

der Trioxansynthese unterhalb von 100 °C (also bei Reaktionen unter vermindertem Druck) wurde wie bei der unter Atmosphärendruck vorgegangen.

Eingegangen am 29. Dezember 1999 [Z14485]

- [1] a) C. E. Schweitzer, R. N. MacDonald, J. O. Punderson, *J. Appl. Polym. Sci.* **1959**, *1*, 158; b) T. A. Koch, P. E. Lindvig, *J. Appl. Polym. Sci.* **1959**, *1*, 164; c) W. H. Linton, H. H. Goodman, *J. Appl. Polym. Sci.* **1959**, *1*, 179–184.  
 [2] C. Walling, F. Brown, K. Bartz (Celanese), US-A 3027352, **1962**.  
 [3] a) Y. Kobayashi, I. Suzuki, S. Ishida, *Hydrocarbon Process.* **1972**, *51*(11), 111; b) K. Matsuzaki, J. Masamoto, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 1729.  
 [4] J. Masamoto, T. Iwasako, K. Yoshida, K. Matsuzaki, K. Kagawa, H. Nagahara, *Makromol. Chem. Macromol. Symp.* **1991**, *42/43*, 409.  
 [5] J. S. T. Wall (Celanese), JP-A 73-11357, **1973**.  
 [6] Verdampfungswärmen einer wässrigen Formaldehyd-Trioxan-Mischung: Wasser: 2.4, Formaldehyd: 2.0, Trioxan: 0.46 kJ g<sup>-1</sup>.  
 [7] Wenn die Trioxankonzentration im Destillat eines einzelnen Verdampfungsschrittes 10 Gew.-% beträgt, ist mit Dampf als Wärmequelle der Energiebedarf der Trioxansynthese etwa 10 g Dampf für 1 g Trioxan.  
 [8] A. Aoshima, *Shokubai* **1987**, *29*, 378.  
 [9] A. Aoshima, S. Tonomura, S. Yamamatsu, *Polym. Adv. Technol.* **1990**, *2*, 127.  
 [10] A. Aoshima, *Shokubai* **1991**, *33*, 34.

## Synthese und Reaktivität von $[(\text{CO})_5\text{Cr}]_3\text{Pb}]^{2-}$ , einer ungesättigten Verbindung mit trigonal-planar koordiniertem Blei

Peter Rutsch und Gottfried Huttner\*

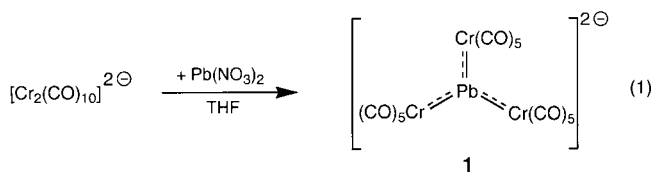
Professor Arndt Simon zum 60. Geburtstag gewidmet

Verbindungen **A**, die ein Hauptgruppenelement in trigonal-planarer Umgebung an drei Übergangsmetallorganische 16-Valenzelektronenbausteine  $\text{L}_n\text{M}$  gebunden enthalten (z. B.  $\text{L}_n\text{M} = (\text{CO})_4\text{Fe}$ ,  $\text{E} = \text{In}$ ,  $x = 3$ ;<sup>[1]</sup>  $\text{L}_n\text{M} = (\text{CO})_4\text{Fe}$ ,  $\text{E} = \text{Sn}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $x = 2$ ;<sup>[2]</sup>  $\text{L}_n\text{M} = (\text{CO})_5\text{Cr}$ ,  $\text{E} = \text{Sn}$ ,  $x = 2$ ;<sup>[3]</sup>  $\text{L}_n\text{M} = (\text{CO})_5\text{Cr}$ ,  $\text{E} = \text{Sb}$ ,  $x = 1$ ;<sup>[4]</sup>  $\text{L}_n\text{M} = \text{Cp}(\text{CO})_2\text{Mn}$ ,  $\text{E} = \text{Te}$ ,  $x = 0$ ;<sup>[5]</sup>) sind im

