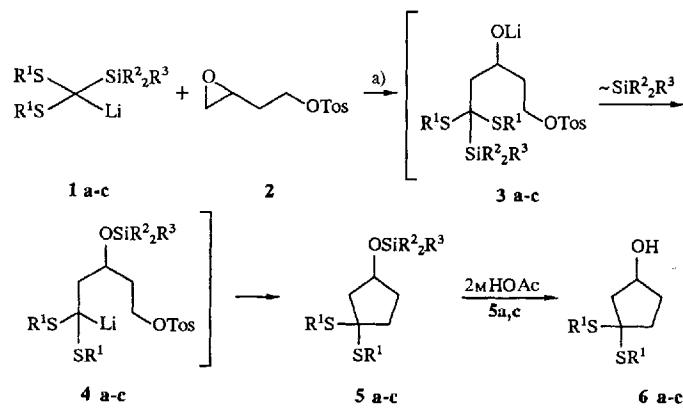


- [7] D. C. Crans, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 7019–7027.
 [8] O. Meyerhof, K. Lohmann, *Biochem. Z.* **1934**, *271*, 89–110; vgl. W.-D. Fessner, C. Walter, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 643–645; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 614–616.
 [9] Die GPO aus *Streptococcus faecium* ist ein Homodimer aus Untereinheiten mit einem Molekulargewicht von 65 000 mit je einem Mol FAD; Michaelis-Konstante K_m (**L-6**) = 26 mm, spezifische Aktivität 65 U/mg⁻¹: a) T. W. Esders, C. A. Michirina, *J. Biol. Chem.* **1979**, *254*, 2710–2715; b) A. Claiborne, *ibid.* **1986**, *261*, 14 398–14 407.
 [10] W.-D. Fessner, G. Sinerius, *Bioorg. Med. Chem.*, im Druck.
 [11] a) In Einklang mit der biochemischen Literatur wird die durch den Bezug zu L-Glycerinaldehyd-3-phosphat definierte Stereonotation beibehalten. b) Im Assay wurde die Aktivität der GPO durch D-6 oder das positionsisomere Glycerin-2-phosphat nur geringfügig beeinträchtigt. Dies legt nahe, daß anstelle von enantiomerenreinem L-6 alternativ auch das preiswerte kommerzielle Racemat oder handelsübliche Gemische der 1(2)-Monophosphate eingesetzt werden können.
 [12] Es wurden kommerzielle Glycerinphosphat-Oxidasen aus *Streptococcus*, *Pediococcus* und *Aerococcus* sowie einem nicht näher spezifizierten Mikroorganismus der Firmen Asahi, Boehringer Mannheim, Sigma und Toyobo untersucht.
 [13] 5 kann in Form der bei pH 3–4 und –78 °C eingefrorenen Produktlösung oder als lyophilisiertes Salz gelagert werden, dessen Zusammensetzung durch Wahl des eingesetzten Salzes von L-6 vorbestimbar ist.
 [14] In Einklang mit den meist hohen Bindungskonstanten für FAD-abhängige Enzyme wird die Stabilität der Oxidasen durch Zusatz von FAD im Bereich von 1–1000 μm nicht nennenswert verbessert.
 [15] K. K.-C. Liu, T. Kajimoto, L. Chen, Z. Zhong, Y. Ichikawa, C.-H. Wong, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 6280–6289.
 [16] G. Puttkammer, Diplomarbeit, Universität Freiburg **1990**.
 [17] N. Bischofberger, H. Waldmann, T. Saito, E. S. Simon, W. Lees, M. D. Bednarski, G. M. Whitesides, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 3457–3465; M. D. Bednarski, E. S. Simon, N. Bischofberger, W.-D. Fessner, M.-J. Kim, W. Lees, T. Saito, H. Waldmann, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 627–635.
 [18] a) H. B. F. Dixon, M. J. Sparkes, *Biochem. J.* **1974**, *141*, 715–719; b) D. Stribling, *ibid.* **1974**, *141*, 725–728; c) P. R. Adams, R. Harrison, T. D. Inch, *ibid.* **1974**, *141*, 729–732; d) S. L. Goldstein, D. Braksmaier, B. E. Tropp, R. Engel, *J. Med. Chem.* **1974**, *17*, 363–364; e) J. Kabak, L. DePhilippe, R. Engel, B. Tropp, *ibid.* **1972**, *15*, 1074–1075.
 [19] R. Duncan, D. G. Dreueckhamer, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1733–1736.
 [20] J. E. Hodge, B. E. Fisher, *Methods Carbohydr. Chem.* **1963**, *2*, 99–107.
 [21] Vorteilhaft scheint das Verfahren auch für die regiospezifische Einführung von Isotopenmarkierungen mit markierten Glycerinvorstufen.



