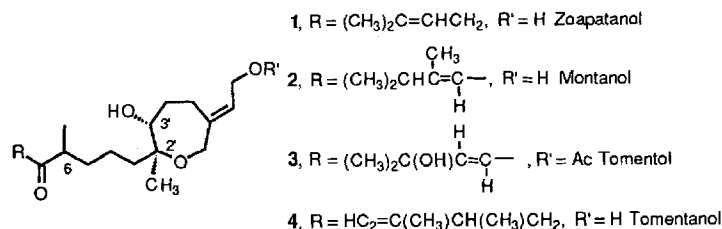


- [12] M. Brookhart, R. C. Buck, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 559.  
 [13] Brookhart et al. stellten fest, daß in einem basischen Medium ( $\text{NaBH}_4/\text{MeOH}/\text{MeO}^-$ ) die weitere Reduktion von ( $\alpha$ -Alkoxy)alkylkomplexen vermieden wird, siehe Lit. [4a].  
 [14] R. T. Baker, D. W. Ovenall, R. L. Harlow, S. A. Westcott, N. J. Taylor, T. B. Marder, *Organometallics* **1990**, *9*, 3028.  
 [15] J. A. Marsella, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 2361.  
 [16] S. Nlate, C. Lapinte, V. Guerchais, *Organometallics* **1993**, *12*, 4657.  
 [17] S. Nlate, *Dissertation*, Universität Rennes, **1993**, sowie unveröffentlichte Ergebnisse.

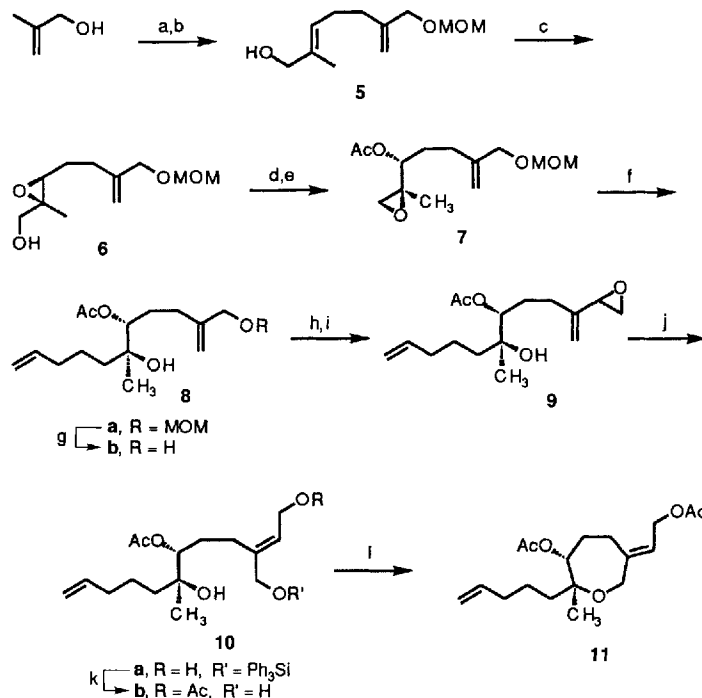
## Totalsynthese von (+)-2'S,3'R-Zoapatanol\*\*

Barry M. Trost\*, P. D. Greenspan, H. Geissler, J. H. Kim und N. Greeves

Aus Blattextrakten der mexikanischen Zoapatl-Pflanze *Montanoa tomentosa*, die in der Volksmedizin als empfängnisverhütendes Mittel eingesetzt werden, konnten die Oxepane **1–4** isoliert werden<sup>[1]</sup>. Die außergewöhnliche biologische Aktivität und die ungewöhnliche Struktur dieser Diterpenoide sowie neuere Vermutungen<sup>[2]</sup>, daß auch weitere Metaboliten zur Aktivität beitragen, animierten zu einer Vielzahl von Totalsynthesen<sup>[3]</sup>, von denen jedoch keine asymmetrisch verläuft. Neben der stereokontrollierten Synthese des Oxepangrundgerüsts ist die korrekte Einführung der exocyclischen Doppelbindung eine besondere Herausforderung. Wir berichten nun über die erste asymmetrische Synthese von Zoapatanol **1**, die diese beiden stereochemischen Probleme löst.



