

keitsgründen bei 100 °C aufgenommen.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $[\text{D}_8]\text{Toluol}$ , 100 °C):  $\delta$  = 1.10 (s,  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ); IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 2962 s, 2906 s, 2851 s, 2720 w, 1453 m, 1372 m, 1093 w, 1025 w  $\text{cm}^{-1}$ ; C,H-Analyse (%): ber. für  $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Sm}_2\text{Se}_2$ : C 48.06, H 6.05; gef.: C 47.86, H 5.89. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisieren aus siedendem Toluol erhalten.

Eingegangen am 3. Dezember 1998 [Z 12743]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1801–1803

**Stichwörter:** Cyclopentadienide • Lanthanoide • Reduktionen • Selen • Sterische Hinderung

- [1] a) A. J. Freeman, R. E. Watson, *Phys. Rev.* **1976**, 9, 217; b) T. Moeller in *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: J. C. Bailar), Pergamon, Oxford, **1973**, Kap. 44.
- [2] Dabei handelt es sich um die Elemente La bis Lu, mit Ausnahme des radioaktiven Pm, sowie um das chemisch und vom Radius her<sup>[3]</sup> ähnliche Element Y.
- [3] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, 32, 751–767.
- [4] L. R. Morss, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 827–841.
- [5] a) H. B. Kagan, *New J. Chem.* **1990**, 14, 453; b) G. A. Molander, *Chem. Rev.* **1992**, 92, 29–68, zit. Lit.; c) W. J. Evans, *Polyhedron* **1987**, 6, 803–835; d) C. J. Schavarien, *Adv. Organomet. Chem.* **1994**, 36, 283–362; e) F. T. Edelmänn in *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 4 (Hrsg.: M. F. Lappert), Pergamon, Oxford, **1995**, Kap. 2; f) H. Schumann, J. A. Meese-Marktscheffel, L. Esser, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 865–986; g) T. J. Marks, R. D. Ernst in *Comprehensive Organometallic Chemistry* (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, Kap. 21; h) H. Schumann, W. Genthe in *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, Vol. 7 (Hrsg.: K. A. Gschneider, L. Eyring), Elsevier, Amsterdam, **1985**, Kap. 53.
- [6] M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, A. A. Fagin, T. W. Petrovskaya, J. W. Ziller, R. N. R. Broomhall-Dillard, W. J. Evans, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 123–124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 133–135.
- [7] W. J. Evans, K. J. Forrestal, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 9273–9282.
- [8] W. J. Evans, S. L. Gonzales, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 7423–7424.
- [9] W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 4270–4272. W. J. Evans, L. A. Hughes, T. P. Hanusa, *Organometallics* **1986**, 5, 1285–1291.
- [10] W. J. Evans, G. W. Rabe, J. W. Ziller, R. J. Doedens, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2719–2726.
- [11] W. J. Evans, C. A. Seibel, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 6745–6752.
- [12] a) L. F. Druding, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.*, **1961**, 83, 2462; b) J. D. Corbett, L. F. Druding, W. J. Burkhard, C. B. Lindahl, *Discuss. Faraday Soc.* **1961**, 32, 188; c) G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 93–107; d) G. Meyer, H.-J. Meyer, *Chem. Mater.* **1992**, 4, 1157–1168.
- [13] M. Wedler, A. Recknagel, F. T. Edelmänn, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 395, C26–C29.
- [14] Röntgenstrukturanalyse von **2** bei 168 K:  $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Nd}_2\text{Se}_2$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 8.5323(8)$ ,  $b = 20.5232(11)$ ,  $c = 11.6385(7)$  Å,  $\beta = 103.329(5)^\circ$ ,  $V = 1983.1(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Konvergenz bei  $wR2 = 0.1261$  und  $\text{GOF} = 1.371$  für 182 Variable aus allen 4559 unabhängigen Reflexen (zum Vergleich Verfeinerung von  $F$ :  $R1 = 0.0505$  für 4068 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ ).<sup>[17b]</sup>
- [15] a) P. A. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1977**, 432, 167–172; b) P. A. Böttcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1980**, 461, 13–21; c) F. Hulliger, T. Z. Sigrist, *Z. Naturforsch. B* **1981**, 36, 14–15; d) M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, 100, 223–266, zit. Lit.
- [16] W. J. Evans, S. E. Foster, *J. Organomet. Chem.* **1992**, 433, 79–94.
- [17] a) Röntgenstrukturanalyse von **3** bei 168 K:  $\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Sm}_2\text{Se}_2$ , monoklin, Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $a = 8.5307(4)$ ,  $b = 20.4855(10)$ ,  $c = 11.5805(5)$  Å,  $\beta = 103.762(1)^\circ$ ,  $V = 1967.7(2)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ . Konvergenz bei  $wR2 = 0.1530$  und  $\text{GOF} = 1.324$  für 181 Variable aus allen 4778 unabhängigen Reflexen (zum Vergleich Verfeinerung von  $F$ :  $R1 = 0.0510$  für 4574 Reflexe mit  $F > 4\sigma(F)$ ). b) Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen

Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-112873 (**2**) und CCDC-112874 (**3**) 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).

## Regio- und stereoselektive Synthese von $\gamma$ -Alkylidenbutenoliden durch Cyclisierung dilithierter 1,3-Dicarbonylverbindungen mit $N,N'$ -Dimethoxy- $N,N'$ -dimethylethandiamid\*\*

Peter Langer\* und Martin Stoll

Professor Armin de Meijere zum 60. Geburtstag gewidmet

Zahlreiche Naturstoffe, zu denen prominente Verbindungen wie Dihydroxerulin, Tetrenolin, Freelingyne oder Pulvin-säure zählen, gehören zur Substanzklasse der pharmakologisch wichtigen  $\gamma$ -Alkylidenbutenolide.<sup>[1]</sup> Dihydroxerulin hat sich beispielsweise als wichtiger nichttoxischer Inhibitor in der Cholesterin-Biosynthese erwiesen,<sup>[2]</sup> und Tetrenolin wirkt antibiotisch gegen Gram-positive Bakterien.<sup>[3]</sup> Obwohl besonders  $\alpha$ -Hydroxy- $\gamma$ -alkylidenbutenolide (durch Übergangsmetall-katalysierte Kupplungs- und Reduktionsreaktionen der entsprechenden Enoltriflate) wichtige Bausteine für die Naturstoffsynthese sind, ist erst in jüngster Zeit durch stereospezifische Eliminierung von L- und D-Gulono-1,4-lacton ein effizienter stereoselektiver Zugang zu einer speziellen Verbindung dieser Klasse, 5-(2-Hydroxyethyliden)-2(5H)-furanon, vorgestellt worden.<sup>[4]</sup> Durch den Einsatz eines Kohlenhydrat-Derivates als Ausgangsverbindung in dieser Reaktion bestehen jedoch naturgemäß kaum Möglichkeiten, unterschiedlich substituierte Butenolide direkt herzustellen. Zuvor beschriebene  $\beta$ -Eliminierungen zur Synthese von (in der  $\alpha$ -Position) alkyl- oder unsubstituierten  $\gamma$ -Alkylidenbutenoliden verliefen dagegen mit geringer<sup>[5]</sup> oder ohne Stereoselektivität.<sup>[6]</sup> Wittig-Reaktionen geeigneter Phosphorylide mit Methoxymaleinsäureanhydriden verlaufen mit unerwünschter Regiochemie und zumeist unbefriedigender Stereoselektivität.<sup>[7]</sup> Durch Wittig-Reaktionen alkylsubstituierter Maleinsäureanhydride<sup>[8]</sup> oder durch andere Methoden<sup>[9]</sup> sind lediglich E/Z-Gemische von (in der  $\alpha$ -Position) alkyl- oder unsubstituierten  $\gamma$ -Alkylidenbutenoliden hergestellt worden.

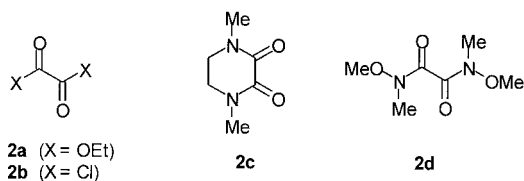
Insgesamt ist unseres Wissens nach keine Methode bekannt, die einen direkten und stereoselektiven Zugang zu einer großen Bandbreite unterschiedlich substituierter  $\gamma$ -

[\*] Dr. P. Langer, M. Stoll  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Tammannstraße 2, D-37077 Göttingen  
Fax: (+49) 551-399475  
E-mail: planger@uni-goettingen.de

