

(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 Kohlenstoffgerüstes 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 Alkinspacer 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 Stapelordnungen^[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. 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. Souvage, 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.

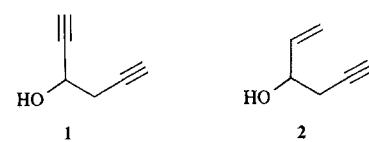
- [8] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1347–1362; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1304–1319.
- [9] Neuere Übersichten: K. Krohn in *Organic Synthesis Highlights* (Hrsg.: J. Mulzer), VCH, Weinheim/New York, **1991**, S. 378; Y.-X. Chen, *Youji Huaxue* **1990**, *10*, 289; D. A. 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, Cambridge, MA, USA, **1990**) durchgeführt.
- [19] Vier Moleküle wurden stabförmig angeordnet, entweder scherenartig oder helical; mit CHARMM wurden unendlich große Aggregate simuliert. Nach Energieminimierung dieser Ausgangsstrukturen (kleinste Quadrat-Abweichung < 0.001) wurden durch einen molekulär-dynamischen „Knall“ (2000 Schritte, 1000 K) neue „randomisierte“ Strukturen für nachfolgende Minimierungsrechnungen erzeugt. Durch dieses Vorgehen sollte das häufig bei molekulärmechanischen 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 helicalen 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*

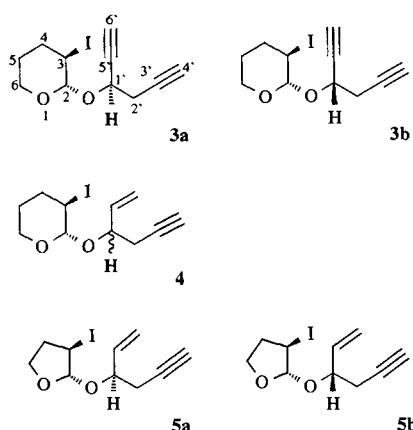
Professor Ekkehard Winterfeldt
zum 60. Geburtstag gewidmet

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



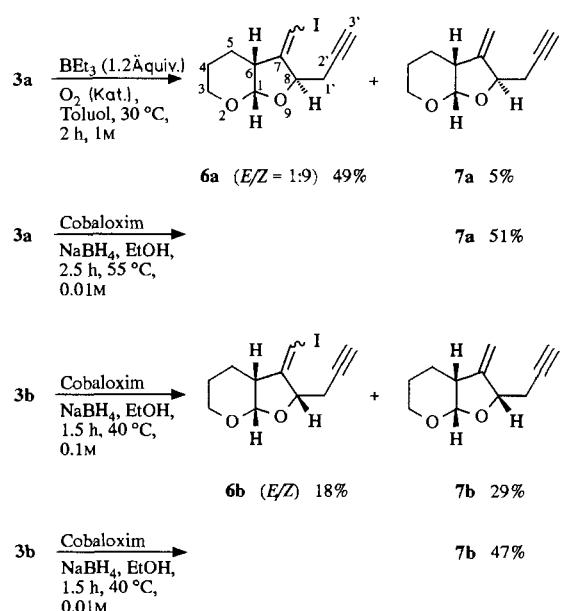
- [*] Prof. H. M. R. Hoffmann, Dr. U. Albrecht
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1 B, W-3000 Hannover
Dr. R. Wartchow
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Callinstraße 9, W-3000 Hannover
- [**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. U. 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 Vinyliodide 6a ($E:Z = 1:9$) in befriedigender Ausbeute und unter milden Bedingungen ($30\text{--}55^\circ\text{C}$; 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 ($80\text{--}100^\circ\text{C}$) entstehen komplizierte Produktmischungen.

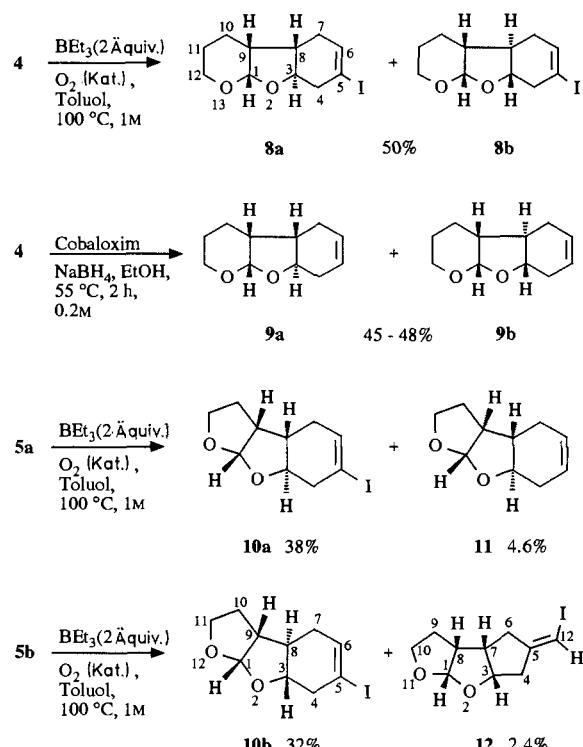


Schema 2. Monocyclisierungen der Diinvorstufen 3. Die Konzentrationsangaben beziehen sich auf die Edukte.