Die asymmetrische Synthese des Oxepangerüsts gelang durch Sharpless-Epoxidierung<sup>[4]</sup> des Allylalkohols **5**, der einfach aus dem Dianion von Methallylalkohol hergestellt werden kann (Schema 1)<sup>[5]</sup>. Mit L-(+)-Diethyltartrat (DET) als chiraleten Liganden erhielt man bei  $-40^\circ\text{C}$  in 12–24 h des Epoxid **6** in 90% Ausbeute und mit  $>95\%$  ee (meist 96–98%, NMR-spektroskopisch über die Mosher-Ester bestimmt<sup>[6]</sup>). Versuche, an **6** eine Seitenkette über Alkylierung durch Payne-Umlagerung<sup>[7]</sup> einzuführen, scheiterten. Dagegen war die Titan-vermittelte, regioselektive Öffnung des Epoxids<sup>[8]</sup> mit Acetat als Nucleophil erfolgreich und lieferte die entscheidenden Stereozentren des späteren Oxepans in (2'S,3'R)-Konfiguration. Durch die Um-



Schema 1. Synthese des Oxepan-Grundgerüsts. a) 2.2 Äquival.  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$ , Tetramethylethylenediamin (TMEDA), Ether,  $(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Br}$ , dann Methoxymethyl(MOM)-Cl, ( $i\text{-C}_3\text{H}_7$ )<sub>3</sub>NC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 92%. b) 4 Mol-%  $\text{SeO}_2$ ,  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OOH}$ , 10 Mol-% Salicylsäure,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemperatur (RT), 53%. c)  $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{OOH}$ , 6 Mol-% L-(+)-DET, 5 Mol-%  $\text{Ti}(\text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ , 4 Å Molekularsieb,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-40^\circ\text{C}$ , 90%. d)  $\text{HOAc}$ ,  $\text{Ti}(\text{O-}i\text{-C}_3\text{H}_7)_4$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $-10^\circ\text{C}$ , dann  $\text{TsCl}$ , 4-Dimethylaminopyridin (DMAP),  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C}$ , 95%. e) Amberlite-IRA-400(OH)-Harz, THF, 78%. f)  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ , CuI, THF,  $-40^\circ\text{C}$ , 91%. g) 6N HCl,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $50^\circ\text{C}$ , 62%. h) Dess-Martin-Periodinan,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $0^\circ\text{C}$ , 84%. i)  $(\text{CH}_3)_3\text{S}^+ \text{O}_3\text{SCH}_3$ , NaOH,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, 85%. j) 2.5 Mol-%  $[(\text{dba})_3\text{Pd}] \cdot \text{CHCl}_3$  (dba = Dibenzylidenacetone), 25 Mol-% ( $i\text{-C}_3\text{H}_7\text{O}$ )<sub>3</sub>P,  $\text{Ph}_3\text{SiOH}$ , THF, RT, 67%. k)  $\text{Ac}_2\text{O}$ , DMAP,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , RT, dann  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , KF,  $70^\circ\text{C}$ , 79%. l)  $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{O}$ , 2,6-Lutidin,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 74%.

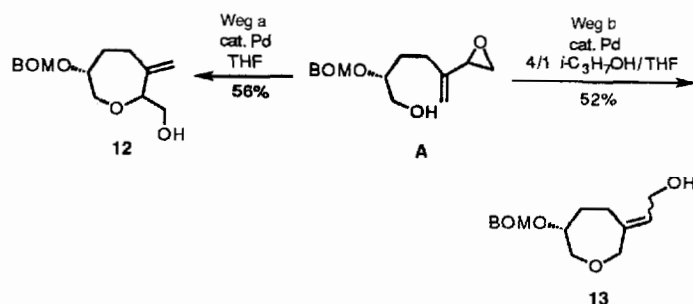
setzung des Diols zum Epoxid **7** wurde das System auf die Einführung der Seitenkette vorbereitet.

Mehrere Versuche, Seitenketten mit unterschiedlich geschützten Carbonylfunktionen über Cuprate einzuführen, erbrachten keine Öffnung des Epoxids **7**, obwohl dieses hervorragend mit einem  $n$ -Butylcuprat reagierte. Diesem doch erheblichen Unterschied der Reaktivität nachgehend, verwendeten wir ein Cuprat, dessen olefinischer Teil als verkappte Carbonylfunktion durch Wacker-Oxidation<sup>[9]</sup> in eine solche überführt werden kann. Das aus 3-Butenylmagnesiumbromid gebildete Cuprat reagierte tatsächlich ausgezeichnet zum tertiären Alkohol **8a**. Das entsprechende Diol **8b**, durch saure Hydrolyse aus **8a** freigesetzt, ließ sich direkt in das Epoxid **9** überführen.

