

Nujol eine starke und scharfe Bande für die N-H-Valenzschwingung bei  $3410\text{ cm}^{-1}$  zusätzlich zur erwarteten breiten Absorptionsbande im Bereich von  $3200\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$ <sup>[8]</sup>. Analog erhält man aus **2** und wäßriger  $\text{HBF}_4$  (Molverhältnis 1:2) den Komplex  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{Hpz})_3](\text{BF}_4)_2$  **5**, der auch durch Reaktion des solvatisierten Komplexes  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Ir}(\text{Me}_2\text{CO})_3](\text{BF}_4)_2$  **6** mit Pyrazol zugänglich ist<sup>[13]</sup>.

Das auffallend unterschiedliche Verhalten der Pyrazol- und 3,5-Dimethylpyrazol-Komplexe beruht auf dem sterischen Einfluß der Methylgruppe in 5-Position<sup>[15]</sup>, die eine andere räumliche Anordnung der Liganden erzwingt und dazu führt, daß ein Pyrazolring stärker basisch ist.

Eingegangen am 26. Mai,  
veränderte Fassung am 5. September 1986 [Z 1791]

- [1] a) A. J. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3929; b) M. J. Wax, J. M. Stryker, J. M. Buchanan, C. A. Kovac, R. G. Bergman, *ibid.* **106** (1984) 1121; c) J. K. Hoyano, A. D. McMaster, W. A. G. Graham, *ibid.* **105** (1983) 7190; d) neuere Übersicht: R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* **85** (1985) 245.
- [2] P. M. Maitlis, *Chem. Soc. Rev.* **10** (1981) 1.
- [3] L. A. Oro, D. Carmona, M. P. Puebla, M. P. Lamata, C. Foces-Foces, F. H. Cano, *Inorg. Chim. Acta* **112** (1986) L11.
- [4] J. W. Kang, K. Moseley, P. M. Maitlis, *J. Am. Chem. Soc.* **91** (1969) 5970.
- [5] **Arbeitsvorschrift: 2:** Eine Suspension von 100.0 mg (0.125 mmol) **1** in 10 mL MeOH wurde mit 51.3 mg (0.753 mmol) Pyrazol und 0.497 mmol KOH (5.84 mL einer 0.0852 molaren methanolischen Lösung) versetzt. 0.5 h Rühren, Entfernen des Lösungsmittels und Umkristallisieren aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/n\text{-Hexan}$  liefert 93.0 mg gelbe Kristalle von **2**; Ausbeute: 70%; korrekte C,H,N-Analyse.
- [6] Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 293 K) von **2** ist in Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur:  $\delta = 8.5$  ( $^1J = 128.5\text{ Hz}$ ;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 88.1 ( $^2J = 2.8$ ;  $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 139.2 ( $^1J = 183.9$ ,  $^2J = 8.2$ ,  $^3J = 5.4$ ;  $\text{C}^3$ ), 104.8 ( $^1J = 172.9$ ,  $^2J = 10.5$ ;  $\text{C}^4$ ), 136.6 ( $^1J = 181.7$ ,  $^2J = 6.9$ ;  $\text{C}^5$ ).
- [7] R. B. King, A. Bond, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 1334.
- [8] L. A. Oro, D. Carmona, M. P. Lamata, A. Tiripicchio, F. J. Lahoz, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 15, zit. Lit.
- [9] Mit Hdmzp statt Hpz wurde **3** analog zu **2** [5] erhalten; Ausbeute: 70%; IR (Nujol):  $\tilde{\nu} = 3200\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$  (m, sehr breit;  $\tilde{\nu}(\text{NH})$ ) [7]; korrekte C,H,N-Analyse.