Ähnlich wurden sowohl 3a als auch 3b mit Cobaloxim unter Wasserstoffatom-Transferbedingungen^[2] monocyclisiert und ergaben 7a bzw. 7b. Die Bildung des Vinyliodids 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 Tricylen 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 Tricylen erforderten mehrfache Chromatographie.

Die Kopplungskonstanten der 3,8-*trans*- ($^3J = 10\text{ Hz}$) und der 1,9-*cis*-orientierten Protonen ($^3J = 4\text{ Hz}\text{--}6\text{ Hz}$) sind charakteristische spektroskopische Daten der Tricylen. 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 Diasteromer 5a vorzugsweise über einen Sesselübergangszustand, in dem Methylengruppe und benachbarte Propargylgruppe transoid angeordnet sind. Folgerichtig sind die zwei Wasserstoffatome an C-4

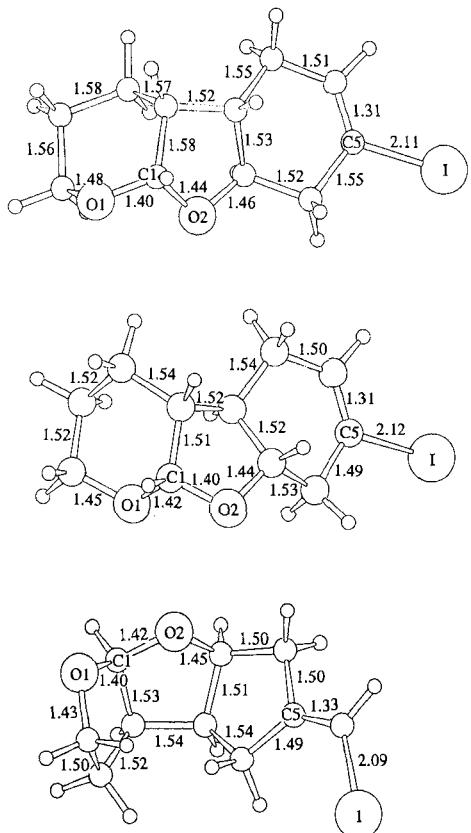
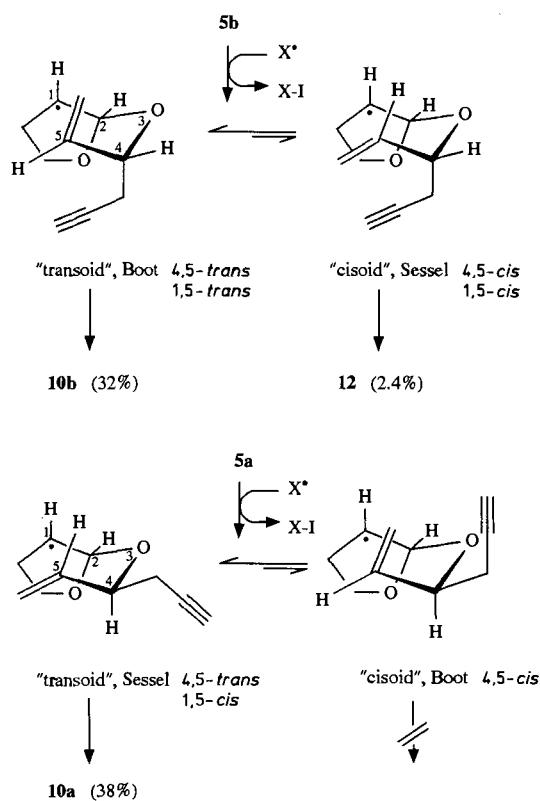


Abb. 1. Struktur von **8a** (oben), **8b** (Mitte) und **12** (unten) im Kristall (SCHAKAL).

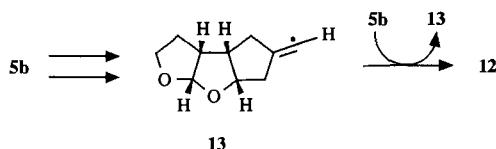
und C-5 im Tricyclus **10a** (Numerierung Schema 4) *trans* angeordnet. Die Stereochemie der Bildung von **10a** kann als „normal“ angesehen werden, denn sie wurde beim Ring-



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** „anomali“, da die Bildung von **10b** einen Bootübergangszustand erfordert. Falls das aus **5b** erzeigte 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*-digionale 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 platziert sind. Die Bildung von **12** (Abb. 1 unten) ergänzt die bekannte Curran-Synthese von *cis-anti-cis*-Triquinanen^[19]. 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.



