

m/z (rel. Int.) 196 (M^+ , 19), 167 (43), 129 (100), 128 (48), 116 (91), 114 (52), 81 (24), 67 (24). – 7: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=0.9$ (d, $J=10$ Hz, 2 H), 1.5 (dm, $J=10$ Hz, 2 H), 1.7 (s, 2 H), 2.3 (m, 2 H), 2.5 (m, 1 H), 2.9 (dd, $J=4$ Hz, 10 Hz, 2 H), 3.1 (m, 1 H), 7.0 (m, 4 H); MS (70 eV): m/z (rel. Int.) 196 (M^+ , 13), 155 (21), 154 (100), 153 (29), 152 (38), 129 (40), 116 (24), 115 (34), 114 (24), 77 (21). – 8: $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta=1.4$ (br. s, 2 H), 2.1 (m, 1 H), 2.2 und 2.5 (2 m, je 2 H), 2.6 (m, 1 H), 2.75 (m, 2 H), 3.5 und 3.55 (2 s, je 3 H), 6.1 (m, 2 H); MS (70 eV): m/z 406 (M^+ für Cl=35), 371 ($M^+-\text{Cl}$). – 9: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=1.3$ (br. s, 2 H), 1.9 (dd, $J=2$ Hz, 9 Hz, 2 H), 2.4 (dm, $J=9$ Hz, 2 H), 2.5 (m, 2 H), 2.65 (m, 1 H), 2.7 (m, 2 H), 2.95 (m, 1 H), 3.1 und 3.2 (2 s, je 3 H), 6.1 und 6.2 (2 m, je 2 H); MS (70 eV): m/z 270 (M^+), 255 ($M^+-\text{CH}_3$), 239 ($M^+-\text{OCH}_3$), 223; korrekte Elementaranalyse. – 10: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta=1.3$ (br. s, 2 H), 2.0–2.1 (m, 2 H), 2.4 (m, 4 H), 2.6 (m, 2 H), 2.9 (m, 2 H), 6.1 und 6.4 (2 m, je 2 H); IR (CHCl_3): $\nu(\text{C}=\text{O})=1760\text{ cm}^{-1}$; MS (70 eV): m/z (rel. Int.): 196 ($M^+-\text{CO}$, 40), 129 (100), 116 (80).

[9] O. Ermer, C.-D. Bödecker, H. Preut, *Angew. Chem.* 96 (1984) 57; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 55.

[10] H.-D. Martin, R. Schwesinger, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3143.

[11] H.-D. Martin, S. Kagabu, R. Schwesinger, *Chem. Ber.* 107 (1974) 3130.

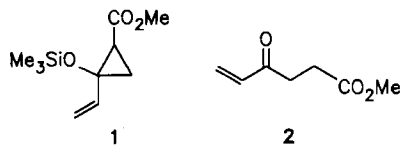
[12] O. Ermer, *Angew. Chem.* 89 (1977) 833; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 798.

[13] H. Prinzbach, G. Sedelmeier, H.-D. Martin, *Angew. Chem.* 89 (1977) 111; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 103.

Intramolekulare Diels-Alder-Reaktionen mit 2-Trimethylsiloxy-2-vinylcyclopropan-carbonsäureestern als Schlüsselbausteinen**

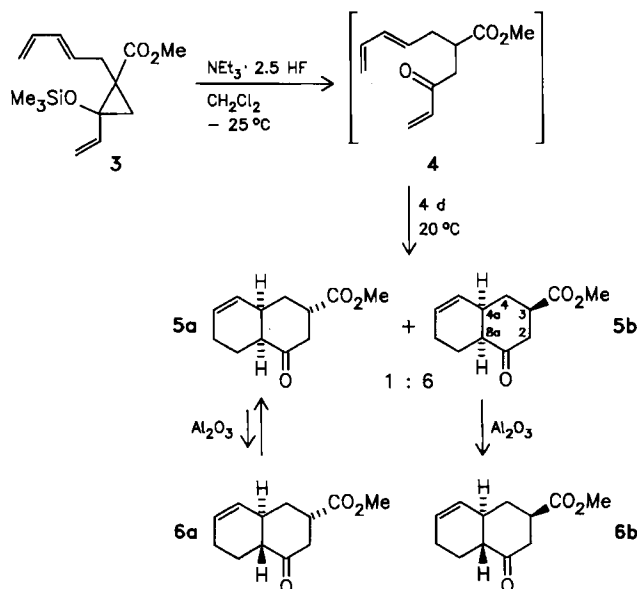
Von Ruth Zschiesche, Erich L. Grimm und Hans-Ulrich Reißig*

2-Trimethylsiloxy-2-vinylcyclopropan-carbonsäureester mit Alkenylsubstituenten an C2 (z. B. 1) können als maskierte Vinylketone leicht für C-C-Verknüpfungen eingesetzt werden. Effektive Eintopfverfahren zur Ringöffnung von 1 zu 2, gefolgt von Michael-Additionen an 2 haben wir kürzlich beschrieben^[1]. Die elektronenarme C=C-Bindung in 2 und ähnlichen Verbindungen sollte sich aber auch für Cycloadditionen nutzen lassen^[2].