Die Cyclisierung des Vinyloxydiols **9** sollte zur richtigen Stereochemie am Olefin führen, da Palladium solche Systeme bevorzugt zum  $\text{syn-}\pi$ -Allylkomplex ionisiert. Studien an der Modellverbindung **A** zeigten interessante Regioselektivitätsunterschiede bei dieser Reaktion auf: Die Palladium-katalysierte Cyclisierung von **A** in THF führte durch einen proximalen Angriff des Hydroxy-Nucleophils ausschließlich zu **12**, vermutlich als Folge einer Wasserstoffbrücke zwischen der nucleophilen Hydroxygruppe und dem Epoxysauerstoffatom<sup>[10]</sup>. Unterbindet man die Bildung von Wasserstoffbrücken mit einem Alkohol als Lösungsmittel, verläuft die Reaktion in die andere Richtung, und man erhält das gewünschte distale Produkt **13** als Hauptregioisomer, und zwar als 3:1-Gemisch der (*E*)/(*Z*)-Isomere. Es wurde nicht versucht, die Olefingeometrie in diesem Modellversuch zu optimieren. Alle Versuche jedoch, die Cyclisierung von

[\*] Prof. Dr. B. M. Trost, P. D. Greenspan, H. Geissler, J. H. Kim, N. Greeves  
 Department of Chemistry, Stanford University  
 Stanford, CA 94305-5080 (USA)  
 Telefax: Int. +415/725-0259

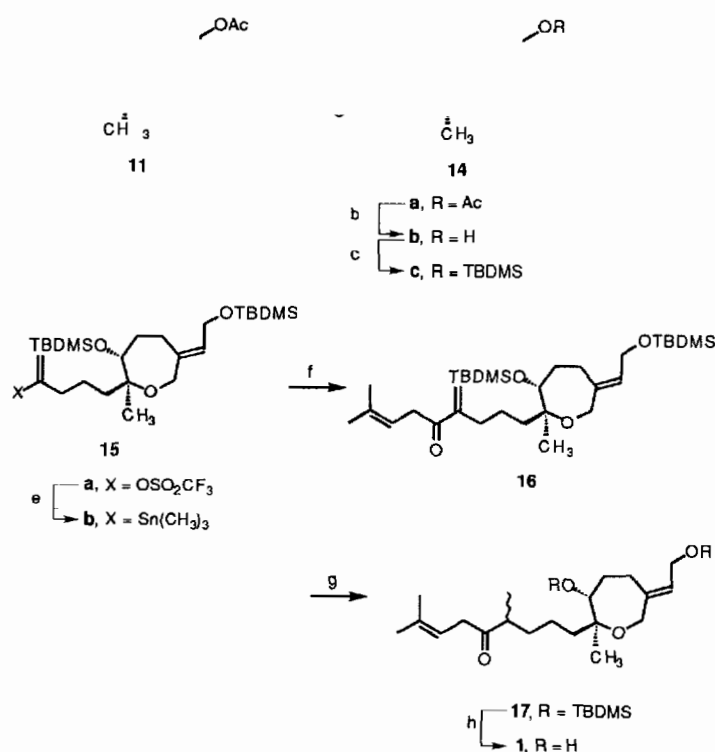
[\*\*] Diese Arbeit wurde durch das General Medical Science Institute der National Institutes of Health (NIH) unterstützt. Wir danken für Stipendien an P.D.G. (NIH), H. G. (Alexander-von-Humboldt-Stiftung), J. H. K. (Pfizer) und N. G. (Harkness Foundation) sowie Dr. Stefan Scheiblich, der einige der frühen Versuche durchführte. Die Massenspektren wurden an der von der Division of Research Resources geförderten Massenspektrometrie-Abteilung der University of California in San Francisco aufgenommen.



9 zum Oxepan durch Palladium, Säure oder Lewis-Säure/Base katalysiert herbeizuführen, scheiterten, wahrscheinlich wegen der geringen Nucleophilie des tertiären Alkohols.

Auch intermolekulare Umsetzungen mit gebräuchlichen Sauerstoffnucleophilen unter Palladiumkatalyse resultierten nicht in einer zufriedenstellenden Selektivität des  $S_N2'$ -ähnlichen Angriffs. Dagegen wurde das distale Produkt **10a**, und zwar ausschließlich in der gewünschten (*E*)-Konfiguration, erhalten, wenn das Epoxid **9** und Triphenylsilanol im Verhältnis 1:1.4 bei Raumtemperatur mit 2.5 Mol-% [(dba) $_3$ Pd] $_2$  · CHCl $_3$  in THF versetzt wurden<sup>[11]</sup>. Das anders als **10a** O-geschützte **10b** wurde in das Triflat überführt<sup>[12]</sup>, das unter den Reaktionsbedingungen spontan zu **11** cyclisierte.