13

Wird die sequentielle Cyclisierung von Iod-substituiertem Enin **4** bei niedrigerer Temperatur (0–40 °C, BEt_3 -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/ NaBH_4 vermittelte Reaktion **4** → **9a** + **9b** gelang auch unter milder Bedingungen (55 °C). Demnach ist die Dreifachbindung nicht an einer anfänglichen 6-*exo*-digonalen Reaktion^[11] beteiligt, sondern erst später an einem unerwarteten 6-*endo*-digonalen Ringschluß. Die *endo*-digionale Reaktion zu *trans*-verknüpften Bicyclo[4.3.0]nonan-Derivaten **8–10** wird bei höherer Temperatur „toleriert“, weil die normalerweise bevorzugte 5-*exo*-digionale Reaktion ein energiereiches, *trans*-verknüpftes Bicyclo[3.3.0]octan-System produzieren müßte.

Experimentell ist der Ersatz der Bu_3SnH /Azobis(isobutyronitril)-Methode durch BEt_3 oder Cobaloxim-vermittelten Wasserstoffatomtransfer^[22] 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 Diastereo-selektivitätskontrolle. 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 Bindung 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 Sechsring gekoppelt ist. Der bisher unbekannte, radikalische 6-*endo*-digionale Ringschluß ist möglich, weil der potentiell schnellere 5-*exo*-digionale Modus durch Ringspannung blockiert ist.

Experimentelles

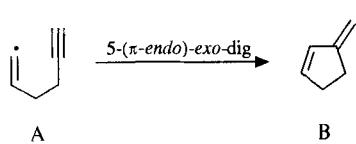
Die Cyclisierungsvorstufen werden folgendermaßen hergestellt: Eine Lösung von NIS (1.2 Äquiv.) und Alkoholkomponente [11,12] (1.2 Äquiv.) in CH_2Cl_2 wird auf -30°C gekühlt. Der cyclische Enoether wird zugetropft und die resultierende Mischung auf -70°C gekühlt. Nach Erwärmen auf Raumtemperatur über ca. 15 h unter Rühren wird wäßrig 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 wäßrige 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 ölichen 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 Vinyliodid 6b (36 mg, 18%, (E/Z)) nicht zugeordnet, 2:1 getrennt werden (PE/ CHCl_3). 6b (Hauptisomer): $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.28$ (m, 1 H, exo- CH_2), 5.25 (d, $^3J = 4$ Hz, 1 H, H-1), 4.42 (m, 1 H, H-8), 3.89 (m, 1 H, H_a-3), 3.73 (m, 1 H, H_b-3), 2.77–2.58 (m, 3 H), 2.21 (br. m, 1 H), 2.09 (t, $^4J = 2.5$ Hz, H-3'), 1.67–1.24 (m, 4 H, H-4/H-5). 6b (Nebenisomer): $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.13$ (dd, $^3J = 2$ 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_a-3), 3.50 (m, 1 H, H_b-3), 3.20 (ddd, $J = 17$ Hz, $J = 2$ Hz, $J = 2$ Hz, 1 H, H_a-1'), 2.79 (ddd, $J = 17$ Hz, $J = 10$ Hz, $^4J = 2.5$ Hz, 1 H, H_b-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, 4 H, H-4/H-5). 7b: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.29$ (m, 1 H, H_a-exo- CH_2), 5.12 (d, $^3J = 4$ Hz, 1 H, H-1), 5.02 (m, 1 H, H_b-exo- CH_2), 4.68 (m, 1 H, H-8), 3.85 (dm, 1 H, H_a-3), 3.41 (dd, $J = 11.8$ Hz, $J = 11$ Hz, $J = 2$ Hz, 1 H, H_b-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, 4 H, H-4/H-5); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 149.63$ (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%), $F_p = 90^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 6.33$ (m, 1 H, H-6), 5.69 (d, 1 H, $J = 5.8$ Hz, H-1), 4.03 (m, 1 H, H_a-11), 3.85 (ddd, 1 H, $J = 12$ Hz, 8 Hz, 5 Hz, H_b-11), 3.53 (ddd, 1 H, $J = 10$ Hz, 10 Hz, 6 Hz, H-3), 2.96 (dm, 1 H, H_a-4), 2.71 (m, 1 H, H_b-4), 2.45 (m, 2 H, H-9, H_a-7), 2.13–1.82 (m, 2 H, H_b-7, H_a-10), 1.72 (m, 1 H, H_b-10), 1.48 (m, 1 H, H-8); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 136.81$ (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, 3 C). NOE-Effekte: H-8 mit H_a-7 (5.9%), H_b-4 (4.4%), H_b-11 (5.4%); H-3 mit H-9 (2.1%), H_a-4 (4.4%), H-1 (3.9%); H-9 mit H_a-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%), $F_p = 71^\circ\text{C}$. $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.96$ (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, 10 H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 153.57$ (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, 3 C).

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**, 124, 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. Soeda, 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^[11]. 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^[12]. Die Bindung erfolgt durch π - π -Stapelung und Wasserstoffbrücken (Abb. 1). Als katalytisches Zentrum wird ein Triphenylphosphorhodium-Komplex eingebaut. Der Komplex $[\text{RhH}(\text{CO})\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_3]$ katalysiert Hydroformylierungen und Isomerisierungen^[13]. 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 Hohlräum 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.