- [10] Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum (75 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{COCD}_3$ , 293 K) von **3** zeigt Signale bei  $\delta = 8.7$  ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 88.1 ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 12.3 und 12.7 ( $\text{Me}^3$  und  $\text{Me}^5$ ), 149.9 ( $\text{C}^3$ ), 106.0 ( $\text{C}^4$ ), 144.4 ( $\text{C}^5$ ) für die beiden äquivalenten dmpz-Liganden sowie  $\delta = 14.0$  ( $\text{Me}^3$ ), 11.1 ( $\text{Me}^5$ ), 147.0 und 146.5 ( $\text{C}^3$  und  $\text{C}^5$ ), 103.3 ( $\text{C}^4$ ) für den dritten dmpz-Liganden.
- [11] Röntgen-Strukturanalyse von **3**:  $P\bar{1}$ ,  $a = 16.590(3)$ ,  $b = 9.444(1)$ ,  $c = 8.944(1)\text{ Å}$ ,  $\alpha = 100.97(1)$ ,  $\beta = 75.95(1)$ ,  $\gamma = 104.28(1)^\circ$ ,  $V = 1034.7(3)\text{ Å}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $R = 0.044$  für 4378 unabhängige Reflexe mit  $I > 3\sigma(I)$  (Philips-PW-1100-Diffraktometer,  $\text{CuK}\alpha$ ). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52145, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [12] **Arbeitsvorschrift: 4:** Eine Lösung von 150.0 mg (0.244 mmol) **3** in 10 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Me}_2\text{CO}$  (Volumenverhältnis 4:1) und 0.244 mmol  $\text{HBF}_4$  (48.6  $\mu\text{L}$  einer wäßrigen Lösung mit 35 Gew.-%  $\text{HBF}_4$ ) wurde 0.5 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Einengen der Lösung fielen bei Zugabe von  $\text{Et}_2\text{O}$  gelbe Kristalle aus, die abfiltriert, mit  $\text{Et}_2\text{O}$  gewaschen und an der Luft getrocknet wurden. Ausbeute: 144.1 mg (84%); korrekte C,H,N-Analyse.
- [13] **Arbeitsvorschrift: 5:** Aus **2**: Analog zur Darstellung von **4** aus **3** [12], aber mit einem Molverhältnis  $\text{HBF}_4$ :**2** = 2:1. Ausbeute: 74%. Aus **6** [14]: 102.4 mg (1.504 mmol) Pyrazol wurden zu einer Lösung von **6** (in situ hergestellt durch Behandeln von 150.2 mg (0.188 mmol) **1** in 10 mL  $\text{Me}_2\text{CO}$  mit 147.1 mg (0.755 mmol)  $\text{AgBF}_4$ ) gegeben. Die Lösung wurde 1 h gerührt. **5** fiel nach Einengen der Lösung im Vakuum und Zugabe von  $\text{Et}_2\text{O}$  aus. Ausbeute: 213.0 mg (80%);  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum (200 MHz,  $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$ , 293 K, externes TMS):  $\delta = 1.64$  ( $\text{C}_5\text{Me}_5$ ), 6.72 ( $\text{H}^4$ ), 8.06 und 8.18 ( $\text{H}^3$  und  $\text{H}^5$ ),  $J(\text{H}^3, \text{H}^4) = J(\text{H}^4, \text{H}^5) = 3\text{ Hz}$ , 12.37 (breit; NH); korrekte C,H,N-Analyse.
- [14] C. White, S. J. Thompson, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 1654.
- [15] Vergleiche  $^1\text{H}$ -NMR-Daten der *ortho*- und *para*-Methyl-Derivate von  $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{PMe}_2)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{X}]$ : W. D. Jones, F. J. Feher, *Inorg. Chem.* **23** (1984) 2376.

## Asymmetrische Photocycloadditionen mit optisch reinen, spirocyclischen Enonen.

### Einfache Synthese von (+)- und (-)-Grandisol

Von Martin Demuth\*, Albert Palomer, Heinz-Dieter Sluma, Ashesh K. Dey, Carl Krüger und Yi-Hung Tsay