Nach dem Aufbau des Grundgerüsts in der richtigen absoluten und relativen Stereochemie mußte zum Abschluß der Synthese noch die Seitenkette vervollständigt werden. Wie in Schema 2 dargestellt, wurde das Methylketon **14a** durch Wacker-Oxidation erzeugt. Um Chemoselektivitätsprobleme zu minimieren, wurden an diesem Punkt die Acetyl- gegen *tert*-Butyldimethyl-



Schema 2. Einführung der Seitenkette. a) LiCl, PdCl $_2$ , CuCl, Dimethylformamid (DMF), H $_2$ O, O $_2$ , RT, 90%. b) K $_2$ CO $_3$ , CH $_3$ OH, H $_2$ O, 93%. c) *tert*-Butyldimethylsilyl(TBDMS)-Cl, Imidazol, DMF, 55°C, 85%. d) Kaliumbis(trimethylsilyl)amid, 2-N(SO $_2$ CF $_3$ ) $_2$ -5-ClC $_6$ H $_4$ N, THF, -78°C, 82%. e) [(CH $_3$ ) $_3$ Sn] $_2$ , 3% [(Ph $_3$ P) $_4$ Pd], LiCl, THF, 60°C, 82%. f) (CH $_3$ ) $_2$ C=CHCH $_2$ Cl, 34 atm CO, 10% [(dba) $_3$ Pd] $_2$  · CHCl $_3$ , 20 Mol-% Ph $_3$ P, 3 Å Molekularsieb, PhH, 60°C, 76%. g) [Ph $_3$ PCuH] $_6$ , H $_2$ O, PhH, 94%. h) HF, H $_2$ O, CH $_3$ CN, RT, 90%.

silyl-Schutzgruppen ausgetauscht. Eine Reihe von Versuchen, eine carbonylierende Kupplungsreaktion<sup>[13, 14]</sup> zwischen dem Vinyltriflat **15a** (hergestellt mit 2-Bis(trifluorsulfonyl)amino-5-chlorpyridin<sup>[15]</sup>) und einem Prenylstannan bei niedrigem CO-Druck herbeizuführen, schlugen ebenso fehl wie die mit elektronisch inversen Verbindungen wie dem Vinylstannan **15b**<sup>[16]</sup> und Prenylhalogeniden. Durch Erhöhung des CO-Drucks auf 34 atm und Zugabe von Molekularsieb, um die Protodestannylierung zurückzudrängen, ließ sich jedoch eine carbonylierende Alkylierung des Vinylstannans **15b** mit Prenylchlorid durchfüh-

