33 (C26), 142.94 (C3); nur klar vom Rauschen unterscheidbare Signale sowie solche, die mit HMQC-Experimenten zurückverfolgt werden konnten, sind aufgeführt;  $m/z$  (APCI): 381 [ $\text{MH}^+$ , 100%]; HR-MS: gef.: 381.3270, ber. für  $\text{C}_{26}\text{H}_{41}\text{N}_2$  [ $\text{MH}^+$ ]: 381.3270.

- [11] Die Reaktion von **7** in Pufferlösung wurde  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verfolgt. Zum Zeitpunkt der Zugabe von  $\text{NaBH}_4$  waren sämtliche **7** zuzuordnenden Signale fast verschwunden. Daher kann die überwiegende Menge von **13** nicht aus der Reduktion von **7** entstanden sein.

- [12] J. D. Winkler, J. M. Axtell, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 6425–6426.

## Ein neuer Weg zu Heterosilsesquioxan-Gerüsten\*\*

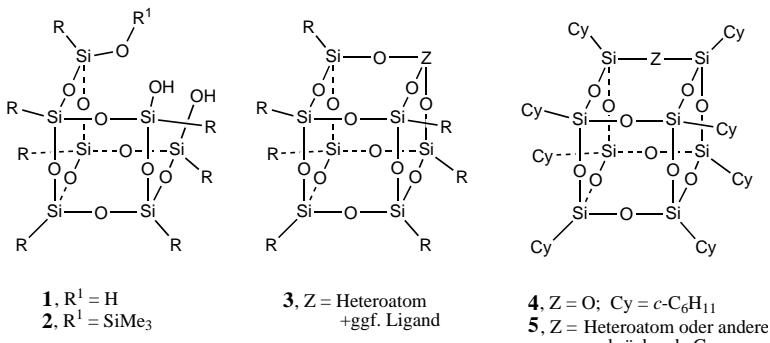
Frank J. Feher,\* Daravong Soulivong, Frank Nguyen und Joseph W. Ziller

Unvollständig kondensierte Silsesquioxane wie **1** und **2**<sup>[1, 2]</sup> sind vielseitige Vorstufen für eine breite Palette von Si/O- und Si/O/M-Gerüsten. Eine Vielfalt von Heterosilsesquioxanen lässt sich durch Reaktionen herstellen, bei denen Si-OH-Gruppen in neue Siloxan- (Si-O-Si) oder Heterosiloxanbrück-

[\*] Prof. F. J. Feher, Dr. D. Soulivong, Dr. F. Nguyen, Dr. J. W. Ziller  
Department of Chemistry, University of California at Irvine  
Irvine, CA 92697 (USA)  
Fax: (+1) 714-824-2657  
E-mail: ffeher@uci.edu

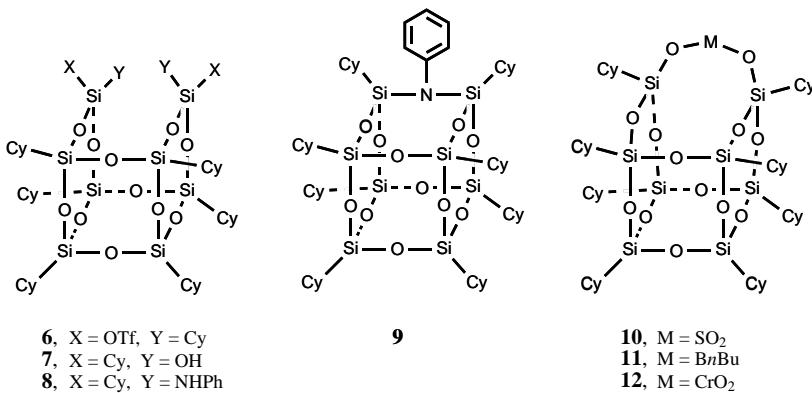
[\*\*] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (USA), vom Phillips Laboratory (Edwards AFB) und vom Los Alamos National Laboratory gefördert.

ken (Si-O-M) umgewandelt werden.<sup>[3-11]</sup> Formal leiten sich die dabei gebildeten Produkte in nahezu allen Fällen über eine Substitution von Si-Atomen durch Heteroatome von einem Silsesquioxan-Gerüst ab (z. B. **3**). Wir berichten hier über eine neue Methode zur Synthese von diskreten Heterosilsesquioxan-Gerüsten. Dabei werden Heteroatome und heteroatomhaltige Gruppen durch nucleophile Substitutionen an Gerüst-Si-Atomen eingeführt; die erhaltenen Produkte ergeben sich formal durch einen Austausch eines Gerüst-O-Atoms von **4** gegen ein Heteroatom oder eine andere zweiwertige verbrückende Gruppe (**5**).