Schema 1. a: R¹ = R² = R³ = Me; b: R¹ = R² = Me, R³ = tBu; c: R¹ + R¹ = (CH₂)₃, R² = R³ = Me. Tos = 4-MeC₆H₄SO₂. a) –78 → –50 °C.

anschließende 1,4-C → O-Silylwanderung (1,4-Brook-Umlagerung)^[7, 9] zu **4** generiert ein neues Carbanion, das in einer S_{Ni}-Reaktion den Toluolsulfonatrest verdrängt. Aus den Trimethylsilylderivaten **5a, c** können dann unter sauren Bedingungen die Alkohole **6** freigesetzt werden.

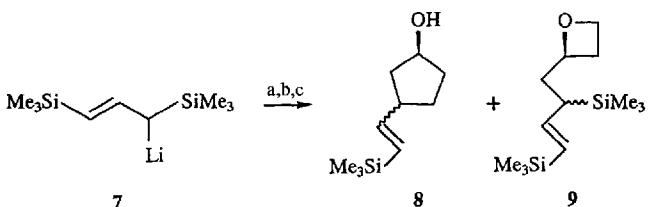
Tabelle 1. Reaktanten, Ausbeuten und ausgewählte spektroskopische Daten der Produkte.

Silyl-Verb.	Epoxid	Produkt	Ausbeute [%]	¹ H-NMR [a] δ(CHO)	¹³ C-NMR [b] δ(CHO); δ(C3)
1a	2	6a	80	4.43 (m)	73.36; 63.14
1b	2	5b	46	4.38 (quin; <i>J</i> = 6.2)	72.95; 60.21
1c	2	6c	65	4.37 (m)	73.27; 53.67
7 (S)-2	8 [c]		55	4.30 (m)	73.8; 63.8 73.7; 62.3
1a	10 [d]	11 [e]	49	4.21 (dt, <i>J</i> = 8.8, 2.8)	73.71; 68.19

[a] ¹H-NMR-Spektren: 400 MHz, CDCl₃, TMS, *J*(H,H) [Hz]. [b] ¹³C-NMR-Spektren: 100 MHz, CDCl₃. [c] Diastereomerengemisch (ca. 1:1), [*g*]_D = –26.7 (c = 1.04, CHCl₃, 20 °C). [d] Diastereomerenrein, Schmp. 101 °C. [e] Diastereomerenrein, Schmp. 71 °C.

Die glatte Bildung von **5b** zeigt, daß sich auch die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butyldimethylsilylgruppe problemlos umlagert^[10] und so bei weiteren Umsetzungen als stabile Schutzgruppe dienen kann. Allerdings wird hier durch Cyclisierung von **3b** auch ein Oxetan (<10 %) gebildet.

Nach dem gleichen Prinzip kann das Lithiumderivat **7** eines 1,3-disilylierten Propens mit aus L-Äpfelsäure hergestelltem (S)-**2**^[11] zum optisch aktiven Diastereomerengemisch (1:1) **8** umgesetzt werden, wobei im zweiten Schritt die Umlagerung der allylischen Trimethylsilylgruppe zu einem wenig stabilisierten



Schema 2. a) (S)-2. b) [12]Krone-4, –78 → 0 °C, ca. 2 h, DC-Kontrolle. c) 2 M HOAc/MeOH.