Tabelle 1. Spektroskopische Daten ausgesuchter Verbindungen

<b>6</b> : IR (CDCl $_3$ ): $\tilde{\nu}$ = 3601, 1150, 1103, 1053 cm $^{-1}$ . $^1$ H-NMR (CDCl $_3$ , 400 MHz): $\delta$ = 5.09 (s, 1H), 4.97 (s, 1H), 4.64 (s, 2H), 4.02 (s, 2H), 3.67 (dd, $J$ = 12.2, 4.2, 1H), 3.57 (dd, $J$ = 12.2, 8.6, 1H), 3.38 (s, 3H), 3.06 (t, $J$ = 6.2 Hz, 1H), 2.15–2.32 (m, 2H), 1.75 (q, $J$ = 7.6 Hz, 2H), 1.72–1.85 (m, 1H), 1.29 (s, 3H); $^{13}$ C-NMR (CDCl $_3$ , 100 MHz): $\delta$ = 144.6, 112.4, 95.6, 70.0, 65.3, 60.9, 59.7, 55.3, 29.9, 26.4, 14.2. $[\alpha]_D^{25}$ = -18.7 ( $c$ = 1.27, CHCl $_3$ )
<b>8a</b> : IR (CDCl $_3$ ): $\tilde{\nu}$ = 3605, 1731, 1373, 1242, 1150, 1105, 1049 cm $^{-1}$ . $^1$ H-NMR (CDCl $_3$ , 400 MHz): $\delta$ = 5.78 (ddt, $J$ = 17.0, 10.3, 6.7 Hz, 1H), 5.06 (s, 1H), 5.00 (dd, $J$ = 17.1, 1.8 Hz, 1H), 4.97 (dd, $J$ = 10.0, 2.1 Hz, 1H), 4.91 (s, 1H), 4.86 (dd, $J$ = 9.9, 3.0 Hz, 1H), 4.62 (s, 2H), 3.98 (s, 2H), 3.37 (s, 3H), 2.10 (s, 3H), 1.98–2.10 (m, 4H), 1.70–1.87 (m, 3H), 1.36–1.67 (m, 4H), 1.15 (s, 3H); $^{13}$ C-NMR (CDCl $_3$ , 100 MHz): $\delta$ = 171.0, 144.8, 138.4, 114.8, 112.1, 95.5, 78.9, 74.0, 70.0, 55.3, 37.1, 34.1, 29.7, 27.0, 23.7, 22.5, 21.0. $[\alpha]_D^{25}$ + 6.5 ( $c$ = 1.65, CDCl $_3$ )
<b>10b</b> : IR (CDCl $_3$ ): $\tilde{\nu}$ = 3608, 1731, 1374, 1242, 1026 cm $^{-1}$ . $^1$ H-NMR (CDCl $_3$ , 400 MHz): $\delta$ = 5.79 (ddt, $J$ = 17.0, 6.7 Hz, 1H), 5.41 (t, $J$ = 7.4 Hz, 1H), 5.01 (dq, $J$ = 17.1, 1.7 Hz, 1H), 4.96 (d, $J$ = 9.4 Hz, 1H), 4.84 (dd, $J$ = 10.2, 7.8 Hz, 1H), 4.67 (ABX, $\Delta\nu$ = 27.6 Hz, $J$ = 12.4, 7.5 Hz, 2H), 4.14–4.22 (m, 2H), 2.45–2.52 (m, 1H), 2.10 (s, 3H), 2.06 (s, 3H), 2.02–2.25 (m, 2H), 1.60–1.91 (m, 4H), 1.38–1.54 (m, 4H), 1.15 (s, 3H); $^{13}$ C-NMR (CDCl $_3$ , 100 MHz): $\delta$ = 171.5, 171.1, 143.9, 138.5, 122.0, 114.8, 78.5, 74.0, 60.7, 60.0, 37.3, 34.1, 32.0, 27.1, 23.3 (2), 22.4, 21.1
<b>11</b> : IR (CDCl $_3$ ): 1731, 1602, 1374, 1252, 1240, 1027 cm $^{-1}$ . $^1$ H-NMR (CDCl $_3$ , 400 MHz): $\delta$ = 5.80 (ddt, $J$ = 17.0, 10.3, 6.7 Hz, 1H), 5.38 (t, $J$ = 7.0 Hz, 1H), 5.00 (dq, $J$ = 17.3, 1.8 Hz, 1H), 4.95 (dd, $J$ = 10.3, 1.0 Hz, 1H), 4.75 (dd, $J$ = 9.6, 3.9 Hz, 1H), 4.50 (ABX, $\Delta\nu$ = 18.4 Hz, $J$ = 12.8, 7.2 Hz, 2H), 4.31 (AB, $\Delta\nu$ = 51.7 Hz, $J$ = 16.4 Hz, 2H), 2.26–2.36 (m, 2H), 2.06 (s, 3H), 2.05 (s, 3H), 1.98–2.11 (m, 2H), 1.87–1.96 (m, 1H), 1.60–1.70 (m, 1H), 1.40–1.51 (m, 4H), 1.16 (s, 3H); $^{13}$ C-NMR (CDCl $_3$ , 75 MHz): $\delta$ = 171.2, 170.6, 146.9, 138.9, 117.7, 114.8, 79.0, 77.2, 62.8, 59.8, 38.2, 33.9, 30.7, 29.4, 22.1, 21.1, 20.7, 17.2