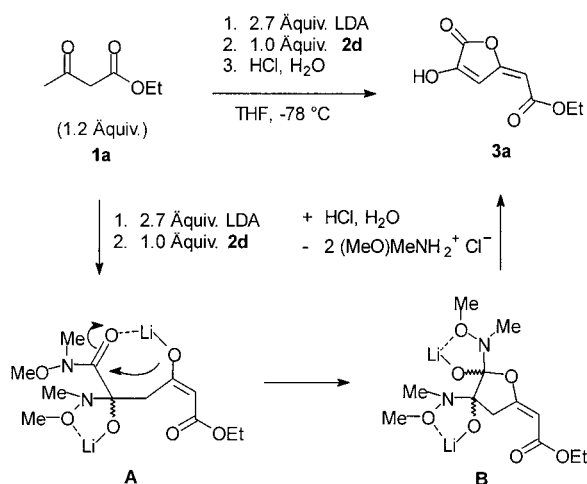
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert (Liebig-Stipendium und Sachmittel für P.L.). P.L. dankt Herrn Prof. Dr. A. de Meijere für seine Unterstützung und Dr. P. R. Schreiner für kritische Anmerkungen.

Alkylidenbutenolide bietet. Unser Konzept hierfür ist die direkte Cyclisierung von 1,3-Dicarbonylverbindungen mit Oxalsäure-Dielektrophilen **2**. Trotz der Einfachheit dieser Idee ist es bemerkenswerterweise erst 1990 erstmals gelungen, 1,3-Dicarbonylverbindungen, die ein terminales Wasserstoffatom tragen (z. B. Acetylaceton), mit Oxalylchlorid in Gegenwart von Lewis-Säuren zu cyclisieren.<sup>[10]</sup> Die Cyclisierung erfolgte dabei über das *zentrale* Kohlenstoffatom des Nucleophils verlaufen. Diese Methode ermöglicht einen einfachen regio- und stereoselektiven Zugang zu einer Reihe von  $\gamma$ -Alkylidenbutenoliden. Die 1,3-Dicarbonylverbindungen wurden in Form ihrer ambidenten Dianionen eingesetzt, um die gewünschte Regioselektivität zu erzielen.<sup>[11, 12]</sup>

Erste Experimente ergaben allerdings, daß die Umsetzung des Dianions des Acetessigesters **1a** mit Oxalsäureethylester **2a** oder Oxalylchlorid **2b** (durch Überaddition, Polymerisation oder Zersetzung) zur Bildung komplexer, nicht trennbarer Gemische führte (siehe Tabelle 1). Auch die Reaktion des Dianions von **1a** mit 1,4-Dimethylpiperazin-2,3-dion **2c**,<sup>[13]</sup>



das zuvor erfolgreich mit zwei Äquivalenten monofunktionaler Organolithiumverbindungen kondensiert worden war, verlief erfolglos. Glücklicherweise konnte das Problem schließlich durch den Einsatz des 1995 beschriebenen Weinreb-Amids<sup>[14]</sup> *N,N*-Dimethoxy-*N,N'*-dimethylethandiamid **2d**, welches bisher ebenfalls lediglich mit einfachen Monolithiumverbindungen wie Phenyllithium kondensiert worden war,<sup>[14a]</sup> gelöst werden. Durch Umsetzung dieses Weinreb-Oxalsäureamids mit dem Dianion des Acetessigesters **1a** konnte nun eine Cyclisierung induziert und das  $\gamma$ -Alkylidenbutenolid **3a** in 75 % Ausbeute hergestellt werden (Schema 1, Tabelle 1). Das Produkt entstand sowohl regioselektiv (durch Cyclisierung über das terminale Kohlenstoff- und über das benachbarte Sauerstoffatom des Dianions) als auch vollkommen stereoselektiv. Die (*E*-) Konfiguration der semicyclischen Doppelbindung konnte am Beispiel des  $\gamma$ -Alkylidenbutenolids **3b**, welches durch Umsetzung von **2d** mit dem Dianion von Acetessigsäure-*tert*-butylester **1b** in 73 % Ausbeute hergestellt wurde (Tabelle 2), durch NOE-NMR-Messungen zweifelsfrei bewiesen werden. Optimale Ausbeuten wurden erzielt, wenn 1.2 Äquivalente des Dianions eingesetzt wurden, wenn das Weinreb-Oxalamid **2d** zur Lösung des Dianions bei  $-78^\circ\text{C}$  zugegeben wurde und wenn die Reaktionslösung innerhalb von ca. 6 h auf Raumtemperatur aufgewärmt und anschließend mit Salzsäure versetzt wurde



Schema 1. Ein möglicher Mechanismus der Reaktion des Dianions von **1a** mit *N,N*-Dimethoxy-*N,N'*-dimethylethandiamid **2d**. LDA = Lithiumdiisopropylamid.