weitesten Sinne isoelektronische Analoga zu wohl bekannten Vier-Zentren-sechs- $\pi$ -Elektronen-Systemen wie  $\text{NO}_3^-$  und  $\text{CO}_3^{2-}$ . Der  $\text{p}_\pi\text{-p}_\pi$ -Wechselwirkung in Systemen wie  $\text{CO}_3^{2-}$  entspricht die Metall- $\text{d}_\pi$ -Hauptgruppenelement- $\text{p}_\pi$ -Wechselwirkung in den metallorganischen Derivaten.<sup>[6]</sup> Der ungesättigte Charakter dieser metallorganischen  $\pi$ -Systeme zeigt sich in kurzen M-E-Bindungen<sup>[1–5]</sup> sowie in deren spektroskopischem Verhalten.<sup>[3]</sup>

[\*] Prof. Dr. G. Huttner, Dipl.-Chem. P. Rutsch  
 Anorganisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg  
 Im Neuenheimer Feld 270, 69120 Heidelberg (Deutschland)  
 Fax: (+49) 6221-545-707  
 E-mail: g.huttner@indi.aci.uni-heidelberg.de

Die NMR-Signale der trigonal-planar koordinierten Hauptgruppenelemente sind jeweils stark zu tiefem Feld verschoben.<sup>[3, 7]</sup> Dies trifft auch für **1** zu, das aus der Umsetzung von Dinatriumdecacarbonyldichromat mit Bleinitrat erhalten wird [Gl. (1)]. Das <sup>207</sup>Pb-NMR-Signal von **1** liegt tieffeld-



verschoben bei  $\delta = 7885$  und belegt, in Einklang mit den Strukturdaten (Abbildung 1),<sup>[8]</sup> den ungesättigten Charakter von **1**.

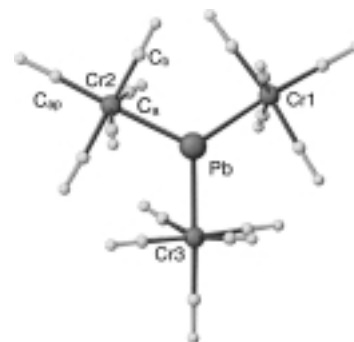
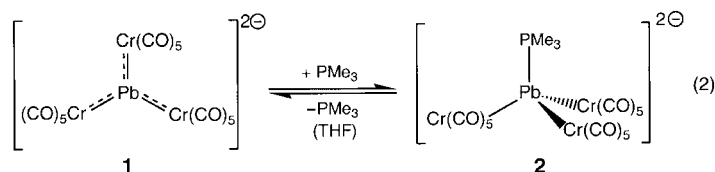


Abbildung 1. Struktur von **1** im Kristall von  $[(\text{PPh}_4)^+]_2 \cdot \text{1}$ .<sup>[8]</sup> Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Pb–Cr1 273.3(1), Pb–Cr2 272.6(1), Pb–Cr3 272.8(1), Cr–C<sub>a</sub> 184.5(1)–188.5(1), Cr–C<sub>b</sub> 186.1(1)–190.0(3), Cr–C<sub>ap</sub> 183.8(2)–185.7(3); Cr1–Pb–Cr2 119.7(6), Cr1–Pb–Cr3 120.8(6), Cr2–Pb–Cr3 117.9(5), C<sub>a</sub>–Cr–C<sub>a</sub> 160.0(4)–169.0(6), C<sub>b</sub>–Cr–C<sub>b</sub> 172.1(6)–176.5(6); Torsionswinkel  $\tau$  [°]: X–Pb–Cr–C<sub>a</sub> 18–26 (das Referenzatom X befindet sich auf einer durch das Bleizentrum verlaufende Referenzachse, die senkrecht auf der Ebene Cr1–Cr2–Cr3 steht).