Die Schlüsselverbindung unserer Methode ist das Diflrat **6**, das sich in hoher Ausbeute durch Reaktion von  $\text{Cy}_2\text{Si}_2\text{O}_{12}$  (**4**) mit Trifluormethansulfonsäure (TfOH) in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln wie  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  oder  $\text{C}_6\text{H}_6$  herstellen lässt.<sup>[12]</sup> Die Flratgruppen von **6** werden durch viele Nucleophile rasch und unter vollständiger Inversion der Konfiguration an beiden Si-Zentren verdrängt. Mit difunktionellen Nucleophilen (z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ ) sind zwei Produkte möglich: zum einen difunktionelle Derivate wie **7**, die durch zwei aufeinanderfolgende bimolekulare Substitutionen entstehen, zum anderen „kantenüberbrückte“ Produkte, die aus einer intramolekularen Cyclisierung der monosubstituierten Verbindung (wie **4**) resultieren.<sup>[12]</sup> Die Cyclisierung ist gewöhnlich begünstigt, wenn man die Reaktionen in verdünnter Lösung mit den Reagentien in stöchiometrischen Mengen durchführt.

Die Reaktion von **6** mit Anilin liefert **8** und/oder **9** in hohen Ausbeuten. Führt man die Reaktion in Toluol/Et<sub>3</sub>N mit Anilin im Überschuß (>4 Äquiv.) durch, bildet sich den NMR-



Spektren zufolge **8** in >95 % Ausbeute. Die Struktur von **8**, die auf der Grundlage aussagekräftiger Mehrkern-NMR-Daten, eines Massenspektrums und einer Verbrennungsanalyse zugeordnet wurde, wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt.<sup>[13]</sup> Wie Abbildung 1 zeigt, verursacht die Plazierung von zwei C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH-Gruppen in „Endo“-Positionen Konformationsänderungen innerhalb des Si/

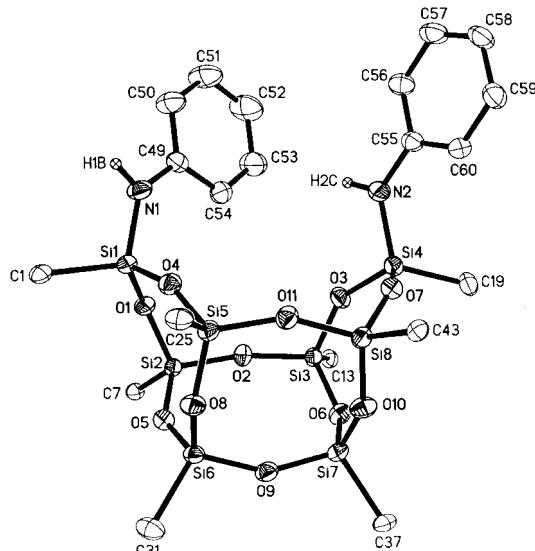


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von **8**. Der Übersichtlichkeit halber sind die thermischen Ellipsoide für 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt und nur die an Si-Atome gebundenen C-Atome gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-N1 1.714(3), Si1-O4 1.629(2), Si1-O1 1.625(2), Si4-N2 1.708(3), Si4-O3 1.625(2), Si4-O7 1.630 (2), andere Si-O 1.609 – 1.630; N1-Si1-O4 110.76(13), N1-Si1-O1 109.06(13), O1-Si1-O4 109.47(12), O1-Si1-O4 109.47(12), N2-Si4-O3 105.01(13), N2-Si4-O7 110.73(13), O3-Si4-O7 109.04(12).