Tabelle 1. Optimierung der Reaktion des Dianions von **1a** mit den Oxalsäure-Dielektrophilen **2a–d**.

Nr.	<b>2</b>	<i>T</i> [ $^\circ\text{C}$ ]	<i>t</i> [h]	Äquiv. ( <b>1a</b> )	Ausb. ( <b>3a</b> ) [%]
1	<b>a</b>	$-78 \rightarrow 20$	6	1.0	0
2	<b>b</b>	$-78 \rightarrow 20$	6	1.0	0
3	<b>c</b>	$-78 \rightarrow 20$	6	1.0	0
4	<b>d</b>	$-78 \rightarrow 20$	6	1.0	69
5	<b>d</b>	$-78 \rightarrow 20$	6	2.0	52
6	<b>d</b>	$-78 \rightarrow 20$	6	1.2	75
7	<b>d</b>	$-78 \rightarrow -40$	5	1.2	64
8	<b>d</b>	$0 \rightarrow 20$	4	1.2	0

(Tabelle 1). Mit zwei Äquivalenten des Dianions konnte **3a** in noch 52 % Ausbeute isoliert werden.

Nach Harris et al. führte die Umsetzung des Bis(*N*-Methoxy-*N*-methylamids) eines Glutarsäurederivates mit dem Dianion des Acetessigesters **1b** zur Bildung eines offenkettigen Produktes.<sup>[15a]</sup> Gar kein Umsatz wurde dagegen bei der Reaktion des einfachen *N*-Methoxy-*N*-methylacetamids mit dem Monoanion von Acetophenon erhalten.<sup>[15b]</sup> Bei der von uns vorgestellten, unseres Wissens nach ersten Cyclisierung eines Bis-Weinreb-Amids ist offenbar die intramolekulare Bildung des Fünfringes gegenüber der Bildung offenkettiger 1:2-Produkte bevorzugt. Das Produkt wird wahrscheinlich durch den regioselektiven Angriff des terminalen Kohlenstoffatoms des Dianions auf das Substrat und die anschließende ebenfalls regioselektive Cyclisierung über das benachbarte Sauerstoffatom gebildet. Unsere Arbeitshypothese zur Erklärung der Regioselektivität des Ringschlusses besteht in der Komplexbildung eines Lithiumatoms durch das Amid- und das Enolat-Sauerstoffatom im Intermediat **A** (Schema 1). Diese Chelatisierung bringt die Amid- und die Enolatfunktion in Nachbarschaft zueinander und begünstigt somit einen regioselektiven Ringschluß unter Bildung des Intermediats **B**.<sup>[16]</sup> Die beiden fünfgliedrigen Chelatkomplexe des Intermediats **B** werden schließlich unter Bildung der Carbonylgruppen durch Salzsäure gespalten. Die Tatsache, daß bei der Umsetzung *E*-konfigurierter  $\gamma$ -Alkylidenbutenolide mit Chlorsulfonsäure<sup>[8]</sup> und bei deren Herstellung durch stereo-

spezifische Eliminierung bei nicht genügend tiefer Temperatur<sup>[4c]</sup> Gemische geometrischer Isomere erhalten werden, legt die Vermutung nahe, daß die in der vorliegenden Arbeit beobachtete Stereoselektivität zugunsten der Bildung *E*-konfigurierter  $\gamma$ -Alkylidenbutenolide nicht thermodynamisch, sondern kinetisch kontrolliert ist.

Durch Umsetzung des Weinreb-Oxalamids **2d** mit den Dianionen von Acetylaceton **1c**, *N,N*-Diethylacetessigsäureamid **1d** und Benzoylaceton **1e** konnten die  $\gamma$ -Alkylidenbutenolide **3c**, **3d** bzw. **3e** in zumeist guten Ausbeuten und mit sehr guten Stereoselektivitäten erhalten werden (Tabelle 2).