Ein chemischer Nachweis für den ungesättigten Charakter von  $\pi$ -Systemen des Typs **A** steht bisher jedoch aus. Wir fanden nun, dass **1** in Gegenwart von  $\text{PMe}_3$  mit seinem Basenaddukt **2** im Gleichgewicht steht [Gl. (2)]. Aus der



Temperaturabhängigkeit der <sup>31</sup>P-NMR-Spektren von **2** ergeben sich die folgenden thermodynamischen Parameter für die Lage des Bildungsgleichgewichtes von  $[(\text{PPh}_4)^+]_2 \cdot \text{2}$ :  $K_{298} = 1.86$ ,  $\Delta H = -(59 \pm 2) \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\Delta S = (-194 \pm 9) \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ . Während demnach in äquimolaren Mischungen von **1** und  $\text{PMe}_3$  **2** erst bei Temperaturen unterhalb 213 K (innerhalb der Genauigkeit des NMR-Experimentes) quantitativ gebildet wird, kann das Tetraphenylphosphoniumsalz von **2** aus THF/EtOH schon bei Raumtemperatur kristallisiert werden. Die Strukturanalyse von **2** (Abbildung 2) belegt die Koordination

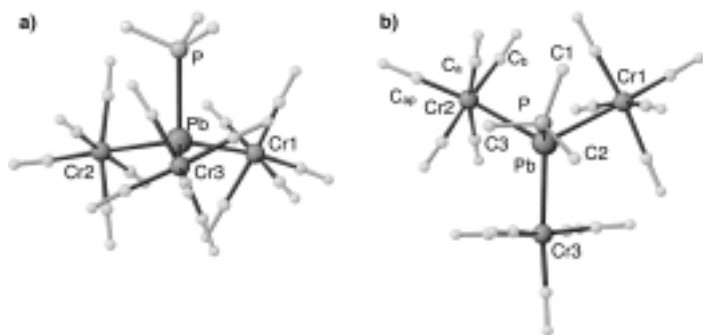


Abbildung 2. Zwei Ansichten der Struktur von **2** im Kristall von  $[(\text{PPh}_4)^+ ]_2 \cdot \mathbf{2}$ .<sup>[8]</sup> Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [°]: Pb–Cr1 282.2(1), Pb–Cr2 282.7(1), Pb–Cr3 281.6(1), Pb–P 284.4(2), Cr–C<sub>a</sub> 186.5(2)–190.3(2), Cr–C<sub>b</sub> 185.9(3)–191.4(2), Cr–C<sub>ap</sub> 181.3(2)–182.5(2); Cr1–Pb–Cr2 114.8(5), Cr1–Pb–Cr3 117.5(6), Cr2–Pb–Cr3 118.2(6), P–Pb–Cr1 100.0(5), P–Pb–Cr2 101.7(6), P–Pb–Cr3 99.1(5), C<sub>a</sub>–Cr–C<sub>a</sub> 168.0(5)–171.9(6), C<sub>b</sub>–Cr–C<sub>b</sub> 172.0(6)–175.8(5); Torsionswinkel  $\tau$  [°]: P–Pb–Cr–C<sub>a</sub> 24–27.

der Lewis-Base  $\text{PMe}_3$  an das koordinativ ungesättigte Bleizentrum.<sup>[8]</sup> Der Pb–P–Abstand liegt mit 284 pm im üblichen Bereich.<sup>[9]</sup> Die im  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektrum beobachtete  $^2J_{\text{P–Pb}}$ -Kopplung von 1567 Hz entspricht diesem Befund.<sup>[9]</sup> Während bei **1** das Bleizentrum annähernd in der von den drei Chromatomen aufgespannten Ebene liegt (Abweichung 13 pm, Abbildung 1), liegt es in **2** 38 pm über dieser Ebene, und zwar auf der dem Liganden zugewandten Seite (Abbildung 2 a). Die Winkel Cr–Pb–Cr (117°) und P–Pb–Cr (101°) weichen dennoch stark von den für ein ideales Tetraeder erwarteten Werten ab; durch die Anlagerung der Lewis-Base  $\text{PMe}_3$  ist die trigonal planare Koordination des Zentralelementes Blei in **1** (Abbildung 1) nur vergleichsweise wenig pyramidalisiert.<sup>[10]</sup>