O-Gerüsts von **8**, die zu einer offeneren Struktur führen. Alle Bindungslängen und -winkel entsprechen üblichen Werten, jedoch ist der Si1-Si4-Abstand aufgrund von Drehungen um die Si1-O- und die Si4-O-Bindungen auf etwa 5.8 Å vergrößert. Er ist damit etwa doppelt so groß wie der typische Si-Si-Abstand bei Si-O-Si-Brücken in polyedrischen Silsesquioxanen (ca. 3.1 Å).<sup>[14]</sup>

Wird die Reaktion von **6** mit Anilin in nur geringem Überschuß durchgeführt (1.1 Äquiv.), ist **9** das in hoher Ausbeute erhaltene Produkt; die Zuordnung erfolgte auf der Grundlage von Mehrkern-NMR-Daten, einem Massenspektrum und einer Verbrennungsanalyse. Unseres Wissens ist **9** das erste polyedrische Heterosilsesquioxan, dessen Gerüst ein Stickstoffatom enthält. Als Feststoff ist **9** relativ luftstabil; seine thermische Stabilität scheint der von **4** nicht nachzustehen. Allerdings reagiert **9** in Lösung langsam mit Wasser, wobei durch die Hydrolyse von Si-N-Bindungen mehrere Produkte entstehen.

Das Ditriflat **6** reagiert mit  $n\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$  rasch und mit hoher Ausbeute zu **10**. Die

Reaktion läßt sich mit 1.1 Äquivalenten des  $\text{HSO}_4^-$ -Salzes in Gegenwart von  $\text{Et}_3\text{N}$  oder durch Umsetzung von **6** mit etwas mehr als 2 Äquivalenten  $n\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$  erzielen. Bei dieser Reaktion scheint das zweite Äquivalent  $\text{HSO}_4^-$  nicht als zweites Nucleophil, sondern als Base für die Deprotonierung und die Cyclisierung des monosubstituierten Zwischenprodukts zu fungieren. Diese Reaktion überrascht zunächst, weil dabei stark acide Schefelsäure  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in einem nichtkoordinierenden Lösungsmittel gebildet wird; gegenüber der Bildung von zwei Hydrogensulfatgruppen an einem stark elektronenziehenden Silsesquioxan-Gerüst ist sie jedoch zweifellos bevorzugt. Verbindung **10** reagiert mit Spuren von Wasser rasch zum Disilanol **7** und Schwefelsäure.

Die Zuordnung der Struktur von **10** erfolgte auf der Grundlage von Mehrkern-NMR-Daten und der Tatsache, daß nur 1 Äquivalent  $\text{HSO}_4^-$  für die Reaktion benötigt wird; diese Zuordnung wurde durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigt.<sup>[13]</sup> Wie Abbildung 2 zeigt, ist für die

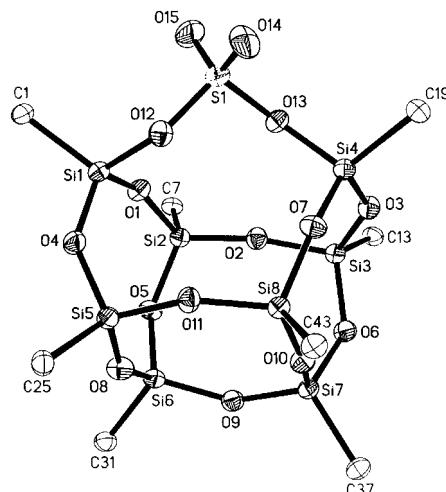


Abb. 2. ORTEP-Darstellung von **10**. Der Übersichtlichkeit halber sind die thermischen Ellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt und nur die an Si-Atome gebundenen C-Atome gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Si1-O14 1.417(2), Si1-O15 1.418(2), Si1-O12 1.549(2), Si1-O13 1.548(2), Si1-O12 1.693(2), Si4-O13 1.686(2), andere Si-O 1.610–1.629; O14-Si1-O15 120.21(14), O14-Si1-O12 107.18(11), O14-Si1-O13 109.17(11), O15-Si1-O12 109.34(11), O15-Si1-O13 107.28(11), O12-Si1-O13 102.19(10), Si1-O12-Si1 129.63, Si1-O13-Si4 131.87(11).

formale Substitution eines verbrückenden Siloxan-O-Atoms durch eine große  $\text{SO}_4^-$ -Gruppe eine Reihe von Konformationsänderungen erforderlich. Zwar ist keine dieser Änderungen energetisch aufwendig, da die Potentialfläche der Si-O-Si-Winkeländerung sehr breit und flach ist,<sup>[15]</sup> aber insgesamt ergibt sich für **10** eine hochverzerrte Struktur.