Cyclopentanole durch eine Silicium-induzierte Reaktionskaskade **

Michael-Ralph Fischer, Andreas Kirschning,
Tycho Michel und Ernst Schaumann*

Die Herstellung chiraler Cyclopentanderivate ist Bestandteil vieler Naturstoffsynthesen.^[11] Unter den vielfältigen Synthesemöglichkeiten sind besonders die Chemie der Trimethylenmethanäquivalente^[2, 3], Ringerweiterungen von Drei-^[4] und Vierringen^[5] sowie radikalische Cyclisierungen^[6] zu nennen.

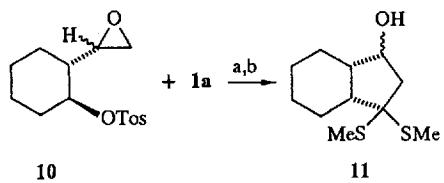
Aufbauend auf unsere Arbeiten zur Cyclopropansynthese durch Homo-Peterson-Reaktion^[7] haben wir jetzt einen einfachen Zugang auch zu optisch aktiven Cyclopentanen entwickelt. Dabei werden die Lithiumderivate **1a–c** der leicht erhältlichen silylierten Thioacetale^[8] mit dem Epoxytoluolsulfonat **2** zu den Silylthern **5a–c** umgesetzt (Schema 1, Tabelle 1). Offenbar greift das Carbanion von **1** chemo- und regioselektiv das unsubstituierte Epoxid-C-Atom in **2** an, wobei **3** entsteht; eine

[*] Prof. Dr. E. Schaumann, M.-R. Fischer, Dr. A. Kirschning, Dipl.-Chem. T. Michel
Institut für Organische Chemie der Universität Leibnizstraße 6, D-38678 Clausthal-Zellerfeld
Telefax: Int. + 5323/72-2858

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

Carbanion führt und so den Zusatz eines Kronenethers sowie höhere Temperaturen erfordert. Die relative Trägheit der Silylwanderung bedingt hierbei die Bildung von 14% Oxetan **9** als Diastereomerengemisch aus der Alkoholatstufe (Schema 2, Tabelle 1).

Die Leistungsfähigkeit der Kaskadenreaktion^[12] wird durch die Synthese der cyclopentaanellierten Verbindung **11** aus dem substituierten Epoxytoluolsulfonat **10**^[13] dokumentiert (Schema 3, Tabelle 1).



Schema 3. a) $-78 \rightarrow -40^\circ\text{C}$, ca. 2 h, DC-Kontrolle. b) 2 M HOAc/MeOH.

Die mit guten Ausbeuten verlaufenden Reaktionen bieten eine vielversprechende Alternative zu den bisher bekannten [4 + 1]-Additionen^[14], zumal sie unter Einsatz enantiomerenreiner Epoxytoluolsulfonate vom Typ **2** durchgeführt werden können.

Experimentelles

3,3-Bis(methylthio)cyclopentanol **6a**: Zu einer Lösung von 397 mg (2.2 mmol) protoniertem **1a** in 6 mL wasserfreiem THF gibt man bei -78°C 2.49 mmol *n*BuLi (1.6 M in Hexan) unter Schutzgasatmosphäre und röhrt 30 min bei 0°C . Bei -78°C werden 500 mg (1 mmol) **2** in 5 mL wasserfreiem THF langsam zugetropft. Man erwärmt den mittlerweile gelben Reaktionsansatz auf -50°C und hydrolysiert dann mit einem Gemisch aus Ether, Wasser und gesättigter Ammoniumchloridlösung (1:1:1). Nach der Phasentrennung wird die wässrige Phase noch einmal mit Ether extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden mit Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Das Rohprodukt wird in 3 mL Methanol aufgenommen, mit 0.5 mL 2 M Essigsäure versetzt und 12 h bei 20°C gerührt. Anschließend verdünnt man mit einem Ether-Wasser-Gemisch und trennt die Phasen. Die organische Phase wird mit gesättigter Natriumhydrogencarbonatlösung entsäuert, mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen, über MgSO₄ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Das Produkt wird durch Säulenchromatographie auf Kieselgel mit Petrolether/Essigester (7:1) als Laufmittel gereinigt (Tabelle 1).

