

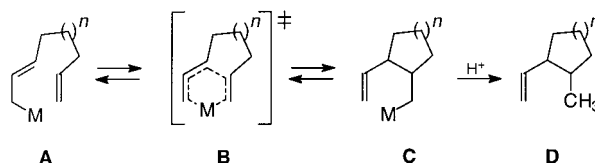
- [8] a) A. Joannis, *C.R. Hebd. Seances Acad. Sci.* **1891**, 113, 795; C. A. Kraus, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **1924**, 45, 175; b) E. Zintl, J. Goubenau, W. Dullenkopf, *Z. Physikal. Chem. A* **1931**, 154, 1; E. Zintl, A. Harder, *Z. Physikal. Chem. A* **1931**, 154, 47.
- [9] In  $[\text{Na}_4(\text{en})_7]\text{Sn}_9$  wurde erstmals die Struktur eines  $\text{Sn}_9^{4-}$ -Ions aufgekärt.<sup>[16]</sup> Das Anion weicht stark von den idealen Strukturen **A** und **B** in Schema 1 ab. Trotz starker Fehlordinungen der Lösungsmittelmoleküle konnte das  $\text{Sn}_9^{4-}$ -Ion eindeutig identifiziert werden. Eine genauere strukturelle Untersuchung mit  $C_{4v}$ -symmetrischen Anionen erfolgte später in Form von  $[\text{Na}(\text{[2.2.2]crypt})]_4\text{Sn}_9$ .<sup>[25]</sup>
- [10] a) T. F. Fässler, M. Hunziker, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, 622, 837; b) T. F. Fässler, H.-J. Muhr, M. Hunziker, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1998**, 1433; T. F. Fässler, M. Hunziker, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5380; T. F. Fässler, Habilitationsschrift, ETH Zürich, **1997**.
- [11] [18]Krone-6 = 1,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan.
- [12] a) T. F. Fässler, R. Hoffmann, unveröffentlichte Ergebnisse; b) T. F. Fässler, R. Hoffmann, *Chimia* **1998**, 52, 158.
- [13] N. Korber, F. Richter, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1575; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 1512.
- [14] R. Zagler, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Naturforsch. B* **1987**, 42, 151.
- [15] D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem.* **1970**, 82, 881; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1970**, 9, 895; J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 383.
- [16] L. Diehl, K. Khodadadeh, D. Kummer, J. Strähle, *Chem. Ber.* **1976**, 109, 3404.
- [17] [2.2.2]crypt = 4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosan.
- [18] J. D. Corbett, *Structure and Bonding* **1997**, 87, 157.
- [19] R. G. Teller, L. J. Krause, R. C. Haushalter, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1809.
- [20] Kristallstrukturanalyse: Die Kristalle wurden in Glaskapillaren montiert. Die Strukturlösung (SHELXS-97) und Verfeinerung (SHELXL-97) erfolgte mit Direkten bzw. Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrat-Methoden gegen  $F^2$  für alle Atome mit anisotropen Auslenkungsparametern. – **1**: Abmessungen  $0.12 \times 0.45 \times 0.50 \text{ mm}^3$ , Gitterkonstanten bei 243 K:  $a = 10.220(2)$ ,  $b = 14.957(3)$ ,  $c = 23.690(5) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 99.86(3)^\circ$ ,  $\beta = 91.43(3)^\circ$ ,  $\gamma = 103.79(3)^\circ$ ,  $V = 3456(1) \text{ Å}^3$ ; Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2),  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.996 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 3.489 \text{ mm}^{-1}$ ; Datensammlung: STOE-IPDS,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $2\theta_{\text{max}} = 48.18^\circ$  (Bildplattenabstand 80 mm), 20081 Reflexe, davon 10171 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.052$ );  $R_1 = 0.046$  und  $wR = 0.123$  für 620 Parameter und 10168 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ; max./min. Restelektronendichte  $1.57/-1.32 \text{ e Å}^{-3}$ . – **2**: Abmessungen  $0.24 \times 0.34 \times 0.46 \text{ mm}^3$ , Gitterkonstanten bei 193 K:  $a = 14.839(3)$ ,  $b = 22.012(4)$ ,  $c = 14.910(3) \text{ Å}$ ,  $\beta = 108.97(3)^\circ$ ,  $V = 4605(2) \text{ Å}^3$ ; Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4),  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.645 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $\mu = 2.631 \text{ mm}^{-1}$ ; Datensammlung: STOE-IPDS,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung,  $2\theta_{\text{max}} = 48.18^\circ$  (Bildplattenabstand 80 mm), 26456 Reflexe, davon 13778 unabhängig ( $R_{\text{int}} = 0.051$ );  $R_1 = 0.078$  und  $wR = 0.209$  für 766 Parameter und 13321 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ; max./min. Restelektronendichte  $1.86/-1.05 \text{ e Å}^{-3}$ . – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-102741 und CCDC-102742“ (**1** bzw. **2**) beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [21] R. Burns, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1489.
- [22]  $\text{KSn}$  enthält diskrete, tetraedrisch gebaute  $\text{Sn}_4^{4-}$ -Einheiten; I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 328, 283.
- [23] Die Summe der van-der-Waals-Radien beträgt  $3.30 \text{ Å}$ ; A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441.
- [24] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, 18, 1.
- [25] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3313.
- [26] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5715.
- [27] M. E. O'Neill, K. Wade, *Polyhedron* **1983**, 2, 963; T. F. Fässler in *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), WILEY-VCH, eingereicht.
- [28] Ähnliche Strukturen der Cluster findet man auch in  $[\text{Na}_4(\text{en})_7]\text{Sn}_9$ <sup>[16]</sup> und für das isoelektronische Kation  $\text{Bi}_9^{5+}$ .<sup>[29]</sup>
- [29] A. Hershaft, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1963**, 2, 979; R. M. Friedman, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1973**, 12, 1134.
- [30] Abstände [Å] in **1**:  $\text{Sn1-Sn2}$  3.355(2),  $\text{Sn5-Sn6}$  3.412(2),  $\text{Sn7-Sn8}$  3.722(2),  $\text{Sn1-Sn5}$  3.116(1),  $\text{Sn1-Sn7}$  3.014(1),  $\text{Sn5-Sn7}$  2.951(1),  $\text{Sn2-Sn6}$  3.081(1),  $\text{Sn2-Sn8}$  2.993(1),  $\text{Sn6-Sn8}$  3.019(1),  $\text{Sn1-Sn3}$  2.915(1),  $\text{Sn2-Sn3}$  2.985(1),  $\text{Sn7-Sn3}$  2.939(1),  $\text{Sn8-Sn3}$  2.944(1),  $\text{Sn1-Sn4}$  2.925(1),  $\text{Sn2-Sn4}$  2.975(1),  $\text{Sn5-Sn4}$  2.932(2),  $\text{Sn6-Sn4}$  2.940(1),  $\text{Sn5-Sn9}$  2.952(1),  $\text{Sn6-Sn9}$  2.938(2),  $\text{Sn7-Sn9}$  2.942(1),  $\text{Sn8-Sn9}$  2.906(1);  $\text{K1-Sn2,Sn4,Sn6}$  4.438(2), 3.544(2) bzw. 4.074(3);  $\text{K2-Sn2,Sn3,Sn8}$  4.353(2), 3.535(2) bzw. 4.072(2);  $\text{K3-Sn5,Sn7,Sn9}$  4.039(3), 4.021(2) bzw. 3.542(3). –  $\text{Sn-Sn-Abstände}$  [Å] in **2** (Reihenfolge wie für **1**): 3.335(2), 3.450(2), 3.531(2), 3.045(2), 3.010(2), 2.990(2), 3.038(2), 3.030(2), 2.987(2), 2.974(2), 2.959(2), 2.930(2), 2.923(2), 2.958(2), 2.980(2), 2.930(2), 2.928(2), 2.942(2), 2.984(2), 2.982(2), 2.941(2).
- [31] Zur kontroversen Diskussion über die Zuordnung der Ladungen zu den beiden nichtäquivalenten Anionen in  $[\text{K}(\text{[2.2.2]crypt})]_6\text{Ge}_6\text{Ge}_6$  siehe: C. H. E. Belin, J. D. Corbett, A. Cisar, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 7163; T. F. Fässler, U. Schütz, *Inorg. Chem.*, im Druck und Lit. [10, 18].