<b>14b</b> : IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 3445, 1708, 1438, 1375, 1364, 1100, 1058 cm $^{-1}$ . $^1$ H-NMR (CDCl $_3$ , 300 MHz): $\delta$ = 5.44 (t, $J$ = 6.9 Hz, 1H), 4.35 (d, $J$ = 17.4 Hz, 1H), 4.28 (d, $J$ = 17.4 Hz, 1H), 4.15 (dd, $J$ = 12.9, 7.2 Hz, 1H), 4.05 (dd, $J$ = 12.9, 6.4 Hz, 1H), 3.55 (m, 1H), 2.45–2.50 (m, 2H), 2.19–2.39 (m, 2H), 2.15 (s, 3H), 2.05 (b, 1H), 1.47–1.90 (m, 7H), 1.17 (s, 3H); $^{13}$ C-NMR (CDCl $_3$ , 75 MHz): $\delta$ = 209.7, 143.6, 122.8, 80.0, 75.7, 63.0, 57.8, 43.7, 37.6, 32.9, 30.7, 29.9, 17.4, 17.3. $[\alpha]_D^{25}$ + 10.6 ( $c$ = 1.26, CH $_2$ Cl $_2$ )
<b>16</b> : IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 1683, 1473, 1463, 1384, 1379, 1361, 1257, 1111, 1078 cm $^{-1}$ . $^1$ H-NMR (CDCl $_3$ , 300 MHz): $\delta$ = 5.97 (s, 1H), 5.72 (s, 1H), 5.24–5.30 (m, 2H), 4.24 (d, $J$ = 15.9 Hz, 1H), 3.98–4.12 (m, 3H), 3.40–3.50 (m, 1H), 3.37 (d, $J$ = 6.9 Hz, 2H), 2.15–2.25 (m, 4H), 1.72–1.83 (m, 1H), 1.72 (s, 3H), 1.61 (s, 3H), 1.29–1.61 (m, 5H), 1.03 (s, 3H), 0.87 (s, 9H), 0.83 (s, 9H), 0.03 (s, 6H), 0.01 (s, 3H), 0.00 (s, 3H); $^{13}$ C-NMR (CDCl $_3$ , 75 MHz): $\delta$ = 200.3, 148.7, 142.6, 134.8, 123.8, 122.8, 116.8, 80.6, 77.7, 63.0, 59.0, 39.9, 37.8, 33.7, 31.4, 31.1, 26.0 (3), 25.8 (3), 25.7, 21.7, 18.4, 18.1, 17.9, 15.1, -3.9, -4.8, -5.2(2). $[\alpha]_D^{25}$ + 9.6 ( $c$ = 1.42, CHCl $_3$ )
<b>1</b> : IR (rein): $\tilde{\nu}$ = 3332–3483, 1707, 1459, 1453, 1439, 1102, 1059, 1031 cm $^{-1}$ . $^1$ H-NMR (CDCl $_3$ , 300 MHz): $\delta$ = 5.40–5.48 (m, 1H), 5.26–5.34 (m, 1H), 4.26 (s, 2H), 4.07–4.15 (m, 2H), 3.51 (dt, $J$ = 7.7, 3.7 Hz, 1H), 3.15 (d, $J$ = 7.1 Hz, 2H), 2.55–2.63 (m, 1H), 2.19–2.39 (m, 2H), 1.77–1.89 (m, 1H), 1.76 (s, 3H), 1.65–1.75 (m, 2H), 1.64 (s, 3H), 1.51–1.63 (m, 2H), 1.24–1.44 (m, 5H), 1.15 (s) and 1.14 (s) (total 3H), 1.089 (d, $J$ = 8.0 Hz) and 1.088 (d, $J$ = 7.0 Hz) (total 3H); $^{13}$ C-NMR (CDCl $_3$ , 100 MHz): $\delta$ = 213.3, 144.5/144.4, 135.5, 122.8/122.7, 116.0, 80.1, 76.0/75.8, 63.3/63.2, 58.3/58.2, 45.9, 41.1/41.0, 38.1/37.8, 33.5/33.4, 33.2/33.1, 30.6/30.4, 25.8, 21.3/21.1, 18.6, 18.1/17.9, 16.9/16.7. $[\alpha]_D^{25}$ + 12.0 $\pm$ 1.2 ( $c$ = 0.31, CHCl $_3$ )