Aus präparativer und mechanistischer Sicht besonders interessant ist die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion^[3] ausgehend von 3 (Schema 1). 3 ist durch Deprotonierung von 1 und Alkylierung^[4] mit 5-Brom-1,3-pentadien in hoher Ausbeute (80%) zugänglich und geht durch Ringöffnung nach Desilylierung in das Trienon 4 über, das sich für eine $[4\pi+2\pi]$ -Cycloaddition ideal eignet. Nach vier Tagen bei Raumtemperatur ist die Cycloaddition vollständig. Das Rohprodukt (94%) besteht ausschließlich aus den *cis*-Octalon-Derivaten 5a und 5b, wie ein Vergleich der NMR-Spektren mit denen der getrennten Isomere und der

durch Epimerisierung erhaltenen *trans*-Verbindungen 6 lehrt. Reines 5b läßt sich aus dem Rohprodukt durch Kristallisation ($\text{Fp}=61\text{--}62.5^\circ\text{C}$) in 47% Ausbeute gewinnen, und 5a wird durch Chromatographie (Kieselgel) mit einer Reinheit von $>90\%$ ($^1\text{H-NMR}$) isoliert (13%).



Schema 1. Intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von 4 zu 5a/5b und Isomerisierung zu 6a/6b. Der Übersichtlichkeit wegen ist jeweils nur eines der Enantiomere von 5 und 6 abgebildet. Alle isolierten neuen Verbindungen (gereinigt durch Umkristallisation oder Kugelrohrdestillation) ergaben passende Spektren und korrekte Elementaranalysen.

Wird das Rohprodukt dagegen an Aluminiumoxid chromatographiert, so erhält man in 57% Ausbeute als farblose Kristalle ($\text{Fp}=90\text{--}92^\circ\text{C}$) das epimerisierte *trans*-Octalon-Derivat 6b. Bei diesem thermodynamisch stabilsten Isomer sind in einer Sesselkonformation des Cyclohexanon-teils alle Substituenten äquatorial angeordnet. 6b bildet sich auch aus reinem 5b bei Behandlung mit Al_2O_3 , Säure oder Base. Das Gleichgewicht zwischen 5a und 6a dagegen liegt auf der Seite von 5a (5a : 6a = 2 : 1), da in 6a die Methoxycarbonylgruppe bei einer Sesselkonformation axial angeordnet ist. Die in Schema 1 angegebenen relativen Konfigurationen sind mit den Ergebnissen dieser Äquilibrierungsversuche in Einklang, werden durch den Vergleich der $^{13}\text{C-NMR}$ -Daten^[5] wahrscheinlich gemacht und durch selektive Protonenentkopplung^[6] bewiesen.

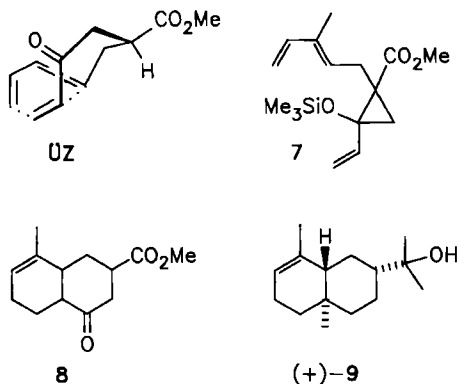
Wie bei Trienonen vom Typ 4 zu erwarten^[3,7], wird ein *endo*-Übergangszustand durchlaufen, der zu den *cis*-verknüpften Bicyclen 5 führt. Dagegen ist die hohe Selektivität bezüglich der Konfiguration an C3 nicht selbstverständlich, da für die relative Konfiguration an diesem Chiralitätszentrum die Faltung der Kette, die Dien und Dienophil verbindet, entscheidend ist. Für die Bildung des deutlich bevorzugten 5b kommt somit ein Übergangszustand ÜZ mit wannenartiger Konformation dieses Moleküls in Frage.