## Chiral induzierte, mit einer Eliminierung gekoppelte Lithium-En-Reaktion – Synthese von (+)-(3R,4R)-1,2-Dihydromultifiden\*\*

Alexander Deiters und Dieter Hoppe\*

Professor Bernd Krebs zum 60. Geburtstag gewidmet

Intramolekulare Metallo-En-Reaktionen sind ein wirkungsvolles Mittel zum Aufbau substituierter Ringsysteme.<sup>[1]</sup> Wie am Typ 1 der Metallo-En-Reaktion verdeutlicht, cyclisieren 2, ( $\omega - 1$ )-Alkadienylmetall-Verbindungen **A** über einen cyclischen konjugierten Übergangszustand **B** zu (2-Vinylcycloalkyl)methylmetall-Zwischenstufen **C**, die dann zu den Cycloalkanen **D** protoniert werden (Schema 1). Ein



Schema 1. Metallo-En-Reaktion vom Typ 1 ( $n = 1, 2$ ;  $M = \text{Li}, \text{MgHal}$ ).

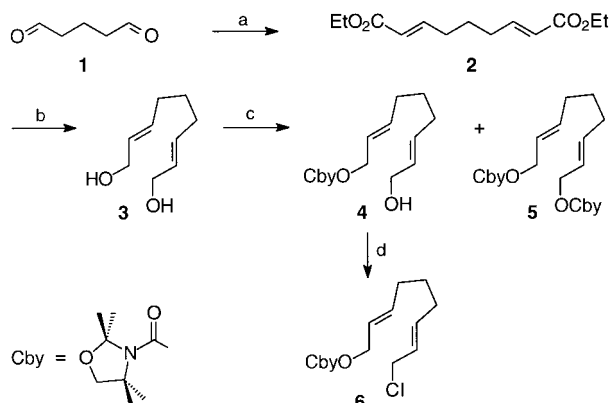
Problem ist oft die wenig ausgeprägte Gleichgewichtslage. Darüber hinaus führen die beschriebenen Metallo-En-Reaktionen mit  $M = \text{Li}$ <sup>[2]</sup> und  $M = \text{MgHal}$ <sup>[3]</sup> zu racemischen Produkten.<sup>[1, 4]</sup>

Wir berichten hier über die erste asymmetrische Lithium-En-Reaktion; die Grundlage bildet die enantioselektive (–)-Sparte-in-duzierte Deprotonierung von 2-Alkenylcarbamat.<sup>[5, 6]</sup> Als Substrat wählten wir (2*E*,7*E*)-9-Chlornona-2,7-dienylcarbamat **6**,<sup>[7]</sup> um die ungünstige Gleichgewichtslage

[\*] Prof. Dr. D. Hoppe, Dipl.-Chem. A. Deiters  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Corrensstraße 40, D-48149 Münster  
Fax: (+49) 251-8339772