ren; dabei entstand in 76 % Ausbeute (berechnet über isoliertes Startmaterial nach 80 % Umsatz) **16**, der Bis(silylether) von (+)-Dehydrozoapatanol. Durch chemoselektive Reduktion mit dem Stryker-Reagens<sup>[17]</sup> wurde (+)-**17** erhalten, dessen spektroskopische Daten nach Desilylierung<sup>[18]</sup> mit denen des Naturstoffs Zoapatanol **1** übereinstimmen.

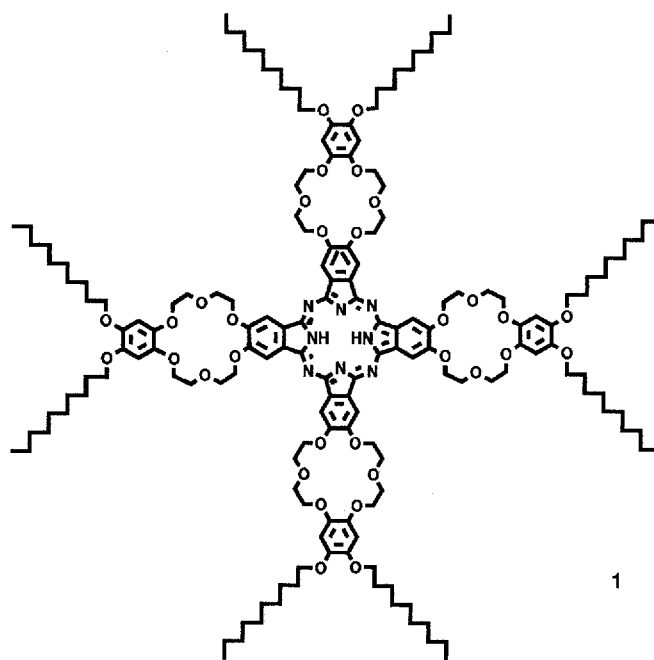
Hiermit wurde die erste asymmetrische Synthese einer dieser biologisch faszinierenden Verbindungen vorgestellt, wobei die Synthese einige bemerkenswerte Charakteristika aufweist. Drei verschiedene Palladium-katalysierte Schritte wurden durchgeführt: Allylalkylierung, Wacker-Oxidation und carbonylierende Kupplung. Vor allem die Regio- und Diastereoselektivität, mit der die Allylalkylierung verläuft, verdienen besondere Aufmerksamkeit. Während man einen Einfluß des Nucleophils auf die Regioselektivität erwarten konnte, ist dies bei der Olefinegeometrie nicht unbedingt der Fall. Da anders als mit anderen Sauerstoffnucleophilen<sup>[19]</sup> ausschließlich das (*E*)-Produkt **10a** gebildet wurde, liegt die Vermutung nahe, daß eine Wechselwirkung der Silanolgruppe mit dem Epoxysauerstoffatom die Bildung des sterisch und thermodynamisch bevorzugten *syn*-Komplexes begünstigt. Der Einsatz der carbonylierenden Kupplungsreaktion in einem der letzten Schritte der Synthese sollte auch andere Verbindungen dieser Klasse zugänglich machen. Schließlich bietet **16** die Möglichkeit, an entscheidender Position selektiv zu modifizieren.

Eingegangen am 26. Mai 1994 [Z 6969]

## Durch Selbstorganisation zu einem mehradrigen molekularen Kabel mit einer Länge von einigen Mikrometern\*\*

Cornelus F. van Nostrum, Stephen J. Picken und Roeland J. M. Nolte\*

Das Design von Molekülen und molekularen Systemen, aus denen Strukturen im Nanometerbereich aufgebaut werden können, stößt seit einigen Jahren auf großes Interesse<sup>[1–3]</sup>. Eine der Herausforderungen in diesem Zusammenhang ist die Konstruktion molekularer Kabel und molekularer Kanäle, die zum Transport von Elektronen bzw. Ionen fähig sind. Beispielsweise wurde über Phthalocyanine mit langen Kohlenwasserstoff-Seitenketten berichtet, die leitfähige Mesophasen bilden, in denen die Moleküle säulenartig gestapelt sind. Die Elektronenleitung innerhalb der Stapel ist schnell, zwischen ihnen dagegen langsam<sup>[4, 5]</sup>. Bereits früher konnten wir zeigen, daß sich Kronenether so stapeln lassen, daß zur Leitung von Ionen geeignete Kanäle entstehen<sup>[6, 7]</sup>. Nun beschreiben wir eine neuartige flüssigkristalline Verbindung, **1**, die in Chloroform durch Selbstor-



ganisation molekulare Kabel bildet. Diese Kabel enthalten eine zentrale Ader aus gestapelten Phthalocyaninmolekülen, vier molekulare Kanäle aus gestapelten Kronenether-Makrocyclen und einen umgebenden Kohlenwasserstoffmantel. Isolierte Kabel von molekularer Dicke und mehrere Mikrometer lang lassen sich elektronenmikroskopisch erkennen.

Das Phthalocyanin **1** wurde aus dem Kronenether **12** durch Cyclisierung erhalten (Schema 1), der wiederum aus **11** und die-

[\*] Prof. Dr. R. J. M. Nolte, C. F. van Nostrum  
Department of Organic Chemistry, NSR Center  
University of Nijmegen  
NL-6525 ED Nijmegen (Niederlande)  
Telefax: Int. + 80/553450  
Dr. S. J. Picken  
AKZO Research Laboratories, Arnhem

[\*\*] Diese Untersuchungen wurden vom IOP (Innovatie-gericht Onderzoek-programma) des holländischen Wirtschaftsministeriums unterstützt. Wir danken R. van Puijenbroek (AKZO) für die Durchführung der SAXS-Messungen.