Photochemische [2+2]-Cycloadditionen von Enonen und verwandten Chromophoren an Olefine wurden unter dem Aspekt der asymmetrischen Induktion schon mehrfach untersucht<sup>[1]</sup>. In neueren Arbeiten, die ein auch von uns erprobtes Prinzip verwenden, wurden Enone<sup>[2]</sup> oder Verbindungen mit enonartigen, photoreaktiven Einheiten<sup>[3]</sup> eingesetzt, die eine chirale Hilfsgruppe enthalten. Diese wird nach der Cycloaddition abgespalten und damit der chirale Hilfsstoff zurückgewonnen. Unser Ziel war es, eine Enoneinheit möglichst einfach aus gängigen Materialien herzustellen, das Enon starr, d. h. spirocyclisch, mit dem Hilfsstoff zu verknüpfen (neuartiges Prinzip zur Stereoselektendifferenzierung) und diesen nach der Cycloaddition unter milden Bedingungen zurückzugewinnen (Vermeidung von Isomerisierungen). Diese Anforderungen erfüllen die Dioxacyclohexenone (-)-**2** und (-)-**3** (Abb. 1)<sup>[4]</sup>.

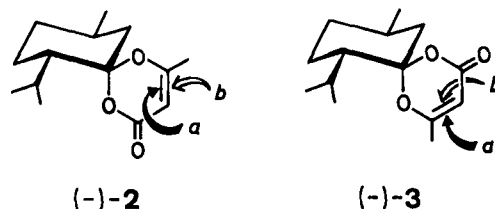
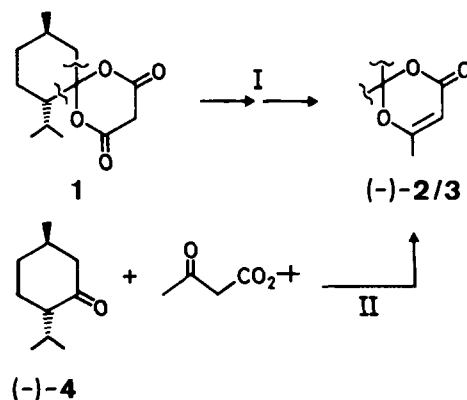


Abb. 1. An die Dioxacyclohexenone (-)-**2** und (-)-**3** addieren sich Olefine *a*-selektiv.

Ein Gemisch von (-)-**2** und (-)-**3** kann auf zwei Wegen erhalten werden: Umlagerung des Dioxacyclohexadions **1**<sup>[5]</sup> nach Acetylierung (Acetylchlorid, Pyridin; analog<sup>[6]</sup>) in ein 1:1-Gemisch von (-)-**2** und (-)-**3** (Diglyme,  $120^\circ\text{C}$ , analog<sup>[7]</sup>) (Schema 1, Weg I; ca. 10% Ausbeute); in einem Schritt durch Kondensation von (-)-Menthon (-)-**4** mit Acetessigsäure-*tert*-butylester in Essigsäureanhydrid unter Zusatz von Schwefelsäure (Schema 1, Weg II; ca.




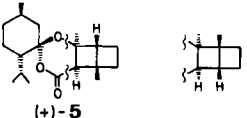





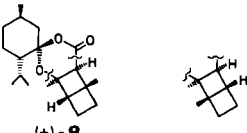
Schema 1.

\* Priv.-Doz. Dr. M. Demuth, Dipl.-Chem. A. Palomer, Dr. H.-D. Sluma, Dr. A. K. Dey  
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie  
Stiftstraße 34-36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr  
Prof. Dr. C. Krüger, Dr. Y.-H. Tsay (Kristallstrukturanalyse)  
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung  
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr

34% Ausbeute). Das Verhältnis, in dem sich die beiden Isomere bilden, kann dabei variiert werden: Bei  $-5^{\circ}\text{C}$  entstehen  $(-)-2$  und  $(-)-3$  im Verhältnis 6 : 1, bei  $10^{\circ}\text{C}$  im Verhältnis 1 : 1.

Die Produkte konnten durch Kristallisation von  $(-)-3$  aus *n*-Hexan bei  $-10^{\circ}\text{C}$  und Chromatographie des Filtrats an Kieselgel [ $(-)-2$ ] sauber und einfach getrennt werden. Die für Weg I und II angegebenen Ausbeuten sind die Summe der Ausbeuten an reinem  $(-)-2$  und  $(-)-3$ . Ihre spektroskopischen Daten sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 1. Photocycloadditionen der Dioxacyclohexenone  $(-)-2$  und  $(-)-3$  mit Olefinen [a]. Die spektroskopischen Daten der Produkte  $(+)-5$  und  $(+)-8$  stehen in Tabelle 3.