Dieser kurze und effektive Weg zu Octalon-Derivaten zeichnet sich durch seine gute Stereoselektivität und die Flexibilität bezüglich weiterer Substituenten aus. So läßt sich durch Alkylierung von 1 mit 5-Brom-3-methyl-1,3-pentadien das Cyclopropan-Derivat 7 aufbauen (90% Ausbeute); dessen Ringöffnung und (verglichen mit 4) deutlich raschere Cycloaddition ergeben in 79% Ausbeute ein bisher nicht zu trennendes Gemisch dreier diastereomerer

[*] Prof. Dr. H.-U. Reißig [*], Dipl.-Chem. R. Zschiesche, Dipl.-Chem. E. L. Grimm
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[*] Neue Adresse: Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Universitätsbund Würzburg gefördert. Wir danken Herrn Dipl.-Chem. H. Bader für einige orientierende Versuche. H.-U. R. dankt der Karl-Winnacker-Stiftung (Hoechst AG) für ein Stipendium.



5-Methyloctalone **8** (Verhältnis der **5a**, **5b** und **6b** entsprechenden Isomere = 3:6:1).

Das hier vorgestellte Konzept intramolekularer Diels-Alder-Reaktionen via **1** sollte nicht nur den raschen und stereoselektiven Aufbau von Terpenen wie α -Eudesmol **9**^[8] ermöglichen, sondern könnte auch zur Synthese komplexerer Naturstoffe vom Compactin- oder Mevinolin-Typ^[9] geeignet sein.

Eingegangen am 21. Juli,
veränderte Fassung am 16. September 1986 [Z 1866]

CAS-Registry-Nummern:

1: 90288-82-7 / **3**: 105140-87-2 / **5a**: 105140-88-3 / **5b**: 105140-89-4 / **6a**: 105140-90-7 / **6b**: 105140-91-8 / **7**: 105140-92-9 / **8**: 105140-93-0 / 5-Brom-3-methyl-1,3-pentadien: 42162-66-3.

- [1] E. L. Grimm, R. Zschiesche, H.-U. Reißig, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 5543. Zur Isolierung von **2** siehe E. Kunkel, I. Reichelt, H.-U. Reißig, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 802.
- [2] So kann aus **2** in drei Stufen der Pflanzeninhaltsstoff Norbisabolid (4-Methyl-4-(4-methyl-3-cyclohexenyl)- γ -butyrolacton, siehe z. B. C. Gardrat, *Synth. Commun.* **14** (1984) 1191, zit. Lit.) mit ca. 30% Gesamtausbeute hergestellt werden.
- [3] Neueste Übersichten: a) E. Ciganek, *Org. React. (NY)* **32** (1984) 4; b) A. G. Fallis, *Can. J. Chem.* **62** (1984) 183; c) D. F. Taber: *Intramolecular Diels-Alder and Alder Ene Reactions*, Springer, Berlin 1984.
- [4] I. Reichelt, H.-U. Reißig, *Liebigs Ann. Chem.* **1984**, 531.
- [5] Charakteristisch sind insbesondere die chemischen Verschiebungen δ von C2 (t), C3 (d), C4a (d) und C8a (d): **5a**: 42.8, 39.3, 35.6, 46.3; **5b**: 41.2, 40.2, 35.6, 48.6; **6b**: 42.8, 42.8, 40.8, 51.2.
- [6] H.-U. Reißig, R. Zschiesche, unveröffentlicht.
- [7] Zur *endo*-Cycloaddition des **4** entsprechenden Trienons ohne Methoxycarbonylgruppe siehe W. Oppolzer, R. L. Snowden, D. P. Simmons, *Helv. Chim. Acta* **64** (1981) 2022; J. L. Gras, H. Bertrand, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4549.
- [8] Zur Synthese von (\pm)- α -Eudesmol siehe M. A. Schwartz, A. M. Willbrand, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 1359, zit. Lit.
- [9] S. J. Hecker, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 5159, zit. Lit.