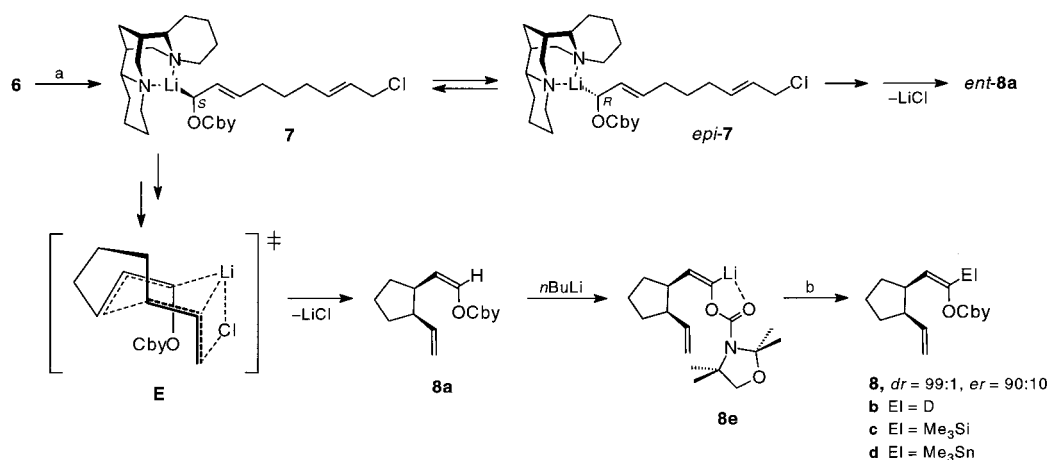
[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und der Studienstiftung des deutschen Volkes gefördert. Wir danken den Herren Prof. Dr. E.-U. Würthwein und Dr. C. Mück-Lichtenfeld für die Durchführung semiempirischer Rechnungen zum Reaktionsverlauf.

der Cyclisierung durch einen irreversiblen Eliminierungsschritt zu kompensieren.<sup>[8]</sup> **6** wurde mit Standardreaktionen aus Glutardialdehyd **1** hergestellt (Schema 2). Die Umset-

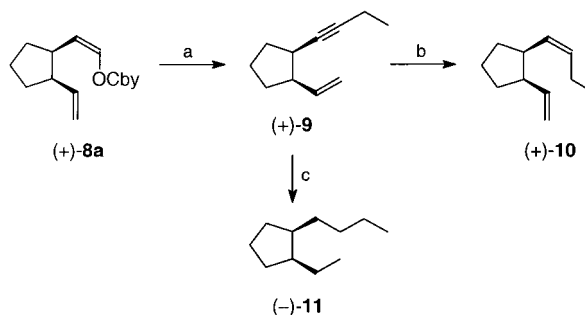


Schema 2. Synthese von **6**. a) 2.2 Äquiv.  $\text{EtO}_2\text{CCH}_2\text{PO}(\text{OEt})_2$ , 5.0 Äquiv.  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , 35 %;<sup>[9a]</sup> b) 5.0 Äquiv. DIBAH,  $\text{PhCH}_3$ , 92 %; c) 1.1 Äquiv. NaH, 1.0 Äquiv. CbyCl, THF, 19 % **3**, 39 % **4** und 22 % **5**;<sup>[9b]</sup> d) 5.0 Äquiv. LiCl, 1.0 Äquiv. *n*BuLi, 1.1 Äquiv.  $\text{CH}_3\text{SO}_2\text{Cl}$ , THF, 90 %.<sup>[26]</sup> DIBAH = Diisobutylaluminiumhydrid.

zung von **6** (*E:Z* = 98:2) mit 2.2 Äquiv. *n*-Butyllithium/(–)-Sparte in Toluol bei  $-90^\circ\text{C}$  lieferte nach Hydrolyse der Reaktionsmischung das Cyclopentan (+)-**8a** in 90 % Ausbeute mit einem Diastereomerenverhältnis (*dr*) *cis:trans* > 99:1 und einem Enantiomerenverhältnis (*er*) von 90:10 (80 % *ee*) (Schema 3); bei  $-78^\circ\text{C}$  wurden 90 % (+)-**8a** mit nur 66 % *ee* (*er* = 83:17) erhalten.<sup>[10–12]</sup> Das Produkt **8a** wird unter den Reaktionsbedingungen erneut deprotoniert,<sup>[13]</sup> und die intermediäre Vinylolithium-Verbindung **8e** kann unter Erhaltung der Doppelbindungsgeometrie mit Protonen oder anderen Elektrophilen zu **8b–d** abgefangen werden. Die absolute Konfiguration (1*R*,2*R*) von (+)-**8a** wurde durch Überführen in das bekannte (+)-(3*R*,4*R*)-1,2-Dihydromultifiden (+)-**10** sowie in das perhydrierte Produkt (–)-**11** aufgeklärt (Schema 4);<sup>[14, 15]</sup> der Schlüsselschritt ist eine Fritsch-Buttenberg-Wiechell-Umlagerung des lithiierten Vinylcarbamates nach Kocienski.<sup>[13]</sup>