Die Pb–Cr-Bindungen, die in **1** durch Mehrfachbindungsanteile auf 273 pm verkürzt sind (Abbildung 1), sind in **2**, entsprechend ihrem stärker gesättigten Charakter, auf 282 pm aufgeweitet (Abbildung 2). Mit der Umsetzung von **1** zu **2** und der vollständigen Charakterisierung beider Verbindungen ist der ungesättigte Charakter von Vier-Zentren-sechs- $\pi$ -Elektronen-Systemen des Typs **A** nun auch durch deren Reaktivität an einem Beispiel belegt.

## Experimentelles

Experimentelle Bedingungen siehe Lit. [3],  $^{207}\text{Pb}$ -NMR-Spektren siehe Lit. [9c]. C,H-Analysen: Mikroanalytisches Laboratorium, Organisch-chemisches Institut der Universität Heidelberg.

Synthese von  $[\text{PPh}_4][\{(\text{CO})_5\text{Cr}_3\text{Pb}\}]$  ( $[(\text{PPh}_4)^+ ]_2 \cdot \mathbf{1}$ ): Zu einer gelben Lösung von 860 mg (2 mmol)  $\text{Na}_2[\text{Cr}_2(\text{CO})_{10}]$  in 50 mL THF werden unter Rühren 331 mg (1 mmol)  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  zugegeben. Innerhalb von 4 h wird die Lösung intensiv violett, sie wird durch 5 cm Kieselgur abgesaugt und auf 3 mL eingeeengt. Die chromatographische Reinigung erfolgt über 15 cm Kieselgel.  $[\text{Cr}(\text{CO})_6]$  und  $\text{Na}_2[\{(\text{CO})_5\text{Cr}_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\}]$  (zur Struktur siehe Lit. [8]) werden mit THF/ $\text{Et}_2\text{O}$  (1/1) abgetrennt. Das Dinatriumsalz von **1** wird mit EtOH in einer tiefvioletten Bande eluiert. Nach dem Einengen wird eine Lösung von 740 mg (2 mmol)  $[\text{PPh}_4]\text{Cl}$  in Ethanol zugegeben, worauf  $[\text{PPh}_4][\{(\text{CO})_5\text{Cr}_3\text{Pb}\}]$  als schwarzer Niederschlag ausfällt, Ausbeute 640 mg (47%, bezogen auf  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ). Das Produkt wird in 3 mL THF gelöst und durch Überschichten mit Ethanol nach 6 d bei Raumtemperatur in Form schwarzer Kristalle isoliert, Ausbeute 430 mg (32%).  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 7.92$ – $7.68$  (m, 40H;  $\text{H}_{\text{arom}}$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 230.8$  (s, 3 C;  $\text{C}_{\text{ax}}$ ), 223.2 (s, 12 C;  $\text{C}_{\text{aq}}$ ), 136.5–118.2 (m, 48 C;  $\text{C}_{\text{arom}}$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR:  $\delta = 22.5$  (s, 2 P;  $\text{Ph}_4\text{P}$ );  $^{207}\text{Pb}$ -NMR:  $\delta = 7885$  (s, 1 Pb); IR (THF):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 2008$  (w), 1977

(vs), 1911 (vs), 1857  $\text{cm}^{-1}$  (vs); UV/Vis (THF):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 331$  (20500), 428 (5600), 534 nm ( $1600 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ); Elementaranalyse (%): C 51.69 (ber.: 51.75), H 3.20 (ber.: 2.75).