Ver- such	Dioxa- cyclohexenon	Olefin	Photoprodukte [b, c] [9] P P'
1	$(-)-2$		
2	$(-)-2$		
3	$(-)-2$		
4	$(-)-3$		

[a] Molverhältnis Dioxacyclohexenon : Olefin = 1 : 4;  $c((-)-2) = c((-)-3) \approx 0.2 \text{ mol/L}$ ; Versuche 1, 2, 4 in *n*-Hexan, Versuch 3 in Acetonitril. [b] Neben den Regioisomeren P und P' entstehen Stereoisomere mit komplementären Vierringkonfigurationen in kleineren Anteilen (vgl. *a:b*-Werte in Tabelle 2). [c] Reine Produkte nach säulenchromatographischer Trennung.

Tabelle 2. Resultate der Umsetzungen von Tabelle 1.

Ver- such	T [ $^{\circ}\text{C}$ ]	Ausbeute [%] [a] P + P'	Regio- selektivität P : P'	Stereo- selektivität [b] a : b
1	$-78$	55 (70)	7 : 1	5 : 1
	$+20$	[c]	1 : 1	1 : 1
2	$-78$	33 (48)	3 : 1	8 : 1
	$+20$	[c]	1 : 1	2.5 : 1
3	$-40$	70 (82)	—	10 : 1
	$+5$	64 (81)	—	9 : 1
4	$-78$	56 (72)	7 : 1	5 : 1
	$+20$	[c]	1 : 1	1 : 1

[a] Reinheit von P und P' jeweils  $>96\%$ ; Rohausbeute aller Cycloaddukte in Klammern. [b] Entspricht der Seitenselektivität (siehe Abb. 1); vgl. auch Anmerkung [b] von Tabelle 1. [c] Präparativ uninteressante Ausbeuten.

Bei den Photocycloadditionen von  $(-)-2$  und  $(-)-3$ <sup>[8]</sup> mit den in Tabelle 1 aufgeführten Olefinen (Quarzgefäß, Quecksilbermitteldrucklampe) entstanden Produkte<sup>[9]</sup>, die an den neuen Verknüpfungsstellen *cis,anti,cis*-konfiguriert sind (Tabelle 2, Versuche 1, 3 und 4)<sup>[10]</sup>. Die bei Additionen mit Methylcyclobuten (Versuche 1 und 4 bei  $-78^{\circ}\text{C}$ ) ausgeprägte Regioselektivität sinkt bei Verwendung eines

acyclischen Olefins (Versuch 2 bei  $-78^{\circ}\text{C}$ ) ab. Die durchweg hohe Stereoselektivität (siehe *a:b*-Werte in Tabelle 2) belegt die Tragfähigkeit des Spiropinzips zur Stereoseitendifferenzierung. Während für eine präparativ interessante Stereoselektivität bei den Umsetzungen 1, 2 und 4 eine niedrige Reaktionstemperatur erforderlich ist, wird mit Cyclopenten bereits bei  $5^{\circ}\text{C}$  eine erhebliche Induktion erzielt. Da bei  $(-)-2$  und  $(-)-3$  der Angriff von der *a*-Seite im gleichen Ausmaß bevorzugt ist (Versuche 1 und 4), sind sie geeignete Edukte zur Ansteuerung komplementärer Enantiomerenreihen, ohne daß – wie sonst üblich – der chirale Hilfsstoff ausgetauscht werden muß (siehe z. B. <sup>[12]</sup>).

Tabelle 3. Spektroskopische Daten der Verbindungen  $(-)-2$ ,  $(-)-3$ ,  $(+)-5$  und  $(+)-8$ . IR in  $\text{CHCl}_3$ ; UV in *n*-Hexan;  $^1\text{H-NMR}$ : 400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ;  $^{13}\text{C-NMR}$ : 100.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ . Die optischen Drehungen wurden in  $\text{CHCl}_3$  bei  $23^{\circ}\text{C}$  gemessen ( $c$  [g/100 mL]) und auf spezifische Drehwerte  $[\alpha]_D$  umgerechnet. Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