Wahrscheinlich lassen sich viele der Verbindung **10** strukturell ähnliche Hetersilsesquioxane und Metallasilsesquioxane durch Reaktionen von **6** mit Reagentien herstellen, die zweibindige O-M-O-Gruppen liefern können. Wir stehen erst am Anfang unserer Untersuchungen, doch sind unsere vorläufigen Ergebnisse mit  $n\text{Bu}_2\text{B}(\text{OH})_2$  und  $\text{K}_2\text{CrO}_4/[18]\text{Krone-6}$  sehr ermutigend. Beim Zusatz von frisch gereinigtem  $n\text{Bu}_2\text{B}(\text{OH})_2$  zu einer Lösung von **6** in  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{Et}_3\text{N}$  werden **11** und unterschiedlich große Mengen an **4** gebildet. Wir

vermuten, daß **4** durch die Reaktion von **6** mit Wasser entsteht und nicht durch eine direkte Reaktion von **6** mit der Boronsäure, da  $n\text{Bu}_2\text{B}(\text{OH})_2$  äußerst schwer zu trocknen ist, ohne daß es cyclotrimerisiert,<sup>[16]</sup> und die Reaktion von **6** mit Spuren von Wasser bekanntermaßen **4** liefert.<sup>[12]</sup> Mit  $\text{K}_2\text{CrO}_4/[18]\text{Krone-6}$  beobachtet man zwar während der Reaktion in beträchtlichem Umfang eine Zersetzung des Chromreagens, doch geht aus Mehrkern-NMR-Spektren eindeutig hervor, daß **12** in ca. 20% Ausbeute entsteht. Authentisches **12** läßt sich in hoher Ausbeute durch die Reaktion von **7** mit  $\text{CrO}_3/\text{MgSO}_4$  in  $\text{CCl}_4$  herstellen.<sup>[17]</sup>

Das hier beschriebene Verfahren ist eine neue und möglicherweise allgemein anwendbare Methode zur Synthese von diskreten Hetersilsesquioxan-Gerüsten. Diese Methode, bei der Heteroatome über eine nucleophile Substitution an den Gerüst-Si-Atomen statt über eine elektrophile Substitution an den Gerüst-O-Atomen eingeführt werden, bietet einen Zugang zu einem breiten Spektrum neuer Verbindungen, einschließlich polyedrischer Cluster, die sich formal durch den Ersatz eines Gerüst-O-Atoms in **4** durch ein Heteroatom oder eine andere zweibindige, verbrückende Gruppe herleiten.

### Experimentelles

**8:** Eine Lösung von Anilin (98 mg, 1.1 mmol) in Benzol (1 mL) wurde tropfenweise zu einer Lösung von **6** (308 mg, 0.23 mmol) und Triethylamin (45 mg, 0.45 mmol) in Benzol (2 mL) gegeben. Die gebildete Emulsion wurde 1 h bei 25 °C gerührt; anschließend wurde die Benzolschicht vom Triethylammoniumtriflat abdekantert. Das ölige Ammoniumtriflat wurde zweimal mit Benzol (0.5 mL) gewaschen. Die vereinigten Benzolfraktionen wurden unter vermindertem Druck zur Trockne eingeengt und gaben **8** als mikrokristallinen weißen Feststoff (201 mg, 71%). Das so erhaltene Produkt ist spektroskopisch rein ( $^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ -,  $^{29}\text{Si}$ -NMR); Umkristallisation aus Hexan lieferte farblose Kristalle.  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.20 (t,  $J$  = 7.7 Hz, 4H), 6.79 (t,  $J$  = 7.8 Hz, 2H), 6.68 (d,  $J$  = 7.3 Hz, 4H), 3.73 (br. s, 2H), 1.86 (br. m, 40H), 1.34 (br. m, 40H), 1.00 (br. m, 2H), 0.89 (br. m, 6H);  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 145.68, 128.82, 118.16, 117.41, 27.635, 27.508, 26.937, 26.902, 26.867, 26.826, 26.632, 26.546 ( $\text{CH}_2$ ), 24.75, 24.14, 23.06 (1:2:1 für  $\text{CH}$ );  $^{29}\text{Si}[^1\text{H}]$ -NMR (99 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = -51.91, -67.41, -69.77 (1:1:2); Elementaranalyse ( $\text{C}_{60}\text{H}_{100}\text{N}_2\text{O}_1\text{Si}_8$ ): gef. (ber.): C 57.65 (57.81), H 8.06 (7.87), N 2.24 (2.63); Schmp. 164.7 °C (Differenzkalorimetrie).