Tabelle 2. Synthese der  $\gamma$ -Alkylidenbutenolide **3a–q**.<sup>[a]</sup>

	(1.2 Äquiv.)			
	<b>1a–q</b>		<b>3a–q</b>	
<b>3</b>	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	Ausb. [%]
<b>a</b>	H	H	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	75
<b>b</b>	H	H	OC(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	73
<b>c</b>	H	H	CH <sub>3</sub>	56
<b>d</b>	H	H	N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	63
<b>e</b>	H	H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	57
<b>f</b>	CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>3</sub>	70
<b>g</b>	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	54
<b>h</b>	H	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	71
<b>i</b>	H	CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	OCH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	43
<b>j</b>	H	–CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O–		73
<b>k</b>	H	–CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> )O–		60
<b>l</b>	H	–CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> )O–		38
<b>m</b>	CH <sub>3</sub>	–CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> O–		20
<b>n</b>	H	–CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> –		75
<b>o</b>	H	–CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> –		23
<b>p</b>	H	–CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )–		74
<b>q</b>	H	–(C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> )O–		52

[a] Im Fall von **3a–e** und von **3h–q** betrug das *E*:*Z*-Verhältnis >98:2; bei **3f** und **3g** betrug es 1:40 bzw. <2:98.

Obwohl für die Synthese des Butenolids **3c** in drei Experimenten eine *E*/*Z*-Selektivität von >98:2 erzielt wurde, ist in einem Experiment (wahrscheinlich aufgrund zu hoher Temperatur bei der Zugabe von **2d**) lediglich ein Isomerengemisch (5:1) isoliert worden, was eine unabhängige Bestätigung der *E*-Konfiguration der semicyclischen Doppelbindung ermöglichte: In Analogie zu den <sup>1</sup>H-NMR-Daten ähnlicher Verbindungen<sup>[4]</sup> wiesen beide CH-Signale der Hauptkomponente (*E*)-**3c** eine größere chemische Verschiebung als die entsprechenden Signale der Minderkomponente (*Z*)-**3c** auf. Ausgehend von den R<sup>1</sup>- oder R<sup>2</sup>-substituierten Acetessigestern **1f–i** wurden die entsprechend substituierten Butenolide **3f–i** in guten Ausbeuten und mit sehr guten Stereoselektivitäten hergestellt. Im Falle der Butenolide **3f** und **3g** wurden ausgezeichnete Stereoselektivitäten zugunsten der *Z*-Isomere erzielt. Die *Z*-Konfiguration von **3g** wurde durch NOE-NMR-Messungen zweifelsfrei bewiesen. Die vollständige Selektivitätsumkehr erklären wir mit dem sterischen Einfluß der Alkylsubstituenten in der  $\beta$ -Position des Butenolids.<sup>[8]</sup>

Durch den Einsatz cyclischer 1,3-Dicarbonylverbindungen **1j–o** ließen sich die interessanten  $\gamma$ -Alkylidenbutenolide des Typs **3j–o** auf einfache Weise synthetisieren: Die Umsetzung des Oxalamids **2d** mit den Dianionen der 2-Acetyl- $\gamma$ -butyrolactone **1j–m** lieferte die Butenolide **3j–m** in zumeist guten Ausbeuten und mit sehr guten Stereoselektivitäten zugunsten der *E*-Isomere. Ausgehend von 2-Acetylcyclopentanon **1n** konnte das Butenolid **3n** in guter Ausbeute hergestellt werden. Weiterhin wurde ausgehend von 2-Acetylcyclohexanon **1o** das Butenolid **3o** hergestellt. Die geringe Ausbeute kann durch die notwendige Abtrennung des regioisomeren Nebenproduktes, das durch Cyclisierung über das sekundäre  $\alpha$ -ständige Ringkohlenstoffatom von 2-Acetylcyclohexanon entstanden ist, erklärt werden. Die Reaktion von **2d** mit dem Dianion von 2-Acetyltetralon **1p** lieferte das Butenolid **3p** in guter Ausbeute und mit sehr guter Stereoselektivität. Durch Umsetzung von **2d** mit dem, unseres Wissens nach bisher nicht beschriebenen Dianion von 3-Acetyl-2,3-dihydrobenzofuran-2-on **1q** konnte das  $\gamma$ -Alkylidenbutenolid **3q**, ein Analogon des Naturstoffs Calycin,<sup>[17]</sup> in guter Ausbeute und mit sehr guter Stereoselektivität erhalten werden.