Schema 3. Enantioselective Lithium-En-Reaktion. a) 2.2 Äquiv. *n*BuLi/(–)-Sparte,  $\text{PhCH}_3$ ,  $-90^\circ\text{C}$ ; b) 5 Äquiv. EIX; **8a**: HOMe, 90 %, *dr* = 99:1, *er* = 90:10 (80 % *ee*); **8b**: DOMe, 90 %; **8c**:  $\text{Me}_3\text{SiCl}$ , 84 %; **8d**:  $\text{Me}_3\text{SnCl}$ , 75 %.<sup>[26]</sup>



Schema 4. Stereochemische Korrelation von (+)-**8a**. a) 1. 3.0 Äquiv. *n*BuLi/TMEDA, THF,  $-78^\circ\text{C}$ , 1.5 h; 2.  $20^\circ\text{C}$ , 2 h; 3.  $0^\circ\text{C}$ , 4.0 Äquiv. EtI; 4.  $40^\circ\text{C}$ , 12 h, 65 %; b)  $\text{H}_2$ , 30 Gew.-% Lindlar-Kat., Chinolin,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , 76 %; c)  $\text{H}_2$ , 50 Gew.-% Pt-C,  $\text{C}_5\text{H}_{12}$ , 82 %.<sup>[26]</sup> TMEDA = *N,N,N',N'*-Tetramethylethylendiamin.

Durch weitere Experimente (Schema 5) wurden Hinweise auf den Mechanismus und die Topologie des zu (+)-**8** führenden Übergangszustandes erhalten:

- Die Deprotonierung von **6** mit *n*-Butyllithium/(–)-Sparte in Gegenwart von  $\text{Me}_3\text{SiCl}$  liefert das Silan (+)-(*R*)-**12**<sup>[16]</sup> mit *er* = 78:22 (56 % *ee*). Die (*R*)-Konfiguration wurde durch Korrelation mit (+)-(*S*)-**13**, das nach der (–)-Sparte-Methode aus dem gesättigten Alkylcarbammat **14** erhalten wurde,<sup>[17]</sup> aufgeklärt. Da die Silylierung und Stannylierung von lithiierten Allylcarbamaten allgemein unter Konfigurationsumkehr verläuft,<sup>[18]</sup> wurde der vorherrschenden Lithium-Verbindung **7** die Konfiguration (1*S*) zugeordnet.
- Die Konfiguration von **7** wurde durch die Trimethylstannylierung zur Zinn-Verbindung (–)-(*R*)-**15** (49 % *ee*)<sup>[18]</sup> und deren Lithiodestannylierung mit *n*-Butyllithium/(–)-Sparte zu *epi*-**7** umgekehrt;<sup>[19]</sup> man erhielt quantitativ (–)-(*1S,2S*)-**8a** (*er* = 63:37, 26 % *ee*).
- Ausgehend von *rac*-**15** wurde so (+)-**8a** (*er* = 57:43, 14 % *ee*) quantitativ hergestellt.

Nach der im Produkt „konservierten“ stereochemischen Information (1*R*,2*R*; *cis*-Stellung der Seitenketten, (*Z*)-Konfiguration der Vinylcarbamateinheit)<sup>[20]</sup> ist der zum Hauptprodukt (+)-**8** führende Übergangszustand **E** zu formulieren (Schema 3).<sup>[21]</sup> Wahrscheinlich tritt keine diskrete Lithium-Zwischenstufe auf, sondern mit ihrer Bildung geht bereits die  $\beta$ -Eliminierung von Lithiumchlorid einher.<sup>[23]</sup> Aus den in Schema 5 dargestellten Experimenten (b) und (c) ist auf eine vergleichsweise langsame Epimerisierung von **7** zu *epi*-**7** zu schließen, wobei der (–)-Sparte-Komplex **7** etwas schneller als *epi*-**7** zum Cyclisierungsprodukt reagiert.<sup>[24]</sup> Insgesamt bietet die chirale induzierte, mit einem Elimi-