Synthese von  $[\text{PPh}_4][\{(\text{CO})_5\text{Cr}_3\text{PbP}(\text{CH}_3)_3\}]$  ( $[(\text{PPh}_4)^+ ]_2 \cdot \mathbf{2}$ ): 430 mg  $[(\text{PPh}_4)^+ ]_2 \cdot \mathbf{1}$  (0.32 mmol) werden in 4 mL THF gelöst und unter Rühren mit 1 mL 1.0 M  $\text{PMe}_3$ -Lösung in THF (1 mmol) versetzt. Die Reaktionslösung wird mit Ethanol überschichtet; nach 5 d erhält man 270 mg  $[(\text{PPh}_4)^+ ]_2 \cdot \mathbf{2}$  in Form schwarzer Kristalle (60%, bezogen auf  $[(\text{PPh}_4)^+ ]_2 \cdot \mathbf{1}$ ).  $^1\text{H}$ -NMR:  $\delta = 7.92$ – $7.68$  (m, 40H;  $\text{H}_{\text{arom}}$ ), 1.07 (s, 9H;  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$ -NMR:  $\delta = 231.1$  (s, 3 C;  $\text{C}_{\text{ax}}$ ), 223.8 (s, 12 C;  $\text{C}_{\text{aq}}$ ), 136.4–118.2 (m, 48 C;  $\text{C}_{\text{arom}}$ ), 15.5 (s, 3  $\text{CH}_3$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR (25 °C):  $\delta = 22.5$  (s, 2 P;  $\text{Ph}_4\text{P}$ ), –114.3 (s, 1 P,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{31}\text{P}$ -NMR (–90 °C):  $\delta = 22.5$  (s, 2 P;  $\text{Ph}_4\text{P}$ ), –180.06 (s,  $^2J_{\text{P–Pb}} = 1567 \text{ Hz}$ , 1 P,  $\text{P}(\text{CH}_3)_3$ );  $^{207}\text{Pb}$ -NMR (–90 °C):  $\delta = 7813$  (s, 1 Pb); IR (THF, 25 °C):  $\tilde{\nu}(\text{CO}) = 1977$  (vs), 1907 (vs), 1857  $\text{cm}^{-1}$  (vs); UV/Vis (THF, 25 °C):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 327$  (19800), 428 (5100), 541 nm ( $1400 \text{ M}^{-1} \text{cm}^{-1}$ ); Elementaranalyse (%): C 51.53 (ber.: 51.53), H 3.61 (ber.: 3.21).

Eingegangen am 27. Dezember 1999 [Z14470]