**9:** Eine Lösung von Anilin (11.9 mg, 0.128 mmol) in Benzol (0.5 mL) wurde tropfenweise zu einer Lösung von **6** (159.0 mg, 0.117 mmol) und Triethylamin (34.1 mg, 0.337 mmol) in Benzol (2 mL) gegeben. Die Aufarbeitung erfolgte wie für **8** beschrieben; Fällung aus  $\text{CHCl}_3/\text{CH}_3\text{CN}$  lieferte **9** als analysenreines weißes Pulver (115 mg, 85%).  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 7.13 (m, 4H), 7.05 (m, 1H), 1.69–1.58 (br. s, 35H), 1.47–1.39 (br. m, 10H), 1.20–1.12 (br. s, 35H), 0.95–0.82 (br. s, 10H), 0.70–0.65 (br. s, 6H), 0.22 (m, 2H);  $^{13}\text{C}[^1\text{H}]$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 142.66, 130.94, 128.56, 125.20 (s für die aromatischen C-Atome), 27.60, 27.55, 26.92, 26.87, 26.75, 26.71, 26.68, 26.55 ( $\text{CH}_2$ ), 23.48, 23.21, 23.11 (s für  $\text{CH}$ , 2:1:1);  $^{29}\text{Si}[^1\text{H}]$ -NMR (99 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = -55.52, -67.81, -68.26 (1:2:1); MS (70 eV, 200 °C, relative Intensität):  $m/z$ : 1156 ( $[\text{M}^++\text{H}]$ , 35%), 1072 ( $[\text{M}^+-\text{Cy}]$ , 100%); Elementaranalyse ( $\text{C}_{54}\text{H}_{93}\text{NO}_{11}\text{Si}_8$ ): gef. (ber.): C 56.06 (55.43), H 8.10 (8.12), N 1.21 (1.41); Schmp. 358.7 °C (Differenzkalorimetrie).

**10:** Eine Lösung von **6** (295.4 mg, 0.217 mmol) in Benzol (3 mL) wurde zu einer Lösung von  $n\text{Bu}_4\text{NHSO}_4$  (162.3 mg, 0.478 mmol) in Benzol (3 mL) gegeben und 1 h gerührt. Die farblose Benzollösung wurde dekantiert und zur Trockne eingeengt (25 °C, 0.01 torr). Der erhaltene weiße Feststoff wurde mit  $\text{CH}_3\text{CN}$  gewaschen und gab nach Trocknen im Vakuum spektroskopisch reines **10** (196 mg, 90%). Analysenreine, farblose Kristalle wurden durch Kristallisation aus Benzol/ $\text{CH}_3\text{CN}$  erhalten.  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.74 (br. s, 40H), 1.23 (br. s, 40H), 1.02 (br.

m, 2H), 0.80 (br. m, 6H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 27.32, 27.30, 27.04, 26.73, 26.70, 26.41, 25.61 (CH<sub>2</sub>), 23.20, 22.87, 22.84 (2:1:1 für CH);  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = -67.38, -67.76, -69.34 (1:1:2); MS (70 eV, 200 °C, relative Intensität): *m/z*: 1077.7 ([ $M^+ - \text{Cyl}$ ], 100); Elementaranalyse ( $\text{C}_{48}\text{H}_{88}\text{O}_{15}\text{SSi}_8$ ): gef. (ber.): C 49.62 (49.45), H 7.63 (7.67).

**11:** Eine Lösung von *n*BuB(OH)<sub>2</sub> (27.9 mg, 0.274 mmol) in Benzol (0.5 mL) wurde zu einer Lösung von **6** (152.6 mg, 0.112 mmol) und Et<sub>3</sub>N (60.8 mg, 0.601 mmol) in Benzol (3 mL) gegeben und 0.5 h bei 25 °C gerichtet. Entfernen des Lösungsmittels, Extraktion mit Benzol (10 mL), Einengen auf ca. 1 mL und Zugabe von CH<sub>3</sub>CN (10 mL) lieferten 127 mg eines weißen Pulvers, das **11** und **4** im Verhältnis 81:19 enthielt. Versuche zur Trennung von **11** und **4** durch Extraktion oder fraktionierte Kristallisation waren erfolglos. **11:**  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.74 (br. s, 40H), 1.36 (m, 2H), 1.23 (44H), 0.88 (t, 3H), 0.74 (br. s, 8H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 27.57, 27.55, 27.51, 26.91, 26.76, 26.56, 25.23, 17.36, 16.63 (s für CH<sub>2</sub>), 24.00, 23.66, 23.12 (s für CH, 1:2:1), 14.07 (CH<sub>3</sub>);  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = -67.39, -69.58, -69.94 (1:2:1); MS (70 eV, 200 °C, relative Intensität): *m/z*: 1107 ([ $M^+ - \text{Bu}$ ], 20 %), 1081 ([ $M^+ - \text{Cyl}$ ], 100 %).