Eingegangen am 28. Juli 1993 [Z 6242]

- [1] T.-L. Ho, *Carbocycle Construction in Terpene Synthesis*, 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1988; M. Harrc, P. Raddatz, R. Walenta, E. Winterfeldt, *Angew. Chem. 1982*, **94**, 496; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1982, **21**, 480; B. M. Trost, J. I. Luengo, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, **110**, 8239; L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 1984, **119**, 1.
- [2] B. M. Trost, *Angew. Chem.* 1986, **98**, 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1986, **25**, 1.
- [3] B. M. Trost, D. M. T. Chan, *J. Am. Chem. Soc.* 1983, **105**, 2315, 2326; B. M. Trost, P. Seoane, S. Mignani, M. Acemoglu, *ibid.* 1989, **111**, 7487.
- [4] a) G. Quinkert in *Selectivity—a Goal for Synthetic Efficiency* (Hrsg.: W. Bartmann, B. M. Trost), 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1984, S. 213; b) J. Salaün in *The Chemistry of the Cyclopropyl Group, Part 2* (Hrsg.: S. Patai, Z. Rappoport), 1. Aufl., Wiley, Chichester, 1987, S. 849; T. Hudlicky, T. M. Kutchan, S. Naqvi, *Org. React. N.Y.* 1985, **33**, 247; Z. Goldschmidt, B. Crammer, *Chem. Soc. Rev.* 1988, **17**, 229.
- [5] A. E. Greene, J.-P. Déprés, *J. Am. Chem. Soc.* 1979, **101**, 4003; A. E. Greene, J.-P. Déprés, F. Coelho, T. J. Brocksom, *J. Org. Chem.* 1985, **50**, 3943.
- [6] B. Giese, *Radicals in Organic Synthesis*, 1. Aufl., Pergamon, Oxford, 1986; M. Ramaiah, *Tetrahedron* 1987, **43**, 3541; D. P. Curran, *Synthesis* 1988, **417**, 489.
- [7] E. Schaumann, C. Friese, *Tetrahedron Lett.* 1989, **30**, 7033; E. Schaumann, A. Kirschning, F. Narjes, *J. Org. Chem.* 1991, **56**, 717; F. Narjes, O. Bolte, D. Icheln, W. A. König, E. Schaumann, *ibid.* 1993, **58**, 626.
- [8] D. Seebach, M. Kolb, B.-T. Gröbel, *Chem. Ber.* 1973, **106**, 2277.
- [9] M. Lautens, P. H. M. Delanghe, J. B. Goh, C. H. Zhang, *J. Org. Chem.* 1992, **57**, 3270, zit. Lit.
- [10] Der Schritt **3b** → **4b** tritt bei ca. -10°C ein.

- [11] P. A. Bartlett in *Selectivity—a Goal for Synthetic Efficiency* (Hrsg.: W. Bartmann, B. M. Trost), 1. Aufl., VCH, Weinheim, 1984, S. 1.
- [12] Vgl. L. P. Tietze, U. Beifuss, *Angew. Chem.* 1993, **105**, 137; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, **32**, 131.
- [13] Hergestellt durch Bortrifluorid-katalysierte Ringöffnung von Cyclohexenoxid mit Trimethylsilylithium sowie anschließende Desilylierung durch methanolische NaOH. Das erhaltene Alkin wird mit Pd/BaSO₄/Chinolin zum Alken reduziert, unter Standardbedingungen in Pyridin tosyliert und mit *m*-Chlorbenzoësäure in Dichlormethan epoxidiert.
- [14] F. Barrière, J. C. Barrière, D. H. R. Barton, J. Cleophax, A. Gateau-Olcser, S. D. Géro, F. Tadj, *Tetrahedron Lett.* 1985, **26**, 3121; A. Padwa, M. A. Filipowski, *ibid.* 1993, **34**, 813.