- [1] V. G. Albano, M. Cane, M. C. Iapaluci, G. Longoni, M. Monari, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 407, C9–C12.
- [2] J. M. Cassidy, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **1989**, 28, 2494–2496.
- [3] P. Kircher, G. Huttner, K. Heinze, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 562, 217–227.
- [4] G. Huttner, U. Weber, B. Sigwarth, O. Scheidsteger, H. Lang, L. Zsolnai, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 282, 331–348.
- [5] M. Herberhold, D. Reiner, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 46–47; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 59–60.
- [6] R. Hofmann, *Angew. Chem.* **1982**, 94, 725–808; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, 94, 711–794.
- [7] B. Schiemenz, G. Huttner, L. Zsolnai, P. Kircher, T. Diercks, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 187–191.
- [8] Kristallstrukturdaten: Die Röntgenstrukturanalysen wurden auf einem Nonius-Kappa-CCD-Diffraktometer mit  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung durchgeführt ( $\lambda_{\text{Mo}} = 0.71074 \text{ \AA}$ ). Datensammlung- und Reduktion wurden unter Verwendung der Nonius-Software durchgeführt.<sup>[11]</sup> Die Strukturlösung und -verfeinerung unter Verwendung des SHELXTL-PLUS-Softwarepakets; die Strukturen wurden mit Direkten Methoden mit SHELXS-86 gelöst und mit SHELXL-93 verfeinert.<sup>[12]</sup> Das Programm XPMa wurde zur graphischen Bearbeitung der Daten verwendet.<sup>[13]</sup> Die Abbildungen wurden mit WINRAY-32 erstellt.<sup>[14]</sup> Die Verfeinerung erfolgte anisotrop gegen  $F^2$ , Wasserstoffatome wurden auf berechneten Positionen eingesetzt. **1**: Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 1277.4(3)$ ,  $b = 1956.0(4)$ ,  $c = 2436.8(5) \text{ pm}$ ,  $\beta = 103.63(3)^\circ$ ,  $V = 5917 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.641 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 52.1^\circ$ ,  $Z = 4$ , 71438 gemessene Reflexe, 11474 unabhängige Reflexe, davon beobachtet 5485 ( $I > 2\sigma(I)$ ), 758 verfeinerte Parameter,  $R = 0.070$ ,  $R_w = 0.112$ , max. Restelektronendichte  $1.54 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ . **2**: Raumgruppe  $P1$ ,  $a = 1422.2(3)$ ,  $b = 1902.5(4)$ ,  $c = 2609.1(5) \text{ pm}$ ,  $\alpha = 100.58(3)$ ,  $\beta = 103.63(3)$ ,  $\gamma = 108.48(3)^\circ$ ,  $V = 6490 \times 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.543 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $2\theta_{\text{max}} = 55.0^\circ$ ,  $Z = 4$ , 58282 gemessene Reflexe, 29826 unabhängige Reflexe, davon beobachtet 19004 ( $I > 2\sigma(I)$ ), 1463 verfeinerte Parameter,  $R = 0.077$ ,  $R_w = 0.204$ , max. Restelektronendichte  $2.39 \times 10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$ . Die beiden kristallographisch unabhängigen Anionen **2** stimmen in allen wesentlichen Strukturmerkmalen überein. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no.“ CCDC-137594 (**1**), -137593 (**2**) und -137592 ( $\text{Na}_2[\{(\text{CO})_5\text{Cr}_2\text{Pb}(\text{NO}_3)_2\}]$ ) 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).
- [9] a) A. H. Cowley, D. M. Giolando, R. A. Jones, C. M. Nunn, J. M. Power, *Polyhedron* **1988**, 7, 1909–1910; b) S. C. Goel, M. Y. Chiang, D. J. Rauscher, W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 160–169; c) A. Winkler, W. Bauer, F. W. Heinemann, V. G. Montalvo, M. Moll, J. Ellermann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 437–444; d) A. L. Balch, D. E. Oram, *Organometallics* **1986**, 5, 2159–2161.
- [10] Die Verbindungen  $\text{H}[\text{E}(\text{CO})_4]_3^{2-}$  (E = As, Sb) sind im weiteren Sinne isoelektronisch zu **2**, wengleich ihre Beziehung zu den

ungesättigten Analoga  $[E\{Fe(CO)_4\}_3]^-$  chemisch nicht belegt ist, zumal diese bisher unbekannt sind. a) R. E. Bachmann, S. K. Miller, K. H. Whitmire, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2075–2076; b) P. Henderson, M. Rossignoli, R. C. Burns, M. L. Scudder, D. C. Craig, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1641–1647; c) R. E. Bachmann, S. K. Miller, K. H. Whitmire, *Organometallics* **1995**, 14, 796–803.