**12** wurde als hellorangefarbener Feststoff in 55 % Ausbeute (87 mg) aus **7** (148 mg, 0.135 mmol), CrO<sub>3</sub> (133 mg, 1.330 mmol) und MgSO<sub>4</sub> (371 mg) in  $\text{CCl}_4$  (4 mL) nach dem in Lit. [17] beschriebenen Verfahren hergestellt.  $^1\text{H}$ -NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 1.75 (br. m, 40H), 1.24 (br. m, 40H), 0.87 (br. m, 2H), 0.78 (br. m, 6H);  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = 27.54, 27.49, 27.46, 27.40, 26.83, 26.69, 26.66, 26.54, 26.51 (s für CH<sub>2</sub>), 23.76, 23.68, 23.02 (s für CH, 1:2:1);  $^{29}\text{Si}\{^1\text{H}\}$ -NMR (99 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , 25 °C):  $\delta$  = -62.19, -67.14, -69.68 (1:1:2).

Eingegangen am 22. April 1998 [Z11767]

**Stichwörter:** Käfigverbindungen • Silicium

- [1] J. F. Brown, L. H. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4313–4317.
- [2] F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1741–1748.
- [3] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3239–3253.
- [4] R. Murugavel, V. Chandrasekhar, H. W. Roesky, *Acc. Chem. Res.* **1996**, *29*, 183–189.
- [5] J. D. Lichtenhan, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17*, 115–130.
- [6] P. G. Harrison, *J. Organometal. Chem.* **1997**, *542*, 141–183.
- [7] W. A. Herrmann, R. Anwander, V. Dufaud, W. Scherer, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1338–1340; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1285–1286.
- [8] M. Crocker, R. H. M. Herold, A. G. Orpen, *Chem. Commun.* **1997**, 2411–2412.
- [9] T. Maschmeyer, M. C. Klunduk, C. M. Martin, D. S. Shepard, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, *Chem. Commun.* **1997**, 1847–1848.
- [10] V. Ruffieux, G. Schmid, P. Braunstein, J. Rose, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 900–903.
- [11] H. C. L. Abbenhuis, S. Krijnen, R. A. van Santen, *Chem. Commun.* **1997**, 331–332.
- [12] F. J. Feher, D. Soulivong, A. E. Eklund, *Chem. Commun.* **1998**, 399–400.
- [13] Kristallstrukturdaten von **8**:  $M_r$  = 1250.14, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a$  = 1023.02(5),  $b$  = 2610.18(13),  $c$  = 2519.10(12) pm,  $\beta$  = 97.538(1)°,  $V$  = 6.6685(6) nm<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.245 Mgm<sup>-3</sup>,  $F(000)$  = 2696,  $\lambda$  = 71.073 pm,  $T$  = 158 K,  $\mu(\text{Mo}_\text{K\alpha})$  = 0.218 mm<sup>-1</sup>, Kristallabmessungen: 0.09 × 0.23 × 0.30 mm<sup>3</sup>,  $2.26^\circ \leq 2\theta \leq 56.6^\circ$ ; von den 40533 gesammelten Reflexen sind 15573 unabhängig und wurden zur Verfeinerung von 786 Parametern verwendet; max. Restelektronendichte 539 e nm<sup>-3</sup>,  $R(F > 4\sigma(F))$  = 0.068 und  $wR2$  = 0.147 (alle Daten) mit  $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$  und  $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)) / \sum w(F_o^2)^{0.5}$ . – Kristallstrukturdaten von **10**:  $M_r$  = 1161.96, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a$  = 1558.20(7),  $b$  = 1847.80(9),  $c$  = 2093.07(10) pm,  $\beta$  = 100.106(1)°,  $V$  = 5.9330(5) nm<sup>3</sup>,  $Z$  = 4,  $\rho_{\text{ber.}}$  = 1.301 Mgm<sup>-3</sup>,  $F(000)$  = 2496,  $\lambda$  = 71.073 pm,  $T$  = 158 K,  $\mu(\text{Mo}_\text{K\alpha})$  = 0.277 mm<sup>-1</sup>, Kristallabmessungen: 0.13 × 0.21 × 0.22 mm<sup>3</sup>,  $2.96^\circ \leq 2\theta \leq 56.6^\circ$ ; von den 37062 gesammelten Reflexen sind 14141 unabhängig und wurden zur Verfeinerung von 650 Parametern verwendet; max. Restelektronen-