Schnelle Ionenleitung in $\text{LiI} \cdot 4 \text{Methanol}$: $[\text{Li}(\text{CH}_3\text{OH})_4]^+ \text{I}^-$

Von Werner Weppner, Wilfried Welzel, Rüdiger Kniep
und Albrecht Rabenau*

Die Kenntnis des Ionentransports in Festkörpern ist von grundsätzlicher Bedeutung sowohl zum mikroskopischen Verständnis von Materialeigenschaften als auch von praktischem Interesse für die Anwendung in galvanischen Festkörperzellen^[1]. Besondere Aufmerksamkeit gilt festen Li-

thium-Ionenleitern wegen des geringen Atomgewichts des Lithiums und der hohen negativen Gibbschen Bildungsenergie vieler Lithiumverbindungen im Hinblick auf Energiespeicher hoher Energiedichte. Bisher hat sich nur bei Li_3N eine außergewöhnlich hohe Leitfähigkeit bei Raumtemperatur nachweisen lassen; die Anwendung von Li_3N ist aber durch eine geringe Zersetzungsspannung eingeschränkt^[2]. Daher sind Lithiumzellen unter Verwendung fester Ionenleiter bisher nur mit Dünnschicht-Elektrolyten realisiert, unter anderem in Herzschrittmacherbatterien^[2] mit einem Charge-Transfer-Komplex, z. B. in der Zellkombination $\text{Li}/\text{LiI}/1\text{-Butylpyridiniumpolyiodid}$.

Auf der Suche nach schnellen festen Lithium-Ionenleitern haben wir Verbindungen der Systeme Lithiumhalogenid-Alkohol untersucht^[3]. Als Hinweis auf eine hohe Ionenleitfähigkeit bei Raumtemperatur dienten die bereits beschriebene hohe Duktilität und die niedrigen Schmelzpunkte einer Reihe fester Phasen dieser Systeme^[4,5]. Wir berichten über das Phasendiagramm des Systems $\text{LiI}-\text{CH}_3\text{OH}$ sowie über Leitfähigkeit und Kristallstruktur der am besten leitenden Phase, $\text{LiI} \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$.

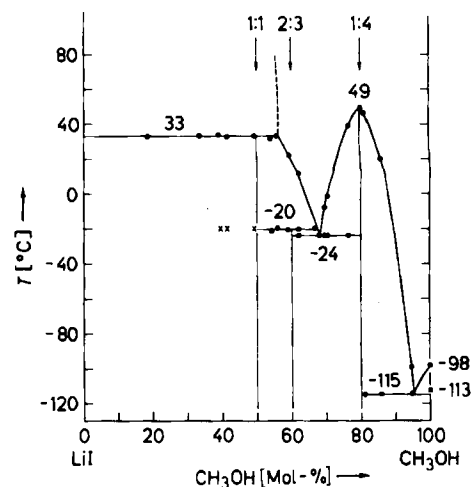


Abb. 1. Phasenbeziehungen im System $\text{LiI}-\text{CH}_3\text{OH}$. Erläuterungen im Text und in [6].

Nach früheren Untersuchungen bildet Lithiumiodid mit Methanol Addukte in den Molverhältnissen 1:1, 1:3 und 1:4^[4,5]. Unsere mit der Differenzthermoanalyse (DTA) und mit Röntgenmethoden durchgeführte Bestimmung der Phasengleichgewichte auf dem Schnitt $\text{LiI}-\text{CH}_3\text{OH}$ ^[6] (Abb. 1) zeigt ein quasibinäres System und bestätigt die Existenz der 1:1- ($F_p = 33^\circ\text{C}$, inkongruent) und 1:4-Verbindung ($F_p = 49^\circ\text{C}$, kongruent). Eine Verbindung mit 1:3-Zusammensetzung^[5] wurde nicht beobachtet; die Untersuchungen deuten dagegen auf eine zusätzliche (neue) 2:3-Phase ($F_p = -20^\circ\text{C}$, inkongruent).

Leitfähigkeitsuntersuchungen an polykristallinen Proben der Verbindung $\text{LiI} \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ ^[7] (Abb. 2) ergaben eine rein ionische Leitung mit der bisher höchsten bei Raumtemperatur gemessenen Leitfähigkeit (Abb. 3). Die Ionenleitfähigkeit hat bei 25°C einen Wert von $2.7 \times 10^{-3} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ mit einer Aktivierungsenergie von 0.36 eV. Für abgeschreckte (glasartige) Proben ergeben sich Leitfähigkeiten, die ein bis zwei Zehnerpotenzen niedriger sind. Die mit Lithiumanoden und verschiedenen Kathoden (TiS_2 , PbI_2 und MnO_2) versuchsweise hergestellten galvanischen Zellen ergaben die erwarteten EMK-Werte. Die EMK ent-

* Prof. Dr. A. Rabenau, Priv.-Doz. Dr. W. Weppner, Dipl.-Chem. W. Welzel [*], Prof. Dr. R. Kniep [*] Max-Planck-Institut für Festkörperforschung Heisenbergstraße 1, D-7000 Stuttgart 80

[*] Permanente Adresse: Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf