

(C≡C) und 171.0 (C=O), andererseits das Verschwinden der den Estergruppen zuzuordnenden Signale. Auch das ¹H-NMR-Spektrum weist charakteristische Signale bei δ = 3.75 (br.s, CH₂OH) und 3.10 (t, CH, J = 7.1 Hz) auf^[16].

Löst man **4** in Wasser, so führt die Selbstassoziation der Moleküle zur Gelbildung^[17]. Die Verwandtschaft des Arborols **4** mit den bekannten Arborolen^[13, 14] legt nahe, daß auch die supramolekularen Assoziate von ähnlicher Natur sein sollten. Die treibende Kraft für die Aggregation resultiert vermutlich aus Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den hydrophilen Kugeln und lipophilen Wechselwirkungen zwischen den stabförmigen Verbindungsstücken. Die Starrheit der zentralen C≡C-Einheit im Arborol **4** beschränkt die Kompressibilität des Kohlenstoffgerüsts und läßt damit die bei den gesättigten Arborolen beobachtete, beinahe orthogonale Stapelung^[14] energetisch ungünstiger werden. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von geliertem Arborol **4** zeigen einsträngige, stabförmige Strukturen (Abb. 2b). Diese einsträngigen Aggregate können sich zu Aggregaten höherer Ordnung mit helicaler Morphologie zusammenlagern. Abbildung 2c zeigt das Wachstum solcher helicaler Überstrukturen mit regelmäßig wiederkehrenden Windungen und Durchmessern bis zu 600 Å. Diese helicalen Überstrukturen wurden bei den gesättigten Arborolen mit weniger starrem Kohlenstoffgerüst nicht beobachtet; der lineare Alkylspacer bewirkt sehr wahrscheinlich eine nicht-orthogonale Stapelung (< 90°), bei der zwei oder mehr Moleküle die helicale Anordnung bestimmen (Abb. 1 unten, Weg A). Diese spiralförmig gewundenen Strukturen könnten Furchen aufweisen, an denen andere Aggregate angreifen und eingeflochten werden könnten (siehe Abb. 3 rechts). Bandartige Strukturen ergäben sich bei scherenartiger Stapelung (Abb. 1 unten, Weg B). Die Ergebnisse von Molecular-Modeling-Rechnungen^[18] bestätigen die in Abbildung 1 und 3 postulierten Stapelanordnungen^[19].

Mit wachsendem Verständnis dieser molekularen Wechselwirkungen sollte es möglich werden, innerhalb der lipophilen Domäne Reaktionen durchzuführen oder Einschlüsse von Molekülen zu bewirken. Die diskutierte Assoziation der hantelförmigen Monomere zu helicalen Filamenten ähnelt der von Actin-Monomeren (G-Actin) zu Mikrofilamenten (F-Actin). Auch Actin-Filamente bündeln sich zu übermolekularen Strukturen. Am ehesten sind die vorgestellten Assoziate wohl mit bestimmten Actin-„Fäden“ vergleichbar, die in Characeae (Armleuchteralgen) gefunden wurden^[20] und letztlich nichts anderes sind als fest assoziierte stabile Actin-Bündel.

Eingegangen am 10. Juli 1991,
veränderte Fassung am 10. Februar 1992 [Z 4788]

CAS-Registry-Nummern:

1, 127999-18-2; **2**, 141823-98-5; **3**, 141823-99-6; **4**, 141807-83-2; CH₃SO₂Cl, 124-63-0; HC(CO₂Et)₃, 6279-86-3; Trio, 77-86-1.

- [1] H. Kuhn, J. Waser, *Angew. Chem.* **1981**, 93, 495–515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, 20, 500–520.
- [2] H. Ringsdorf, B. Schlarb, J. Venzmer, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 117–162; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 113–158.
- [3] W. Saenger, *Principles of Nucleic Acid Structure*, Springer, New York, **1984**.
- [4] A. Klug, *Angew. Chem.* **1983**, 95, 579–596; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1983**, 22, 565–582.
- [5] R. Jaenicke, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 385–402; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 395–413.
- [6] J.-M. Lehn, J.-P. Sauvage, J. Simon, R. Ziessel, C. Piccini-Leopardi, G. Germain, J.-P. Declercq, M. van Meersche, *Nouv. J. Chim.* **1983**, 7, 413; J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, D. Moras, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, 84, 2565; J.-M. Lehn, A. Rigault, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1121; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 24, 1095.
- [7] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91–116; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 89–112.

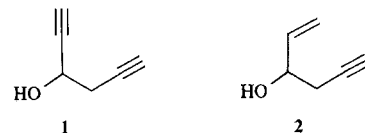
- [8] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1304–1319.
- [9] Neuere Übersichten: K. Krohn in *Organic Synthesis Highlights* (Hrsg.: J. Mulzer), VCH, Weinheim/New York, **1991**, S. 378; Y.-X. Chen, *Youji Huaxue* **1990**, 10, 289; D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard, III, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 119–157; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 138–175, zit. Lit.; S. Shinkai, *Kagaku* **1987**, 42, 74.
- [10] G. R. Newkome, Z.-Q. Yao, G. R. Baker, V. K. Gupta, *J. Org. Chem.* **1985**, 50, 2003.
- [11] G. R. Newkome, G. R. Baker, *Org. Prep. Proc. Int.* **1986**, 18, 117.
- [12] F. Hallé, R. A. A. Oldeman, P. B. Tomlinson, *Tropical Trees and Forests: An Architectural Analysis*, Springer, Berlin, **1982**.
- [13] G. R. Newkome, G. R. Baker, M. J. Saunders, P. S. Russo, V. K. Gupta, Z.-q. Yao, J. E. Miller, K. Bouillion, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 752.
- [14] G. R. Newkome, G. R. Baker, S. Arai, M. J. Saunders, P. S. Russo, K. J. Theriot, C. N. Moorefield, J. E. Miller, T. R. Lieux, M. E. Murray, B. Phillips, L. Pascal, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 8458.
- [15] N. Jayassuriya, S. Bosak, S. L. Regen, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5844.
- [16] Da das Arborol **4** stark hygroskopisch ist, wurde das Tetraacetat hergestellt^[14] und elementaranalytisch charakterisiert.
- [17] Die Gele wurden durch Mischen des Arborols **4** (100 mg) mit Wasser (1.00 mL), Erhitzen des Gemisches bis eine klare Lösung entsteht und anschließendes Abkühlen auf 25 °C hergestellt.
- [18] Die Molecular-Modeling- und Minimierungsrechnungen wurden auf einer Silicon-Graphics-4D/50GT-Workstation mit der Software QUANTA/CHARMM, Version 3.0 (Polygen Corporation, 200 Fifth Avenue, Waltham, MA, USA, **1990**) durchgeführt.
- [19] Vier Moleküle wurden stapelförmig angeordnet, entweder scherenartig oder helical; mit CHARMM wurden unendlich große Aggregate simuliert. Nach Energieminimierung dieser Ausgangsstrukturen (kleinste Quadrat-Abweichung < 0.001) wurden durch einen moleküldynamischen „Knall“ (2000 Schritte, 1000 K) neue „randomisierte“ Strukturen für nachfolgende Minimierungsrechnungen erzeugt. Durch dieses Vorgehen sollte das häufig bei molekülmechanischen Minimierungsrechnungen auftretende Problem lokaler Minima vermieden werden. In beiden Stapelmustern haben die zentralen Alkin-Einheiten einen intermolekularen Abstand von 4.7 Å. Verglichen mit der berechneten Energie von vier individuellen Molekülen mit einem Abstand von ca. 20 Å sind die helicale und die bandartige Anordnung jeweils um ca. 60 kcal mol⁻¹ energetisch günstiger.
- [20] T. D. Pollard, J. A. Cooper *Annu. Rev. Biochem.* **1986**, 55, 987–1035; M. P. Sheets, J. A. Spudich, *Nature* **1983**, 303, 31–35.

Stereokontrollierte Konstruktion von 6·5·6- und 5·5·6-Ringsystemen durch radikalische Tandem-Cyclisierung**

Von Uwe Albrecht, Rudolf Wartchow
und H. M. R. Hoffmann*

Professor Ekkehard Winterfeldt
zum 60. Geburtstag gewidmet

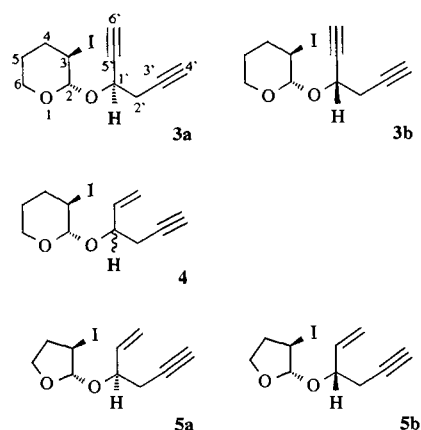
Wir haben radikalische Cyclisierungen^[1] entworfen, die bicyclische sowie tricyclische Pyrano- und Furanofurane chemo-, regio- und diastereoselektiv aufbauen. Die Reaktion von N-Iodsuccinimid (NIS) und 1,5-Hexadiin-3-ol **1** oder 1-Hexen-5-in-3-ol **2** mit 2,3-Dihydrofuran und Δ²-Dihydropyran lieferte funktionalisierte cyclische α-Alkoxy-β-iodether^[2, 3] (Schema 1). Beim Studium Radikal-initiiert



[*] Prof. H. M. R. Hoffmann, Dr. U. Albrecht
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1 B, W-3000 Hannover
Dr. R. Wartchow
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstrasse 9, W-3000 Hannover

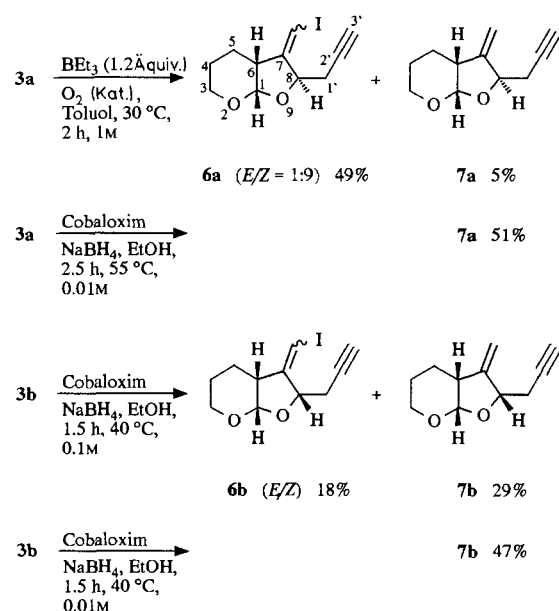
[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. U. Eggert danken wir für experimentelle Beiträge.

Cyclisierungen haben wir die Bedingungen, die den Einsatz und die Handhabung der empfindlichen Edukte bzw. Produkte ermöglichen, ermittelt. Zu diesem Zweck wurden zwei experimentelle Ansätze im Detail untersucht.



Schema 1. Synthetisierte monocyclische Iodacetale. Die Verbindungen **3** entstehen in Ausbeuten von 50–64%, **4** in 81% und **5** in 66% Ausbeute. Das Iodacetal **4** entsteht als 1:1-Gemisch der Diastereomere.

Die durch BEt_3 und Sauerstoff induzierte Cyclisierung^[4] von diastereomerenreinem **3a** ergab eine Mischung isomerer bicyclischer Vinylidide **6a** ($E:Z = 1:9$) in befriedigender Ausbeute und unter milden Bedingungen (30–55 °C; Schema 2). Iod-freies *exo*-Methylenacetal **7a**, das als Nebenprodukt (5%) entstand, konnte von Iod-haltigem Produkt chromatographisch (Petrolether/ CHCl_3) getrennt werden. Die selektive Bildung von **6a** und **7a** ist stark temperaturabhängig; bei erhöhter Temperatur (80–100 °C) entstehen komplizierte Produktmischungen.

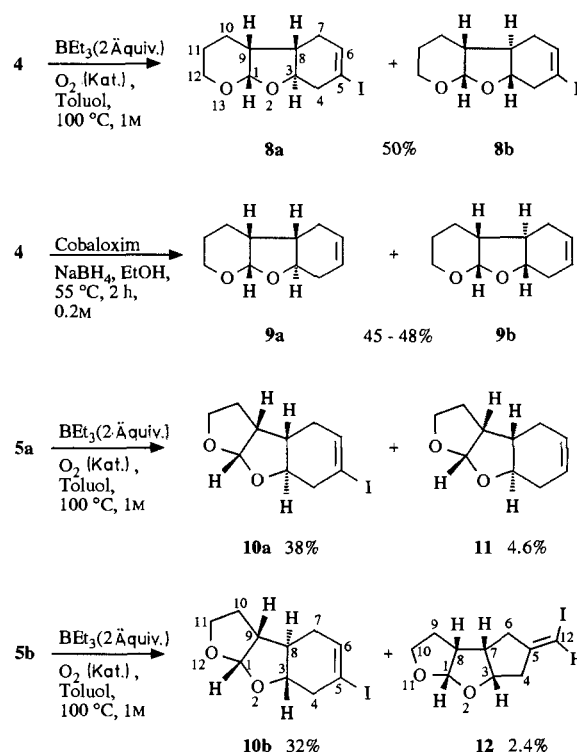


Schema 2. Monocyclisierungen der Diinvorstufen **3**. Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Edukte.

Ähnlich wurden sowohl **3a** als auch **3b** mit Cobaloxim unter Wasserstoffatom-Transferbedingungen^[2] monocyclisiert und ergaben **7a** bzw. **7b**. Die Bildung des Vinylidids **6b** impliziert einen konkurrierenden intermolekularen Iod-

atomtransfer und wurde durch höhere Konzentration an Edukt (0.1 vs. 0.01 M) begünstigt^[5]. Eine zweite Cyclisierung des intermediären Vinylradikals, z.B. 6-*endo*-digonal, wurde nicht beobachtet; offenbar kann die dazu notwendige Aktivierungsenergie nicht aufgebracht werden^[6].

Anders als bei den Diinvorstufen **3a** und **3b** erfolgten bei den analogen Reaktionen der iodierten Enine **4** und **5** Tandem-Cyclisierungen (Schema 3). Die zwei Ringe wurden ste-



Schema 3. Stereokontrollierte Tandem-Cyclisierungen der Verbindungen **4** und **5**. Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Edukte.

reo- und regioselektiv geknüpft, wobei eine Reihe 1,9-*cis*- und 3,8-*trans*-verknüpfter Tricyclen synthetisiert wurde (Atomnumerierung siehe Schema 3). Es war auffällig, daß die Cyclisierung von **4** mit BEt_3 unter Argonatmosphäre sehr träge verlief; erst in Gegenwart katalytischer Mengen Sauerstoff (kurze Belüftung des Reaktionsgefäßes) verlief sie befriedigend. Isolierung und Reinigung der Tricyclen erforderten mehrfache Chromatographie.

Die Kopplungskonstanten der 3,8-*trans*- ($^3J = 10 \text{ Hz}$) und der 1,9-*cis*-orientierten Protonen ($^3J = 4 \text{ Hz} - 6 \text{ Hz}$) sind charakteristische spektroskopische Daten der Tricyclen. Struktur und relative Konfiguration von **8a**, **8b** sowie **12** wurden durch Röntgenstrukturanalysen (Abb. 1)^[7] untermauert.

A priori kann das aus **5a** und aus **5b** erzeugte 3-Oxahex-5-enyl-Radikal (Numerierung Schema 4) über einen Sessel- oder einen Bootübergangszustand cyclisieren. Beim Studium von Kohlenhydratsystemen und von Konfigurationsänderungen einer Homoallylseitenkette beobachtete RajanBabu^[8], daß der Bootübergangszustand energetisch bevorzugt ist, vorausgesetzt, daß die Sesselkonformation durch eine ungünstige ekliptische Wechselwirkung destabilisiert wird.

In unserem Fall cyclisiert Diastereomer **5a** vorzugsweise über einen Sesselübergangszustand, in dem Methylengruppe und benachbarte Propargylgruppe transoid angeordnet sind. Folgerichtig sind die zwei Wasserstoffatome an C-4

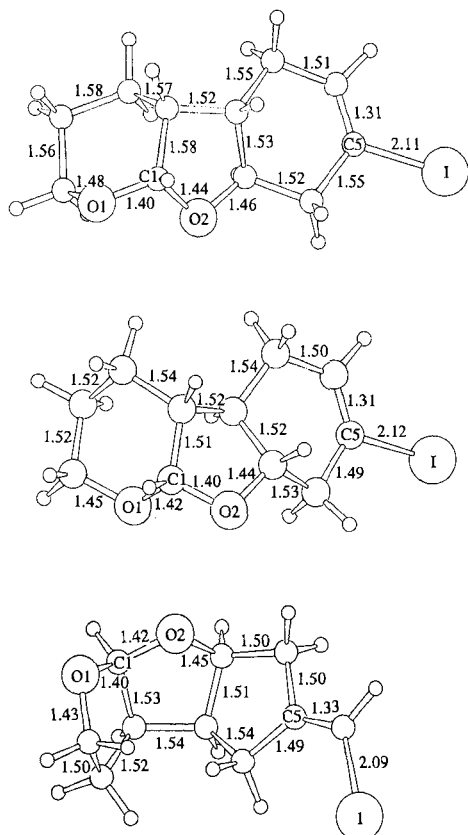
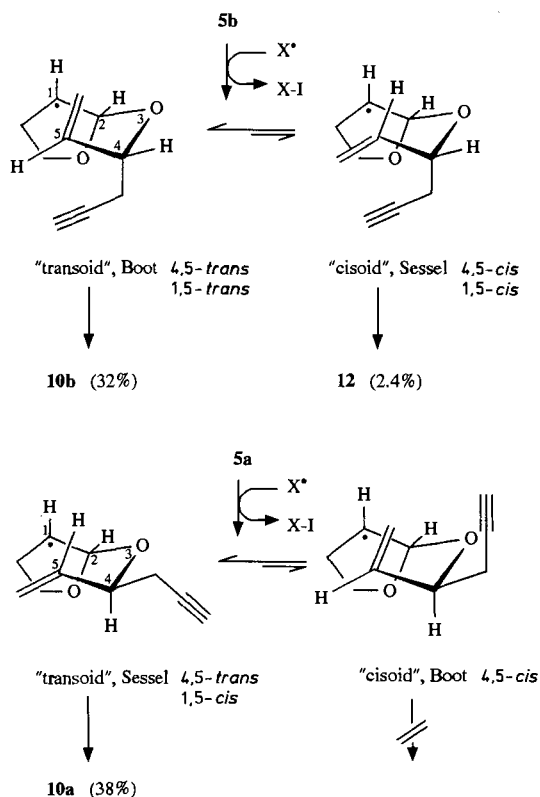


Abb. 1. Struktur von **8a** (oben), **8b** (Mitte) und **12** (unten) im Kristall (SCHAKAL).

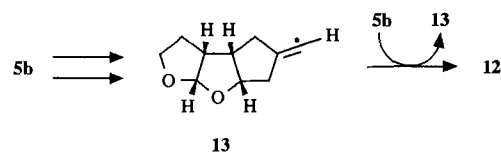
und C-5 im Tricyclus **10a** (Numerierung Schema 4) *trans* angeordnet. Die Stereochemie der Bildung von **10a** kann als „normal“ angesehen werden, denn sie wurde beim Ring-



Schema 4. „Transoide“ versus „cisoide“ Übergangszustände (X^* = Radikalstarter).

schluß zu vielen möglichen Typen von [3.3.0]Bicyclen beobachtet^[1].

Andererseits ist die Stereochemie des Tricyclus **10b** aus **5b** „anomal“, da die Bildung von **10b** einen Bootübergangszustand erfordert. Falls das aus **5b** erzeugte 3-Oxahex-5-enyl-Radikal im Sesselübergangszustand vorliegt, sind die Propargylgruppe und die benachbarte Methylengruppe weniger günstig ekliptisch oder cisoid angeordnet. Die H-Atome an C-4, C-5 stehen dann notwendigerweise *cis*. A priori kann die Radikalkette wie zuvor über einen endocyclischen oder über einen exocyclischen Ringschluß fortgesetzt werden. In dem vorliegenden Fall ist der 5-*exo*-digonale Ringschluß, wie üblich, schneller, und *cis-syn-cis*-Dioxatriquinan **12** wird in geringer Menge isoliert. Die Bildung von **12** beruht auf dem „kinetischen Irrtum“ der Erzeugung des Radikals **13**, in dem alle vier Wasserstoffatome des zentralen Tetrahydrofuranrings auf der gleichen Seite plaziert sind. Die Bildung von **12** (Abb. 1 unten) ergänzt die bekannte Curran-Synthese von *cis-anti-cis*-Triquinanen^[9]. In bezug auf Enthalpie und Entropie ist die Erzeugung des offenen, korbähnlichen Triquinans **12** aus dem Monocyclus **5b** bemerkenswert. Das Produktverhältnis **10b**:**12** = 13:1 entspricht einer Präferenz des Bootübergangszustandes von 1.5 kcal mol⁻¹.



Wird die sequentielle Cyclisierung von Iod-substituiertem Enin **4** bei niedrigerer Temperatur (0–40 °C, BEt₃-Methode) durchgeführt, erfolgt der zweite Ringschluß nicht, so daß hauptsächlich Monocyclisierungsprodukte entstehen. Tandem-Cyclisierungen werden meist bei 100 °C ausgeführt (Schema 3), nur die Cobaloxim/NaBH₄ vermittelte Reaktion **4** → **9a** + **9b** gelang auch unter milderer Bedingungen (55 °C). Demnach ist die Dreifachbindung nicht an einer anfänglichen 6-*exo*-digonalen Reaktion^[1] beteiligt, sondern erst später an einem unerwarteten 6-*endo*-digonalen Ringschluß. Die *endo*-digonale Reaktion zu *trans*-verknüpften Bicyclo[4.3.0]nonan-Derivaten **8**–**10** wird bei höherer Temperatur „toleriert“, weil die normalerweise bevorzugte 5-*exo*-digonale Reaktion ein energiereiches, *trans*-verknüpftes Bicyclo[3.3.0]octan-System produzieren müßte.

Experimentell ist der Ersatz der Bu₃SnH/Azobis(isobutyronitril)-Methode durch BEt₃ oder Cobaloxim-vermittelten Wasserstoffatomtransfer^[2] entscheidend für doppelte Cyclisierungen. Unsere Resultate zeigen den praktischen Nutzen von Radikalreaktionen in der Organischen Synthese in Hinblick auf die Mehrfachknüpfung von Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindungen sowie auf Chemo-, Regio- und Diastereoselektivitätskontrolle. Die gewöhnlich begünstigte Bildung von *cis*-Perhydroindanen^[10] erfolgt durch die Neigung der Propargylgruppe, an C-4 eine transoide Konformation in bezug auf die benachbarte Methylengruppe einzunehmen (Schema 4), nicht. Die bevorzugte Bildung von Tricyclus **10b** verläuft über einen Bootübergangszustand mit pseudoaxialer Propargylseitenkette. Unseres Wissens sind diese doppelten Cyclisierungen auch die ersten Beispiele, bei denen die begünstigte Bildung eines fünfgliedrigen Rings mit der weniger günstigen Bildung eines *trans*-verknüpften Sechsrings gekoppelt ist. Der bisher unbekannte, radikalische 6-*endo*-digonale Ringschluß ist möglich, weil der potentiell schnellere 5-*exo*-digonale Modus durch Ringspannung blockiert ist.

Experimentelles

Die Cyclisierungsvorstufen werden folgendermaßen hergestellt: Eine Lösung von NIS (1.2 Äquiv.) und Alkoholkomponente [11,12] (1.2 Äquiv.) in CH_2Cl_2 wird auf -30°C gekühlt. Der cyclische Enoether wird zugetropft und die resultierende Mischung auf -70°C gekühlt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur über ca. 15 h unter Rühren wird wäbrig aufgearbeitet und anschließend chromatographiert (Kieselgel). Man erhält die funktionalisierten, monocyclischen Acetale **3–5** (Schema 1) als Mischung der Diastereomere (1:1), welche sich mit Ausnahme von **4** trennen lassen.

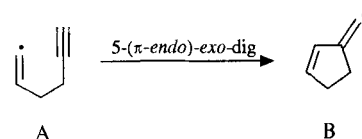
Cobaloxim-induzierte Cyclisierung; typische Vorschrift: Eine Lösung von **3b** (200 mg, 0.65 mmol) in wasserfreiem EtOH (5.6 mL) wird mit festem NaBH_4 (50 mg, 1.3 mmol) und 10 N NaOH (0.1 mL, 10 mmol) versetzt. Argon wird eingeleitet und fein gepulvertes Cobaloxim (14.6 mg, 0.033 mmol) wird während 1.5 h bei 40°C portionsweise zugegeben. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer versetzt man mit H_2O (10 mL) und extrahiert die wäbrige Phase mit Et_2O (3×10 mL). Die organische Phase wird mit H_2O (5 mL) und gesättigter NaCl-Lösung (5 mL) gewaschen und getrocknet (MgSO_4). Nach Entfernen des Lösungsmittels chromatographiert man den öligen Rückstand (Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$, 1:10). Der Iod-freie Bicyclus **7b** (34 mg, 29%) kann durch wiederholte Chromatographie (PE/CHCl_3) vom Vinylidiod **6b** [36 mg, 18%, (*E/Z*) nicht zugeordnet, 2:1] getrennt werden (PE/CHCl_3). **6b** (Hauptisomer): ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 6.28 (m, 1 H, *exo*- CH_2), 5.25 (d, 3J = 4 Hz, 1 H, H-1), 4.21 (m, 1 H, H-8), 3.89 (m, 1 H, H_α -3), 3.73 (m, 1 H, H_β -3), 2.77–2.58 (m, 3H), 2.42 (br. m, 1H), 2.09 (t, 4J = 2.5 Hz, H-3'), 1.67–1.24 (m, 4H, H-4/H-5). **6b** (Nebenisomer): ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 6.13 (dd, 4J = 2 Hz, 4J = 2 Hz, 1 H, *exo*- CH_2), 5.24 (d, 3J = 4 Hz, 1 H, H-1), 4.56 (m, 1 H, H-8), 3.92 (m, 1 H, H_α -3), 3.50 (m, 1 H, H_β -3), 3.20 (ddd, J = 17 Hz, J = 2 Hz, 4J = 2 Hz, 1 H, H_γ -1'), 2.79 (ddd, J = 17 Hz, J = 10 Hz, 4J = 2.5 Hz, 1 H, H_γ -1'), 2.73 (m, 1 H, H-6), 2.09 (dd, 4J = 2.5 Hz, 4J = 2.5 Hz, 1 H, H-3'), 1.99–1.37 (m, 4H, H-4/H-5). **7b**: ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 5.29 (m, 1 H, *exo*- CH_2), 5.12 (d, 3J = 4 Hz, 1 H, H-1), 5.02 (m, 1 H, H_α -*exo*- CH_2), 4.68 (m, 1 H, H-8), 3.85 (dm, 1 H, H_α -3), 3.41 (dd, J = 11.8 Hz, J = 11 Hz, J = 2 Hz, 1 H, H_β -3), 2.73 (m, 1 H, H-6), 2.63 (ddd, J = 8 Hz, J = 7 Hz, 4J = 2.5 Hz, 2 H, H-1'), 2.06 (dd, 4J = 2.5 Hz, 4J = 2.5 Hz, 1 H, H-3'), 2.12–1.32 (m, 4H, H-4/H-5); ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 149.63 (s, C-7), 105.43 (t, *exo*- CH_2), 100.79 (d, C-1), 81.47 (s, C-2'), 79.34 (d, C-8), 69.77 (d, C-3'), 64.45 (t, C-3), 43.07 (d, C-6), 27.21, 22.45, 20.45 (t, C-4, C-5, C-1').

BEt_3/O_2 -induzierte Cyclisierung; typische Vorschrift: Eine Lösung von **5b** (700 mg, 2.39 mmol) in wasserfreiem Toluol (2.4 mL) wird in einem ausgeheizten 10 mL-Zweihalskolben mit Rückflußkühler, CaCl_2 -Trockenrohr und Septum vorgelegt und auf 100°C erwärmt. Eine Lösung von BEt_3 (1 M in Hexan, 3.6 mL, 1.5 Äquiv.) wird langsam (15 min) mit einer Spritze zugetropft. Die Reaktion wird mit Dünnschichtchromatographie verfolgt, und nach 45 min wird eine weitere Portion BEt_3 (0.5 Äquiv.) zugesetzt. Nach vollständiger Reaktion (ca. 2.5 h) rotiert man das Lösungsmittel ab und reinigt das Rohprodukt durch Chromatographie (Kieselgel, $\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$, 1:6). Man erhält drei Fraktionen: F1 und F2, die durch weitere Chromatographie (PE/CHCl_3) gereinigt werden, und F3, die hauptsächlich Iod-freien Tricyclus, entstanden aus **10b**, und nicht identifizierte Verunreinigungen enthält. Nach Umkristallisieren ($\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$) erhält man **10b** als farblose Kristalle, 223 mg (32%), Fp = 90°C . ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 6.33 (m, 1 H, H-6), 5.69 (d, 1 H, J = 5.8 Hz, H-1), 4.03 (m, 1 H, H_α -11), 3.85 (ddd, 1 H, J = 12 Hz, 8 Hz, 5 Hz, H_β -11), 3.53 (ddd, 1 H, J = 10 Hz, 10 Hz, 6 Hz, H-3), 2.96 (dm, 1 H, H_α -4), 2.71 (m, 1 H, H_β -4), 2.45 (m, 2 H, H-9, H_γ -7), 2.13–1.82 (m, 2 H, H_γ -7, H_α -10), 1.72 (m, 1 H, H_β -10), 1.48 (m, 1 H, H-8); ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 136.81 (d, C-6), 109.05 (d, C-1), 92.34 (s, C-5), 78.42 (d, C-3), 66.88 (t, C-11), 47.73, 43.41 (d, C-8, 9), 45.48, 32.88, 30.58 (t, 3C). NOE-Effekte: H-8 mit H_α -7 (5.9%), H_β -4 (4.4%), H_γ -11 (5.4%); H-3 mit H-9 (2.1%), H_α -4 (4.4%), H-1 (3.9%); H-9 mit H_α -10 (10.4%), H-1 (5.3%), H-3 (2.4%); H-1 mit H-3 (3.4%), H-9 (5.2%). Nach Umkristallisieren ($\text{Et}_2\text{O}/\text{PE}$) erhält man **12** (F2) als farblose Kristalle, 17 mg (2.4%), Fp = 71°C . ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): δ = 5.96 (m, 1 H, H-12), 5.68 (d, 3J = 4.5 Hz, H-1), 4.63 (dt, 1 H, J = 6 Hz, 2 Hz, H-3), 4.04–1.70 (m, 10H); ^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 153.57 (s, C-5), 110.98 (d, C-1), 85.13 (d, C-12), 70.21 (d, C-3), 69.02 (t, C-10), 46.18, 43.66 (d, C-7, 8), 40.51, 37.20, 27.78 (t, 3C).

Eingegangen am 22. Januar 1992 [Z 5142]

- [1] Die neuesten Übersichtsartikel zu Radikalreaktionen: C. P. Jasperse, D. P. Curran, T. L. Fevig, *Chem. Rev.* **1991**, 91, 1237; W. B. Motherwell, D. Crich, *Best Synthetic Methods. Free Radical Chain Reactions in Organic Synthesis*, Academic Press, London, **1991**. Siehe auch B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis: Formation of Carbon-Carbon Bonds*, Pergamon, Oxford, **1986**; D. P. Curran, *Synthesis* **1988**, 417, 489; M. Ramaiah, *Tetrahedron* **1987**, 43, 3541; D. J. Hart, *Science* **1984**, 223, 883; *Methoden Org. Chem. (Houben-Weyl)* Band E 19a (Hrsg.: M. Regitz, B. Giese), **1989**.
- [2] K. Last, H. M. R. Hoffmann, *Synthesis* **1989**, 901, zit. Lit.
- [3] J. Thiem, H. Karl, J. Schwentner, *Synthesis* **1978**, 696.
- [4] Y. Ichinose, S. Matsunaga, K. Fugami, K. Oshima, K. Utimoto, *Tetrahedron Lett.* **1989**, 30, 3155.
- [5] Atom-Transfer-Cyclisierung von Iod-substituierten Alkinen: D. P. Curran, M.-H. Chen, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 6265.

- [6] Eine 5-(π -*endo*)-*exo*-digonale Cyclisierung wurde ebenfalls nicht beobachtet. Die Umwandlung vom acyclischen Vinyl-Radikal **A** in das monocyclische Vinylradikal **B** wurde als günstig eingestuft: D. Crich, S. M. Fortt, *Tetrahedron Lett.* **1987**, 28, 2895.



- [7] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge, CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] T. V. RajanBabu, *Acc. Chem. Res.* **1991**, 24, 139; Berechnungen und theoretische Vorhersagen: D. C. Spellmeyer, K. N. Houk, *J. Org. Chem.* **1987**, 52, 595; Diskussion des Sesselübergangszustands: A. L. J. Beckwith, C. H. Schiesser, *Tetrahedron* **1985**, 41, 3925.
- [9] D. P. Curran in *Advances in Free Radical Chemistry, Vol. 1* (Hrsg.: D. Tanner), JAI, Greenwich, **1990**, S. 121; D. P. Curran, M.-H. Chen, *Tetrahedron Lett.* **1985**, 26, 4991.
- [10] Radikal-induzierte Darstellung von *trans*-Hydrindanen: S. Satoh, M. Sodeoka, H. Sasai, M. Shibasaki, *J. Org. Chem.* **1991**, 56, 2278.
- [11] F. Sondheimer, Y. Amiel, Y. Gaoni, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, 84, 270. Durch einige Änderungen im Reaktionsablauf konnte die Ausbeute von **1** von 54% auf 72% gesteigert werden [13].
- [12] A. Viola, J. H. MacMillan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 90, 6141. Die Ausbeute an **2** konnte von 56% auf 83% gesteigert werden [13].
- [13] U. Albrecht, Dissertation, Universität Hannover, **1991**.

Eine Käfigverbindung mit einem Rh^{I} -Zentrum mit selektiven katalytischen Eigenschaften**

Von Hein K. A. C. Coolen, Piet W. N. M. van Leeuwen und Roeland J. M. Nolte*

Die Entwicklung synthetischer Katalysatoren, die nach dem Prinzip von Enzymen funktionieren, ist von großem Interesse. Während des letzten Jahrzehnts sind einige wenige solcher „Synzyme“ beschrieben worden^[1]. Nach dem Vorbild der Enzyme sollte ein Synzym durch Kombination eines synthetischen Wirtmoleküls mit einem organischen oder anorganischen Katalysator entstehen, vorausgesetzt, ein Substrat wird selektiv vom Wirtmolekül gebunden und in der korrekten Ausrichtung relativ zum katalytischen Zentrum fixiert.

Hier beschreiben wir eine Käfigverbindung mit einem Rh^{I} -Zentrum, die vorzugsweise Allyldihydroxybenzole bindet und diese durch Isomerisierung und Hydrierung in die entsprechenden Styrole bzw. Propylderivate überführt. Die Verbindung **1a** bildet eine Spalte, in der Brenzcatechin und Resorcin gebunden werden können^[2]. Die Bindung erfolgt durch π - π -Stapelung und Wasserstoffbrücken (Abb. 1). Als katalytisches Zentrum wird ein Triphenylphosphittrhodium-Komplex eingebaut. Der Komplex $[\text{RhH}(\text{CO})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_3]$ katalysiert Hydroformylierungen und Isomerisierungen^[3]. Wir haben kürzlich festgestellt, daß $[\text{RhH}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_4]$ sowohl Isomerisierungen als auch als Hydrierungen katalysieren kann. Wir haben nun diese Komplexe über dem Hohlraum der Verbindung **1** fixiert und so einen substratselektiven Katalysator erhalten.

- [*] Prof. Dr. R. J. M. Nolte, H. K. A. C. Coolen
Nijmegen SON Forschungszentrum
Universität Nijmegen
Toernooiveld, NL-6525 ED Nijmegen (Niederlande)
Prof. Dr. P. W. N. M. van Leeuwen
Koninklijke/Shell-Laboratorium, Amsterdam (Niederlande)
- [**] Diese Arbeit wurde von Shell Research B. V. gefördert.