$(-)-2$ : IR:  $\tilde{\nu} = 1710, 1630, 1225, 1180, 1140, 1075 \text{ cm}^{-1}$ ; MS:  $m/z$  238 ( $M^+$ ), 196, 154, 139, 112 (100%), 69, 55, 41; UV:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 244 \text{ nm}$  (5992);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 5.12$  (s, 1H), 2.56 (ddd,  $J = 2.5, 3.5$  und  $13.5 \text{ Hz}$ , 1H), ca. 2.17 (dsept,  $J = 2.5$  und  $7 \text{ Hz}$ , 1H), 1.94 (s, 3H), 1.42–1.80 (m, 6H), 0.97 (t,  $J = 13 \text{ Hz}$ , 1H), 0.91 (d,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 3H), 0.87 (d,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 3H), 0.84 (d,  $J = 6 \text{ Hz}$ , 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 168.65$  (s), 161.04 (s), 109.75 (s), 93.12 (d), 49.39 (d), 40.98 (t), 34.08 (t), 28.58 (d), 25.55 (d), 23.19 (q), 22.22 (t), 21.58 (q), 20.07 (q), 18.48 (q);  $[\alpha]_D = -27.4^{\circ}$  (0.48)

$(-)-3$ : Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse (vgl. Abb. 2); Fp =  $49-51^{\circ}\text{C}$ ; IR:  $\tilde{\nu} = 1710, 1630, 1275, 1210, 1095, 1075 \text{ cm}^{-1}$ ; MS: vgl.  $(-)-2$ ; UV:  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 241 \text{ nm}$  (5760);  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 5.16$  (s, 1H), 2.57 (ddd,  $J = 1, 2$  und  $14 \text{ Hz}$ , 1H), ca. 2.29 (dsept,  $J = 1$  und  $7 \text{ Hz}$ , 1H), 1.95 (s, 3H), ca. 1.74 (dm,  $J = 13.2 \text{ Hz}$ , 1H), ca. 1.65 (m, 1H), 1.44–1.56 (m, 4H), 1.05 (t,  $J = 13.2 \text{ Hz}$ , 1H), 0.90 (d,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 3H), 0.85 (d,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 3H), 0.83 (d,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 168.01$  (s), 161.5 (s), 109.44 (s), 93.69 (d), 49.19 (d), 40.52 (t), 33.87 (t), 29.65 (d), 25.0 (d), 23.08 (q), 21.78 (t), 21.54 (q), 20.02 (q), 18.11 (q);  $[\alpha]_D = -22.5^{\circ}$  (0.4)

$(+)-5$ : Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse; Fp =  $101-103^{\circ}\text{C}$ ; IR:  $\tilde{\nu} = 1710, 1260, 915 \text{ cm}^{-1}$ ; MS:  $m/z$  306 ( $M^+$ ), 239, 155, 124, 109 (100%), 84;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.05$  (s, 1H), ca. 2.41 (dsept,  $J = 2.5$  und  $7 \text{ Hz}$ , 1H), 1.8–2.45 (m, 5H), 1.93 (ddd,  $J = 2.5, 6$  und  $13 \text{ Hz}$ , 1H), 1.55 (s, 3H), 1.2–1.8 (m, 6H), 1.3 (t,  $J = 13 \text{ Hz}$ , 1H), 1.15 (s, 3H), 0.91 (d,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 3H), 0.87 (d,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ , 3H), 0.85 (d,  $J = 7 \text{ Hz}$ , 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 168.29$  (s), 107.59 (s), 76.38 (s), 51.61 (d), 50.08 (d), 49.50 (t), 48.14 (d), 42.22 (s), 35.22 (t), 33.87 (t), 29.28 (d), 24.32 (d), 23.50 (q), 23.40 (q), 22.09 (q), 21.29 (q), 21.0 (t), 18.08 (q), 17.22 (t);  $[\alpha]_D = +55.3^{\circ}$  (1.2)