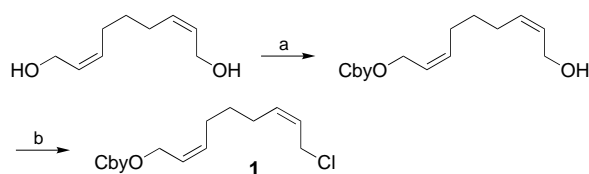
- [11] Collect, datacollection software, Nonius, **1998** (<http://www.nonius.com>).  
 [12] a) G. M. Sheldrick, SHELXS-86 Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1986**; b) G. M. Sheldrick, SHELXL-93 Program for Crystal Structure Refinement, Universität Göttingen, **1993** (<http://www.shelx.uni-ac.gwdg.de/shelx/index.html>); c) *International Tables for X-Ray Crystallography*, Vol. 4, Kynoch, Birmingham, **1974**.  
 [13] L. Zsolnai, G. Huttner, XPMa, Universität Heidelberg, **1998** (<http://www.rzuser.uni-heidelberg.de/~v54/xpm.html>).  
 [14] R. Soltek, G. Huttner, WINRAY-32, Universität Heidelberg, **1998** (<http://www.rzuser.uni-heidelberg.de/~v54>).

## Enantioselektive Synthese von funktionalisierten 1,5-Cyclononadienen durch intramolekulare Cycloalkylierung unter $\alpha,\alpha'$ -Dialkylkupplung\*\*

Alexander Deiters, Roland Fröhlich und Dieter Hoppe\*

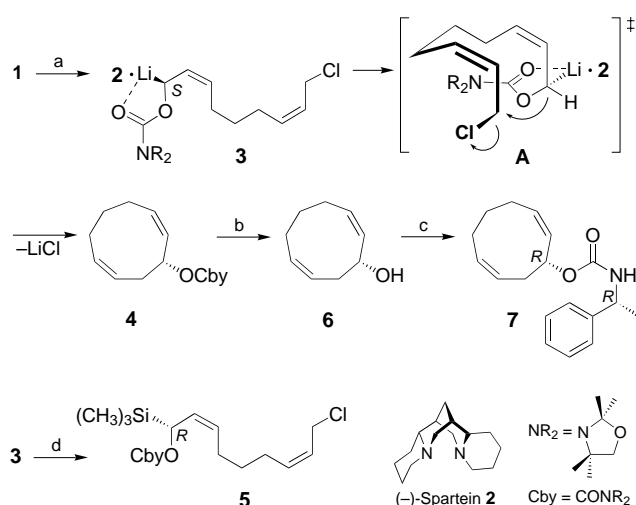
Trotz der Relevanz von Carbocyclen mittlerer Größe als wichtige Strukturelemente in biologisch aktiven Verbindungen haben sich bisher nur wenige der bekannten Ringchlussverfahren beim Aufbau von monocarbocyclischen Neunringverbindungen bewährt.<sup>[1]</sup> Als klassische Methoden sind die Acyloinkondensation von Nonandisäurediestern<sup>[2a]</sup> und die McMurry-Reaktion<sup>[2b]</sup> zu nennen;<sup>[2c]</sup> stets sind jedoch eine hohe Verdünnung des Substrats und eine lange Reaktionszeit notwendig, um akzeptable Ausbeuten zu erzielen.

Beim Versuch, das (2*Z*,7*Z*)-9-Chlor-2,7-nonadienylcarbammat **1** der Lithiierung und einer anschließenden asymmetrischen Lithium-En-Reaktion zu unterwerfen,<sup>[3]</sup> entdeckten wir eine effiziente Neunringsynthese, die selbst in 0.15 M Lösung innerhalb von 2 h nahezu nebenproduktfrei verläuft. Wie wir kürzlich berichteten, liefert das (2*E*,7*E*)-Isomer hingegen das erwartete *cis*-1,2-Dialkenylcyclopentan **14** (siehe Schema 5).<sup>[3]</sup> **1** wurde aus bekanntem *cis,cis*-Nona-2,7-dien-1,9-diol<sup>[4]</sup> aufgebaut (Schema 1).