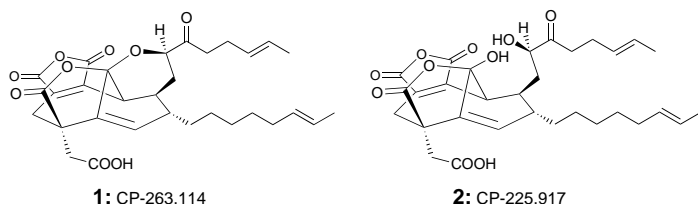
Umsetzung beginnt demnach als Lithium-En-Reaktion und mündet dann in den Reaktionspfad einer *syn*-S<sub>N</sub>'-Reaktion ein: E.-U. Würthwein, C. Mück-Lichtenfeld, unveröffentlichte Ergebnisse.

- [24] Die Versuche (b) und (c) in Schema 5 führen quantitativ zum Cyclopentan (+)-**8a** bzw. (–)-**8a**. Wären die Lithium-Zwischenstufen **7** bzw. *epi*-**7** unbegrenzt konfiguratativ stabil und würden beide Komplexe gleich schnell cyclisieren, würde man im Produkt **8a** das gleiche Enantiomerenverhältnis wie in den jeweiligen Edukten **15** (74:26 bzw. 50:50) erwarten. In beiden Fällen wird eine Verschiebung zugunsten des Produktes (+)-**8a** registriert, d.h., **7** ist in höherem Maße als *epi*-**7** an der Produktbildung beteiligt.
- [25] Zur Synthese enantiomerenangereicherter Cyclopentane durch (–)-Sparteïn-induzierte intramolekulare Carbolithierung siehe: M. J. Woltering, R. Fröhlich, D. Hoppe, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1804–1805; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1764–1765; M. Oestreich, R. Fröhlich, D. Hoppe, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 1745–1748.
- [26] Alle neuen Verbindungen wurden analysenrein (C,H,N ± 0.4) erhalten.

## Ein außergewöhnlicher Zugang zur anellierten Maleinsäureanhydrid-Einheit der CP-Moleküle\*\*

K. C. Nicolaou,\* Phil S. Baran, Rolf Jautelat, Yun He, Kin Chiu Fong, Ha-Soon Choi, Won Hyung Yoon und Yong-Li Zhong

Die CP-Verbindungen CP-263,114 **1** und CP-225,917 **2** gehören zu den strukturell bemerkenswertesten Substanzen, die in den letzten Jahren aus der Natur (in diesem Fall aus einem



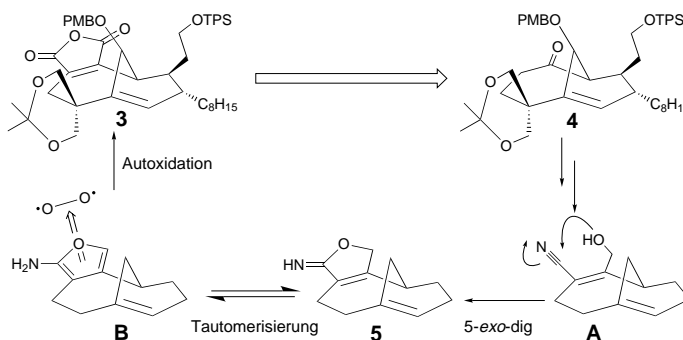
[\*] Prof. Dr. K. C. Nicolaou, P. S. Baran, Dr. R. Jautelat, Y. He, Dr. K. C. Fong, Dr. H.-S. Choi, W. H. Yoon, Dr. Y.-L. Zhong  
Department of Chemistry and  
The Skaggs Institute for Chemical Biology  
The Scripps Research Institute  
10550 North Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)  
Fax: (+1) 619-784-2469  
E-mail: kcn@scripps.edu  
und

Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California, San Diego  
9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093 (USA)