$(+)-8$ : Einkristall-Röntgen-Strukturanalyse; Fp =  $98-100^{\circ}\text{C}$ ; IR:  $\tilde{\nu} = 1715, 1320 \text{ cm}^{-1}$ ; MS:  $m/z$  306 ( $M^+$ ), 239, 155, 124 (100%), 109, 84;  $^1\text{H-NMR}$ :  $\delta = 3.02$  (s, 1H), 1.85–2.4 (m, 6H), 1.9 (ddd,  $J = 2.5, 6.5$  und  $12 \text{ Hz}$ , 1H), 1.2–1.75 (m, 7H), 1.49 (s, 3H), 1.13 (s, 3H), 0.86 (d,  $J = 7.5 \text{ Hz}$ , 3H), 0.85 (d,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ , 3H), 0.84 (d,  $J = 6.5 \text{ Hz}$ , 3H);  $^{13}\text{C-NMR}$ :  $\delta = 168.69$  (s), 109.07 (s), 77.0 (s), 51.34 (d), 51.26 (d), 48.11 (d), 46.76 (t), 42.26 (s), 35.20 (t), 34.20 (t), 29.84 (d), 25.01 (d), 23.54 (q), 22.44 (q), 22.07 (t), 21.30 (q), 21.23 (q), 18.38 (q), 17.29 (t);  $[\alpha]_D = +18.9^{\circ}$  (0.52)

Die bevorzugte Anlagerung der Olefine an die *a*-Seite der Enone  $(-)-2$  und  $(-)-3$  schließt ein wirkungsvolles Abschirmen durch die Isopropylgruppe aus und ist wohl konformativ bedingt. Wir meinen, daß der Dioxacyclohexenonring in Lösung als Twist-Wanne vorliegen könnte, eine Anordnung, die die *a*-Seite freilegt und die man in kristallinem  $(-)-3$  röntgenographisch fand (Abb. 2).

Ein erstes Anwendungsbeispiel soll den Wert der hier vorgestellten Methode belegen (Schema 2). Das Hauptprodukt von Versuch 1,  $(+)-5$ , wurde mit Ameisensäure schonend zu  $(-)-4$  und  $(-)-6$ <sup>[11b]</sup> hydrolysiert (80% Ausbeute nach Säulenchromatographie), ohne daß Epimerisierung an der Acetylgruppe<sup>[2]</sup> auftrat.  $(-)-6$  wurde nach bekannter Vorschrift zu  $(+)-\text{Grandisol}$   $(+)-7$ <sup>[11-13]</sup> umgesetzt. Für  $(+)-7$  wurde ein spezifischer Drehwert von  $[\alpha]_D = +20^{\circ}$  berechnet ( $c = 0.3 \text{ g/100 mL}$ , *n*-Hexan; korrigierte Literaturwerte:  $[\alpha]_D = +18.5^{\circ}$ <sup>[11a]</sup> und  $+19.6^{\circ}$ <sup>[11b]</sup>). Damit konnte erstmals das Pheromon des Baumwollkapselkäfers (*Antho-*

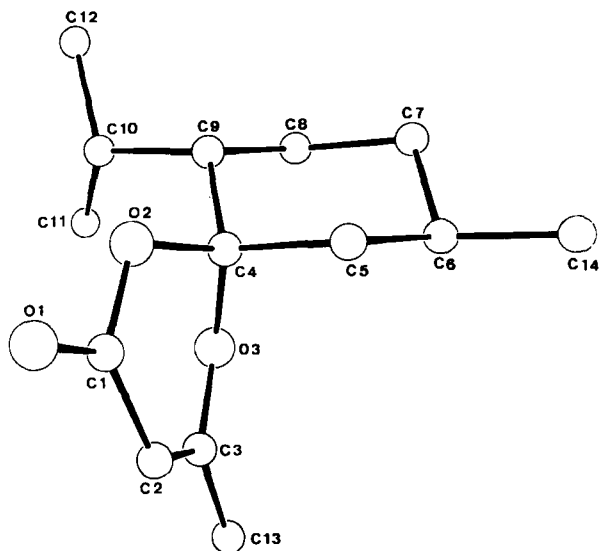
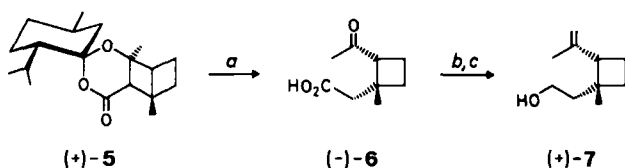