Invers koordinierende Silanid-Ionen an einem oligomeren Natriumalkoholat **

Hans Pritzkow, Thomas Lobreyer, Wolfgang Sundermeyer*, Nicolaas J. R. van Eikema Hommes und Paul von Ragué Schleyer

Ring und Ritter gelang 1961 die erste strukturelle Charakterisierung des Moleküls KSiH_3 ^[1]. Ihre Ergebnisse wurden 1970 von Weiss et al. bestätigt^[2] und durch Strukturbestimmungen an den Alkalimetallsilaniden MSiH_3 ($M = \text{Rb}, \text{Cs}$) ergänzt. Alle drei Verbindungen kristallisieren in der NaCl-Struktur, wobei laut NMR-spektroskopischen Untersuchungen die SiH_3 -Gruppen bis zu einer Temperatur von -100°C auf ihren Gitterplätzen frei rotieren. Becker et al.^[3] konnten 1989 erstmals eine orthorhomatische Tieftemperaturmodifikation von KSiH_3 nachweisen ($\beta\text{-KSiH}_3$). Dagegen sollte nach ab-initio-Berechnungen^[4] das Molekül LiSiH_3 eine bemerkenswerte Struktur mit invertierter C_{3v} -Geometrie haben, die gegenüber der herkömmlichen tetraedrischen van't Hoff-Struktur um 10 kJ mol^{-1} bevorzugt ist, d. h. das Silyl-Anion H_3Si^- sollte entgegen der üblichen Formulierung über die negativ polarisierten Wasserstoffatome an das Lithium-Kation binden. Die ebenfalls berechneten Strukturen der analogen zueinander isomeren NaSiH_3 -Moleküle (**1a**, **b**; siehe Abb. 2) liegen energetisch sehr dicht beieinander^[5, 6], wobei die van't Hoff-Struktur um etwa $4-8 \text{ kJ mol}^{-1}$ stabiler ist. Ein experimenteller Nachweis dieser theoretisch vorhergesagten Molekülstrukturen der Alkalimetallsilanide existiert bisher nicht. Wir berichten nun über die Röntgenstrukturanalyse eines oligomeren Natriumalkoholats, an das zwei H_3Si^- -Ionen mit invertierter C_{3v} -Symmetrie koordinieren sind, sowie über die ab-initio-Berechnung eines vereinfachten Modells dieser Verbindung.

Die Umsetzung von Monosilan mit dispergiertem Natrium in Diethylenglycoldimethylether (Diglyme) führt bei 100°C in einer Aufbaureaktion zu Natriumsilaniden der Zusammensetzung $\text{NaSi}(\text{SiH}_3)_n\text{H}_{3-n}$ ($n = 0-3$)^[7]. Nach etwa 20 Tagen scheiden sich als Nebenprodukt aus der filtrierten gelblichen Lösung der Silanide reproduzierbar wenige, farblose Kristalle ab. Die Röntgenstrukturanalyse^[8] ergab, daß es sich um die

[*] Prof. Dr. W. Sundermeyer, Dr. H. Pritzkow, Dipl.-Chem. T. Lobreyer
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg
Dr. N. J. R. van Eikema Hommes, Prof. Dr. P. von R. Schleyer
Institut für Organische Chemie 1 der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-91054 Erlangen

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Forschung und Technologie (Projekt-Nr. 0328980 A) sowie vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Degussa, Messer-Griesheim und BASF stellten dankenswerterweise Che-mikalien zur Verfügung.