[\*\*] Wir danken Dr. D. H. Huang und Dr. G. Siuzdak für ihre Hilfe bei der NMR-Spektroskopie bzw. bei der Massenspektrometrie. Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (USA), dem Skaggs Institute for Chemical Biology, durch Postdoktoranden-Stipendien der Alexander-von-Humboldt-Stiftung (Feodor-Lynen-Stipendium für R.J.) und der Korea Science and Engineering Foundation (H.-S.C.), durch Doktoranden-Stipendien der National Science Foundation (P.S.B.) und von Boehringer Ingelheim (Y.H.) sowie von den Firmen Pfizer, Schering Plough, Hoffmann La Roche, Merck und Dupont gefördert.

nicht identifizierten Pilz) erhalten wurden.<sup>[1]</sup> Die damit verbundene Herausforderung und der Reiz möglicher neuer Entdeckungen und Entwicklungen haben die Syntheschemiker veranlaßt, sich diesen ungewöhnlichen Naturstoffen als Zielverbindungen zuzuwenden.<sup>[2]</sup> Hier möchten wir einige unserer Untersuchungen und Ergebnisse auf dem Weg zu diesen Substanzen präsentieren. Insbesondere beschreiben wir einen neuartigen Aufbau der anellierten Maleinsäureanhydrid-Einheit im komplexen Grundgerüst der CP-Moleküle.

Um einen möglichen Weg zur Maleinsäureanhydrid-Funktionalität der CP-Moleküle zu sondieren, wurde das fortgeschrittene Intermediat **4** (Schema 1) als Modellsystem



Schema 1. Strategie für die Überführung des Ketons **4** in das Anhydrid **3**. Die Seitenketten in **A**, **B** und **5** wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. PMB = *p*-Methoxybenzyl; TPS = *tert*-Butyldiphenylsilyl.

eingesetzt.<sup>[3]</sup> Das Hauptanliegen war die Entwicklung einer leistungsfähigen Strategie, um die Carbonylgruppe in **4** für den Aufbau der angestrebten Maleinsäureanhydrid-Einheit zu nutzen. Etliche bekannte Methoden für die Umwandlung des Ketons **4** in das Anhydrid **3** waren erfolglos.<sup>[4]</sup> Daher entwickelten wir einen Zugang, der sich die sterischen und elektronischen Besonderheiten von **4** zu Nutze macht. Wir nahmen an, daß ein 2-Aminofuran, **B**, wegen seiner Neigung zur Oxidation als Vorstufe für die Maleinsäureanhydrid-Einheit fungieren könnte.<sup>[5]</sup> Dieses wenig stabile Furan sollte aus dem tautomeren Iminobutenolid **5** zugänglich sein.<sup>[6]</sup> Nach unserem Wissen gibt es kein Beispiel für eine präparative Verwendung dieses Iminobutenolid-Typs, und keine Verbindung dieser Art konnte bisher isoliert werden. Der stark begünstigte 5-*exo*-dig-Angriff einer Seitenkettenhydroxygruppe auf eine nahegelegene Cyangruppe wie in **A** sollte das Iminobutenolid **5** liefern. Folglich zielten unsere Bemühungen zunächst auf die Herstellung des Cyanids **A** ab.

Die Synthesesequenz zum Maleinsäureanhydrid **3** begann mit der Umsetzung des Ketons **4** zum entsprechenden Enoltriflat **6** (Schema 2). Die Palladium-katalysierte Carboxymethylierung von **6** führte zum  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Ester **7** in 76% Ausbeute. Die DIBAL-Reduktion von **7** und anschließende regioselektive Epoxidierung des resultierenden Allylalkohols **8** lieferte das Epoxid **9a** (85% Ausbeute, 3,7:1 zugunsten von **9a**).<sup>[7]</sup> Die Epoxidringöffnung durch Diethylaluminiumcyanid führte zum Cyandiol **10a** (Kasten in Schema 2), in dem die korrekte geometrische Anordnung für die nachfolgenden Reaktionen gegeben war (siehe unten).<sup>[8]</sup> In