dichte 402 e nm<sup>-3</sup>,  $R(F > 4\sigma(F))$  = 0.054 und  $wR2$  = 0.113 (alle Daten) mit  $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$  und  $wR2 = (\sum w(F_o^2 - F_c^2)) / \sum w(F_o^2)^{0.5}$ . – Datensammlung mit einem Siemens-CCD-Platform-Diffraktometer unter Verwendung des SMART-Programmpakets. Die Rohdaten wurden mit den Programmen SAINT und SADABS zu den Reflexdatensätzen umgerechnet. Alle nachfolgenden Berechnungen wurden mit dem SHELLXTL-Programm durchgeführt. Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung gegen  $F^2$  mit der Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Methode. Bei der Analyse wurden durchgängig die analytischen Streufaktoren für neutrale Atome verwendet; Wasserstoffatome wurden nach einem Reitermodell einbezogen. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101403“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [14] M. G. Voronkov, V. Lavrent'ev, *Top. Curr. Chem.* **1982**, *102*, 199–236.
- [15] J. A. Tossell, G. V. Gibbs, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1978**, *34*, 463–472.
- [16] K. Torsell in *Progress in Boron Chemistry*, Vol. 1 (Hrsg.: H. Steinberg, A. L. McCloskey), Pergamon, Oxford, **1964**.
- [17] F. J. Feher, R. L. Blanski, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1614–1616.

## Enantio- und diastereoselektive Synthese von 2-substituierten 1-Bicyclo[3.1.0]hexanolen\*\*

Ryo Mizojiri, Hirokazu Urabe und Fumie Sato\*

Bicyclische Cyclopropanole und ihre Derivate, z. B. die Trimethylsilylether, werden wegen ihrer reaktiven Cyclopropan-Einheit bei organischen Synthesen gerne als Zwischenstufen verwendet.<sup>[1]</sup> Die asymmetrische Synthese dieser Verbindungen gelang bisher nur mit Einschränkungen,<sup>[2, 3]</sup> obwohl neueste Entwicklungen auf dem Gebiet der enantioselektiven Synthese den Einsatz von optisch aktiven Cyclopropanolen als Ausgangsverbindungen fördern sollten.

Durch die Reaktion von ungesättigten Estern,<sup>[4]</sup> Amiden,<sup>[5]</sup> Iminen<sup>[6]</sup> und verwandten Verbindungen<sup>[7]</sup> mit Alkentitan-komplexen<sup>[8]</sup> lassen sich bequem in einem Schritt bicyclische Cyclopropanole<sup>[4]</sup> und Cyclopropylamine<sup>[5]</sup> herstellen [Gl. (1) und (2); X = R'O, Cl, Br]. Durch die Ausweitung dieser Umwandlung auf asymmetrische Reaktionen würde man auf sehr einfache Weise optisch aktive Cyclopropanole (oder Cyclopropylamine) erhalten. Hierfür wurde bereits ein chiraler Titankomplex erfolgreich eingesetzt.<sup>[9]</sup> Eine Alternative wäre die Einführung einer chiralen Hilfsgruppe in das Substrat. So würde aus einem ungesättigten Carbonsäurederivat mit einer chiralen Abgangsgruppe an der Acylfunktion

[\*] Prof. Dr. F. Sato, R. Mizojiri, Dr. H. Urabe  
Department of Biomolecular Engineering  
Tokyo Institute of Technology  
4259 Nagatsuta-cho, Midori-ku  
Yokohama, Kanagawa 226-8501 (Japan)  
Fax: (+81) 45-924-5826  
E-mail: fsato@bio.titech.ac.jp

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Bildung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.