Durch Cyclisierung der Dianionen der Dicarbonylverbindungen **1a–q** mit *N,N'*-Dimethoxy-*N,N'*-dimethylethandiamid **2d** konnten eine Reihe unterschiedlich substituierter  $\alpha$ -Hydroxy- $\gamma$ -alkylidenbutenolide regio- und stereoselektiv hergestellt werden. Die für die Butenolide **3a–q** erzielten Ausbeuten sind angesichts der Tatsache, daß aufgrund der labilen Oxalsäurestruktur des Weinreb-Amids **2d** prinzipiell eine Reihe von Nebenreaktionen (z. B. Decarbonylierung<sup>[14a]</sup>) möglich sind, insgesamt sehr zufriedenstellend.<sup>[18]</sup> Die vorgestellte Reaktion ist eine erhebliche Erweiterung der Methoden, die zur Herstellung der pharmakologisch relevanten und für die Naturstoffsynthese wichtigen  $\gamma$ -Alkylidenbutenolide bekannt sind, und besticht durch die Einfachheit ihrer Ausführung.

### Experimentelles

Typische Arbeitsvorschrift: Herstellung des  $\gamma$ -Alkylidenbutenolids **3a**: Eine Lösung von Lithiumdiisopropylamid (LDA) in THF wurde durch Zutropfen von *n*BuLi (1.44 mL, 3.4 mmol, 2.35 M Lösung in *n*-Hexan) zu einer Lösung von Diisopropylamin (0.44 mL, 3.4 mmol) in THF (20 mL) bei 0 °C hergestellt. Nach 15 min Rühren bei 0 °C wurde **1a** (0.19 mL, 1.47 mmol) zugegeben, und die Lösung wurde 45 min bei 0 °C gerührt. Anschließend wurden bei –78 °C zu dieser Lösung zunächst *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin (TMEDA; 0.5 mL, 3.4 mmol) und anschließend eine Lösung von **2d** (220 mg, 1.25 mmol) in THF (4 mL) zugegeben. Die Temperatur der Reaktionslösung wurde innerhalb von 5.5 h auf 0 °C erhöht. Das Kühlbad wurde entfernt, und die Reaktionsmischung wurde 30 min bei 20 °C gerührt. Anschließend wurden 4 mL einer 10proz. wäßrigen HCl-Lösung zugegeben, es wurde 10 min gerührt, wonach 20 mL einer 10proz. wäßrigen HCl-Lösung zugefügt wurden. Die wäßrige Phase wurde mehrfach mit THF/Diethylether (1/3) extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden getrocknet (MgSO<sub>4</sub>), filtriert, und das Lösungsmittel des Filtrates wurde am Rotationsverdampfer entfernt. Durch Reinigung des Rückstandes durch präparative Chromatographie (Kieselgel, Ether/Petrolether, 1/10 → 1/3) wurden 170 mg eines farblosen Feststoffes erhalten. <sup>1</sup>H-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 200 MHz):  $\delta$  = 1.32 (t, *J* = 8 Hz, 3 H, CH<sub>3</sub>), 4.22 (q, *J* = 8 Hz, 2 H, CH<sub>2</sub>), 5.71 (s, 1 H, CHCO<sub>2</sub>Et), 7.20 (s, 1 H, Ring-CH); <sup>13</sup>C-NMR ([D<sub>6</sub>]Aceton, 50 MHz):  $\delta$  = 14.43 (CH<sub>3</sub>), 60.94 (CH<sub>2</sub>), 98.68 (CHCO<sub>2</sub>Et), 108.76 (Ring-CH), 150.34, 160.74, 164.22,

166.10 (C); MS (EI, 70 eV): 184 ( $M^+$ , 17), 156 (20), 139 (69), 69 (100). Alle neuen Verbindungen wurden durch spektroskopische Methoden und durch hochaufgelöste Massenspektren und/oder Elementaranalysen charakterisiert.

Eingegangen am 25. Januar 1999 [Z12954]

International Edition: *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1803–1805

**Stichwörter:** Butenolide • C-C-Kupplungen • Dianionen • Lactone • Stereoselektive Synthesen

- [1] a) Übersichten: Y. S. Rao, *Chem. Rev.* **1976**, 76, 625–694; b) G. Pattenden, *Progr. Chem. Nat. Prod.* **1978**, 35, 133–198; c) D. W. Knight, *Contemp. Org. Synth.* **1994**, 1, 287–315.
- [2] D. Kuhnt, T. Anke, H. Besl, M. Bross, R. Herrmann, U. Mocek, B. Steffan, W. Steglich, *J. Antibiot.* **1990**, 43, 1413–1420.
- [3] a) C. G. Gallo, C. Coronelli, A. Vigevari, G. C. Lancini, *Tetrahedron* **1969**, 25, 5677–5680; b) H. Pagani, G. Lancini, G. Tamoni, C. Coronelli, *J. Antibiot.* **1973**, 26, 1–6.
- [4] a) K. Siegel, R. Brückner, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1116–1122; b) F. Goerth, A. Umland, R. Brückner, *Eur. J. Org. Chem.* **1998**, 1055–1062; c) K. Siegel, Diplomarbeit, Universität Göttingen, **1996**.
- [5] a) F. Bohlmann, C. Zdero, *Chem. Ber.* **1966**, 99, 1226–1228; b) J. B. Jones, J. M. Young, *J. Med. Chem.* **1968**, 11, 1176; c) K. Yamada, Y. Togawa, T. Kato, Y. Hirata, *Tetrahedron* **1971**, 27, 5445–5451; d) S. Tsuboi, H. Wada, S. Mimura, A. Takeda, *Chem. Lett.* **1987**, 937–938; e) eine gute Stereoselektivität wurde in einem Fall bei der Herstellung von  $\alpha,\beta$ -Dimethoxy- $\gamma$ -alkylenbutenoliden durch  $\beta$ -Eliminierung festgestellt: M. A. Khan, H. Adams, *Synthesis* **1995**, 687–692.
- [6] a) M. Ito, Y. Hirata, Y. Shibata, K. Tsukida, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1990**, 197–199; b) C. Di Nardo, L. O. Jeronic, R. M. Lederkremer, O. Varela, *J. Org. Chem.* **1996**, 61, 4007–4013.
- [7] D. W. Knight, G. Pattenden, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* **1979**, 62–69.
- [8] a) C. F. Ingham, R. A. Massy-Westropp, G. D. Reynolds, W. D. Thorpe, *Aust. J. Chem.* **1975**, 28, 2499–2510; b) R. A. Massy-Westropp, M. F. Price, *Aust. J. Chem.* **1980**, 33, 333–341.
- [9] a) I. Bell, E. R. H. Jones, M. C. Whiting, *J. Chem. Soc.* **1958**, 1313–1322; b) G. Struve, S. Seltzer, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 2109–2113; c) Lit. [1].
- [10] R. W. Saalfrank, T. Lutz, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1064–1066; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1041–1043.
- [11] a) Für die Herstellung von Dianionen von 1,3-Dicarbonylverbindungen siehe: L. Weiler, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, 92, 6702–6704; b) D. Seebach, V. Ehrig, *Angew. Chem.* **1974**, 86, 446–448; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1974**, 13, 401–403; c) Übersichten zu Dianionen: A. Maercker, *Methoden Org. Chem.* (Houben-Weyl), 4. Aufl., Bd. E19d, **1993**, 448–566; d) C. M. Thompson, D. Green, *Tetrahedron* **1991**, 47, 4223–4285.
- [12] Cyclisierungen von Dianionen mit Dielektrophilen sind wesentlich seltener als Kondensationen mit monofunktionellen Elektrophilen: a) K. G. Bilyard, P. J. Garratt, R. Hunter, E. Lete, *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 4731–4736; b) R. B. Bates, B. Gordon, T. K. Highsmith, J. J. White, *J. Org. Chem.* **1984**, 49, 2981–2987; c) K. Tanaka, H. Horiuchi, H. Yoda, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 63–70; d) A. Maercker, A. Groos, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 216–218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 210–212.
- [13] U. T. Mueller-Westerhoff, M. Zhou, *J. Org. Chem.* **1994**, 59, 4988–4992.
- [14] a) M. P. Sibi, M. Marvin, R. Sharma, *J. Org. Chem.* **1995**, 60, 5016–5023; b) Übersicht über Weinreb-Amide: M. Mentzel, H. M. R. Hoffmann, *J. Prakt. Chem.* **1997**, 339, 517–524.
- [15] a) S. G. Gilbreath, C. M. Harris, T. M. Harris, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 6172–6179; b) T. A. Oster, T. M. Harris, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 1851–1854.
- [16] Übersicht zur Struktur und Reaktivität von Lithiumenolaten: D. Seebach, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1685–1715; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1624–1654.
- [17] B. Åkermark, *Acta Chem. Scand.* **1961**, 15, 1695–1701.
- [18] Zur Decarbonylierung bei der Cyclisierung von Glycolen mit Oxalylchlorid siehe: T. Iida, T. Itaya, *Tetrahedron* **1993**, 49, 10511–10530.