Schema 1. Synthese des Dienylcarbamates **1**. a) 0.3 Äquiv. NaH, 0.3 Äquiv. CbyCl, THF,  $\Delta$ , 85%; b) 1.0 Äquiv. *n*BuLi, 1.3 Äquiv. MsCl, 1.0 Äquiv. LiCl, THF,  $-78^\circ\text{C} \rightarrow \text{RT}$ , 73%.<sup>[23]</sup> Cby = 2,2,4,4-Tetramethyl-1,3-oxazolidin-3-ylcarbonyl; Ms = Methansulfonyl.

Die Umsetzung von **1** mit *n*-Butyllithium/(–)-Sparteine **2**<sup>[5]</sup> in Toluol bei  $-88^\circ\text{C}$  lieferte das (1*R*,2*Z*,7*Z*)-2,7-Cyclononadienylcarbammat **4** in 73% Ausbeute und mit 88% *ee* (e.r. = 94:6; Schema 2).<sup>[6, 7]</sup> Die Zwischenstufe ist der (*S*)-konfigurierte Lithiumkomplex **3**, wie ein Abfangexperiment mit



Schema 2. Cycloalkylierung des Dienylcarbamates **1** und Synthese des Silans **5**. a) 2.0 Äquiv. *n*BuLi, 2.0 Äquiv. **2**, Toluol,  $-88^\circ\text{C}$ , 73%, e.r. = 94:6 (88% *ee*); b) 1.) 2.0 Äquiv.  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\Delta$ ; 2.) 4.0 Äquiv. KOH,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\Delta$ , 96%; c) 3.0 Äquiv. (*R*)-(+)-Phenylethylisocyanat,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\Delta$ , 63%; d) 1.5 Äquiv. *n*BuLi, 1.5 Äquiv. (–)-Sparteine, 2.7 Äquiv.  $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ , Toluol,  $-78^\circ\text{C}$ , 61%, 87% *ee*.<sup>[23]</sup>

Chlortrimethylsilan belegt, bei dem die 1-Silylverbindung (*R*)-**5** (87% *ee*) entsteht.<sup>[8, 9]</sup> Die  $\alpha,\alpha'$ -Kupplung<sup>[10]</sup> der beiden Alleyleinheiten von **3** erfolgt unter Inversion am metalltragenden C-Atom und verläuft daher vermutlich über den Übergangszustand **A**.<sup>[11]</sup>

Die Abspaltung der Carbamoylgruppe unter Bildung von (*R*)-Cyclononadienol **6** gelang mit der von uns entwickelten Deblockierungsmethode.<sup>[12]</sup> Die Addition von **6** an (*R*)-1-Phenylethylisocyanat lieferte das kristalline Carbamat **7**. Aus der Kristallstrukturanalyse<sup>[13]</sup> (Abbildung 1) folgt die relative Konfiguration *l* und damit die (*R*)-Konfiguration für (+)-**6** und (+)-**4**.

Das zu **1** analoge TBDPS-geschützte Oxydienylcarbammat (*R*)-**8** wurde aus (*S*)-Epichlorhydrin synthetisiert (Schema 3). Die Cyclisierung von (*R*)-**8** (100% *ee*) mit *n*BuLi/**2** führte zu den enantiomerenreinen Cyclononadiendiol-Derivaten (1*R*,5*S*)-**9** und (1*S*,5*S*)-**9** im Diastereomerenverhältnis 94:6 (Schema 4), welche chromatographisch leicht trennbar

[\*] Prof. Dr. D. Hoppe, Dipl.-Chem. A. Deiters, Dr. R. Fröhlich<sup>[+]</sup>  
 Organisch-chemisches Institut der Universität  
 Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)  
 Fax: (+49) 251-8339772

[+] Röntgenstrukturanalyse

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 424) und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. A.D. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Promotionsstipendium. Wir danken Frau C. Weitkamp für die hervorragende Unterstützung bei den präparativen Arbeiten. Herrn Jens Müller danken wir für die tatkräftige Mitarbeit im Rahmen eines Forschungspraktikums.

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