- [1] S. D. Levine, R. E. Adams, R. Chen, M. L. Cotter, A. F. Hirsch, V. V. Kane, R. M. Kanojia, C. Shaw, M. P. Wachter, E. Chin, R. Huettemann, P. Ostrowski, J. L. Mateos, L. Noriega, A. Guzmán, A. Mijarez, L. Tovar, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 3404; R. M. Kanojia, M. P. Wachter, S. D. Levine, R. E. Adams, R. Chen, E. Chin, M. L. Cotter, A. F. Hirsch, R. Huettemann, V. V. Kane, P. Ostrowski, C. J. Shaw, J. L. Mateos, L. Noriega, H. Guzmán, A. Mijarez, L. Tovar, E. Shefter, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1310; F. C. Seaman, A. J. Malsom, N. K. Fischer, *Phytochemistry* **1984**, *23*, 464; L. Quijano, J. S. Calderon, G. F. Gomez, M. V. Rosario, T. Rios, *ibid.* **1985**, *24*, 2337; Y. Oshima, G. A. Cordell, H. S. Fong, *ibid.* **1986**, *25*, 2567.
- [2] G. B. Marcelle, N. Bunyapraphatsara, G. A. Cordell, H. S. Fong, K. C. Nicolaou, R. E. Zipkin, *J. Nat. Prod.* **1985**, *48*, 739; R. M. Kanojia, E. Chin, C. Smith, R. Chen, D. Rowand, S. D. Levine, M. P. Wachter, R. E. Adams, D. W. Hahn, *J. Med. Chem.* **1985**, *28*, 796.
- [3] K. C. Nicolaou, D. A. Claremon, W. E. Barnette, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6611; R. Chen, D. S. Rowand, *ibid.* **1980**, *102*, 6609; V. V. Kane, D. L. Doyle, *Tetrahedron Lett.* **1981**, *22*, 3031; R. C. Cookson, N. J. Liverton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1985**, 1589; P. Kocienski, C. Love, R. Whitby, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2867. Zum Versuch einer asymmetrischen Totalsynthese, der nach Abschluß dieser Arbeit veröffentlicht wurde siehe G. Pain, D. Desmaële, J. d'Angelo, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 3085.
- [4] Y. Gao, R. M. Hanson, J. M. Klunder, S. Y. Ko, H. Masamune, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5765.
- [5] B. M. Trost, D. M. T. Chan, T. N. Nanninga, *Org. Synth.* **1984**, *62*, 58. Durch die Verwendung von 10 *m* *n*-C<sub>10</sub>H<sub>18</sub>-Lösung erübrigt sich die Aufkonzentrierung der normalerweise gebräuchlichen verdünnten Lösungen.
- [6] J. A. Dale, H. S. Mosher, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, *95*, 512.
- [7] G. B. Payne, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 3819.
- [8] M. Caron, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 1557.
- [9] J. Tsuji in *Comprehensive Organic Synthesis* (Hrsg.: B. M. Trost, I. Fleming, S. V. Ley), Pergamon, Oxford, **1991**, 449–468.
- [10] Siehe B. M. Trost, A. Tenaglia, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 2931.
- [11] B. M. Trost, N. Ito, P. D. Greenspan, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 1421.
- [12] P. J. Stang, M. Hanack, L. R. Subramanian, *Synthesis* **1982**, 85.
- [13] F. K. Sheffy, J. P. Godschalk, J. K. Stille, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4833; S. Katsumura, S. Fujiwara, S. Ise, *Tetrahedron Lett.* **1988**, *29*, 1173; siehe auch J. H. Merrifield, J. P. Godschalk, J. K. Stille, *Organometallics* **1984**, *3*, 1108.
- [14] Übersicht: J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508.
- [15] D. L. Comins, A. Dehghani, *Tetrahedron Lett.* **1992**, *33*, 6299.
- [16] W. D. Wulff, G. A. Peterson, W. E. Banta, K.-S. Chan, K. L. Faron, S. R. Gilbertson, R. W. Kaesler, D. C. Yang, C. K. Murray, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 277.
- [17] W. S. Mahoney, D. M. Brestensky, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 291.
- [18] Wie bei allen bisherigen Synthesen wird Zoapatanol als eine Mischung von Epimeren an C-6 erhalten, dessen Konfiguration auch im Naturstoff noch nicht endgültig bestimmt ist. Die Diastereomere ließen sich nicht trennen. Bei 30 MHz zeigt das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum das Vorliegen zweier Diastereomere durch die Verdopplung der Signale der Methylgruppen an C-2 und C-6 an. Das Diastereomerenverhältnis ist laut NMR 1:1.
- [19] Carbonsäuren reagierten als Nucleophile, jedoch nur mäßig regioselektiv; das *E/Z*-Verhältnis lag bei 4.5:1.