## Das Hexacarbaboran *arachno*-C<sub>6</sub>B<sub>6</sub>H<sub>12</sub> und ein methyliertes Pentacarbaboran *arachno*-CH<sub>3</sub>C<sub>5</sub>B<sub>7</sub>H<sub>12</sub>: Bereiche mit beginnenden Kohlenwasserstoffeigenschaften in Boranclustern\*\*

Bohumír Grüner, Tomáš Jelínek, Zbyněk Plzák, John D. Kennedy, Daniel L. Ormsby, Robert Greatrex und Bohumil Štíbr\*

Die Grundstruktur der Kohlenwasserstoffe weist Elemente des Diamant- oder des Graphitgitters oder Kombinationen aus beiden mit peripher gebundenem Wasserstoff auf. Allen Polyborangerüsten liegen die käfigartigen Dreieckspolyeder zugrunde, deren Eckpunkte mit untereinander verbundenen BH-Einheiten besetzt sind. Bei gemischten Hydriden treten Zwischenstufen dieser Strukturtypen auf, und es besteht ein großes Interesse, zu erfahren, welcher Strukturtyp begünstigt oder benachteiligt wird, wenn das Kohlenstoff/Bor-Verhältnis verändert wird. Gibt es bei zunehmendem Kohlenstoffgehalt einen abrupten Übergang vom Borancluster zum Kohlenwasserstoffskelett oder werden vielmehr Bereiche mit Kohlenwasserstoff- bzw. Boraneigenschaften nach und nach im gleichen Molekül auftreten? Dieses Verhalten ist möglicherweise bei einem C/B-Verhältnis von ungefähr eins zu erwarten.

Das hoch substituierte Carboran C<sub>6</sub>B<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Et<sub>6</sub> **1** hat die zwölfeckige polyedrische Trommel-Struktur **I**.<sup>[1]</sup> Dies ist formal eine *arachno*-Struktur, die aus dem geschlossenen 14eckigen 1:6:6:1-D<sub>6d</sub>-Polyeder **II** durch Entfernen der apicalen sechsfach gebundenen Eckpunkte erhalten wird. Wir dagegen berichten hier, daß die unsubstituierte Verbindung C<sub>6</sub>B<sub>6</sub>H<sub>12</sub> **2** eine davon deutlich abweichende  $\mu$ -6,9-(CH=CH)-*arachno*-5,6,8,10-C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-Struktur (Abbildung 1) aufweist, in der ein zehneckiger *arachno*-C<sub>4</sub>B<sub>6</sub>-Cluster durch eine Ethylengruppe mit Kohlenwasserstoffeigenschaften überbrückt wird (Struktur **III**). Dies ist ebenfalls formal eine zwölfeckige polyedrische *arachno*-Struktur, die aus dem geschlossenen 14eckigen 2:2:2:4:2:2-C<sub>2v</sub>-Polyeder **IV** durch Entfernen zweier sechsfach gebundener Eckpunkte entsteht.

**2** wurde neben den bereit beschriebenen Tetracarbaboranen<sup>[2]</sup> und anderen Carboranen durch die Umsetzung von 4,5-C<sub>2</sub>B<sub>7</sub>H<sub>9</sub> mit Acetylen in Et<sub>2</sub>O in Gegenwart von 0.1 Äquiva-

[\*] Dr. B. Štíbr, Dr. B. Grüner, T. Jelínek, Dr. Z. Plzák  
Institute of Inorganic Chemistry  
Academy of Sciences of the Czech Republic  
25068 Řež (Tschechische Republik)  
Fax: (+42)02-20941502  
E-mail: stibr@iic.as.cz

Dr. J. D. Kennedy, D. L. Ormsby, Dr. R. Greatrex  
The School of Chemistry  
University of Leeds, Leeds LS29JT (Großbritannien)

[\*\*] 37. Mitteilung der Řež-Leeds Anglo-Czech Polyhedral Collaboration (ACPC). Diese Arbeit wurde von der Grant Agency der Tschechischen Republik (Grant 203/97/0060), vom britischen EPSRC (Grant GR/F43215 und GR/J56929) und von der Royal Society (London) gefördert. Wir danken Dr. Christoph van Wüllen und Dr. Mike Schmidt für die Bereitstellung der Software und Simon Barrett für die Hilfe bei den NMR-spektroskopischen Untersuchungen.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.wiley-vch.de/home/angewandte/> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.