Abb. 2. Struktur von  $(-)-3$  im Kristall.  $a=9.283(1)$ ,  $b=14.497(1)$ ,  $c=21.107(2)$  Å,  $V=2840.4$  Å<sup>3</sup>,  $\rho_{\text{ber}}=1.11$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu=0.72$  cm<sup>-1</sup>,  $Z=8$ , Raumgruppe  $P2_12_12_1$ , 6640 Reflexe, davon 3976 beobachtet ( $I>2\sigma(I)$ ), 307 verfeinerte Parameter,  $R=0.056$ ,  $R_w=0.065$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51953, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.



Schema 2. Bisher kürzeste Synthese von  $(+)-7$ . a)  $\text{HCOOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}/\text{Me}_2\text{CO}$ , 40°C, 20 h. b)  $\text{Me}_3\text{SiCH}_2\text{MgCl}$ , Tetrahydrofuran, Rückfluß;  $\text{SOCl}_2$ , Raumtemperatur; analog [13d]. c)  $\text{LiAlH}_4$ ,  $\text{Et}_2\text{O}$ , Raumtemperatur; analog [13d].

*nomus grandis*, „boll weevil“) optisch rein synthetisiert werden. Zugleich ist die fünfstufige Synthese die bisher kürzeste Sequenz zur Darstellung dieses hochwirksamen Naturstoffs<sup>[14]</sup>. Sein Enantiomer,  $(-)-$ Grandisol, kann analog aus  $(+)-8$  erhalten werden.

Eingegangen am 13. Juni,  
veränderte Fassung am 1. September 1986 [Z 1815]

- [1] Übersicht über photochemische  $[2+2]$ -Cycloadditionen: A. C. Weedon in W. M. Horspool (Hrsg.): *Synthetic Organic Photochemistry*, Plenum, New York 1984, S. 61.
- [2] A. I. Meyers, S. A. Fleming, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 306.
- [3] G. L. Lange, C. Decicco, S. L. Tan, G. Chamberlain, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 4707.
- [4] a) M. Demuth, A. Palomer, unveröffentlicht; b) M. Demuth, *Pure Appl. Chem.* **58** (1986) 1233.
- [5] *Arbeitsvorschrift*: 1: Kondensation von  $(-)-4$  und Acetessigsäure-*tert*-butylester in Essigsäureanhydrid, katalytische Menge Schwefelsäure, Raumtemperatur, 24 h. Die einzige bisher beschriebene, analoge Kondensation von  $(+)-$ Campher mit  $\alpha$ -Methylmalonsäure dauert 200 Tage: A. Michael, N. Weiner, *J. Chem. Soc.* **58** (1936) 680; B. Eistert, F. Geiss, *Chem. Ber.* **94** (1961) 929.
- [6] Y. Oikawa, K. Sugano, O. Yonemitsu, *J. Org. Chem.* **43** (1978) 2087.
- [7] M. Sato, H. Ogasawara, K. Oi, T. Kato, *Chem. Pharm. Bull.* **31** (1983) 1896.
- [8] D. Seebach, J. Zimmermann, *Helv. Chim. Acta* **69** (1986) 1147; wir danken Herrn Prof. D. Seebach (ETH Zürich) für die Vorabinformation.
- [9] Die analytischen Daten für alle neuen Produkte sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang; siehe auch Tabelle 3.

- [10] Vgl. hierzu Arbeiten mit einem achiralen, monocyclischen Dioxacyclohexenon: a) S. W. Baldwin, J. M. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 3634; b) S. W. Baldwin, G. F. Martin, D. S. Nunn, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 5720.
- [11] Synthesen von  $(+)-$  und  $(-)-$ Grandisol in optisch angereicherter Form: a) P. D. Hobbs, P. D. Magnus, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4594; b) K. Mori, *Tetrahedron* **34** (1978) 915; c) siehe auch [2].
- [12] Struktur: J. H. Tumlinson, R. C. Gueldner, D. D. Hardee, A. C. Thompson, P. A. Hedin, J. P. Minyard, *J. Org. Chem.* **36** (1971) 2616.
- [13] Synthesen von  $(\pm)-$ Grandisol: a) K. Mori in J. ApSimon (Hrsg.): *The Total Synthesis of Natural Products*, Vol. 4, Wiley-Interscience, New York 1981; b) G. Quinkert, *Synform* 1983, 1; c) E. Negishi, L. D. Boordman, J. M. Tour, H. Sawada, C. L. Rand, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 6346; d) G. Rosini, E. Marotta, M. Petrini, R. Ballini, *Tetrahedron* **41** (1985) 4633.
- [14] Erwähnung einer Synthese von  $(\pm)-$ Grandisol, die auf der Verwendung eines achiralen, monocyclischen Dioxacyclohexenons beruht: S. W. Baldwin in A. Padwa (Hrsg.): *Organic Photochemistry*, Vol. 5, Dekker, New York 1981, S. 123.

### <sup>13</sup>C-ENDOR-Untersuchung eines organischen Tetradikals im Quintettzustand; Synthese eines vierfach <sup>13</sup>C-markierten Tetrakisgalvins<sup>1</sup>

Von Michael Grimm, Burkhard Kirste und Harry Kurreck\*  
Professor Georg Manecke zum 70. Geburtstag gewidmet

Organische Verbindungen mit mehreren ungepaarten Elektronen weisen zusätzlich zur Zeeman-Aufspaltung und Hyperfeinwechselwirkung magnetische Besonderheiten auf, die als skalare Austauschwechselwirkung und dipolare Kopplung der ungepaarten Elektronen charakterisiert werden. Ist die Austauschwechselwirkung groß gegenüber der Hyperfeinwechselwirkung ( $|J| \gg |a|$ ), erhöht sich die Zahl der Elektronenspinresonanz(EPR)-Hyperfeinkomponenten, da die ungepaarten Elektronen formal über das gesamte Molekül delokalisiert sind und daher mit allen magnetischen Kernen koppeln. Dadurch nimmt bei gleichbleibender Gesamtaufspaltung die Liniendichte zu, und die Auflösung des EPR-Spektrums wird schlechter. Die dipolare Elektronenwechselwirkung erzeugt zusätzliche Relaxationsprozesse, die sowohl zu einer Linienverbreiterung als auch zu einer Verringerung des Elektron-Kern-Doppelresonanz(ENDOR)-Effekts führen<sup>[1]</sup>. Dies hat eine Verschlechterung der Auflösung zur Folge und erfordert höhere Mikrowellenleistungen. <sup>13</sup>C-Kerne haben verglichen mit Protonen im allgemeinen eine größere Anisotropie der Hyperfeinwechselwirkung, wodurch ihr Relaxationsverhalten stark beeinflusst wird. Daher ist für einen optimalen <sup>13</sup>C-ENDOR-Effekt eine nochmals erhöhte Mikrowellen- und Radiofrequenz-Leistung erforderlich<sup>[1]</sup>.

Bisher wurden organische Multispinsysteme mit schwacher dipolarer Elektronenwechselwirkung bis zu einem Tetradikalk im Quintettzustand <sup>1</sup>H-ENDOR-spektroskopisch<sup>[2]</sup> und bis zu einem Triradikal im Quartettzustand <sup>13</sup>C-ENDOR-spektroskopisch<sup>[3]</sup> untersucht. Wir berichten nun über die erste <sup>13</sup>C-ENDOR-Untersuchung am Quintett-Zustand eines vierfach <sup>13</sup>C-markierten Tetradikals mit Tetraeder-Symmetrie. Schlüsselverbindung zur selektiven Erzeugung von Mono- und Tetradikal ist das diamagnetische <sup>13</sup>C-Tetrakisgalvinol **9**, das folgendermaßen erhalten wurde (Schema 1): Zunächst wird durch Friedel-Crafts-Alkylierung<sup>[4]</sup>, anschließende Diazotierung und Desaminierung<sup>[5]</sup> Tetraphenylmethan **2** hergestellt. Ein-

\* Prof. Dr. H. Kurreck, Dipl.-Chem. M. Grimm, Priv.-Doz. Dr. B. Kirste Institut für Organische Chemie der Freien Universität Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördert.