

$\delta = 157.9, 133.4, 127.6, 114.9, 71.0, 70.8, 69.8, 67.6$ ; FAB-MS:  $m/z = 777$  ( $[M + H]^+$ ).

13: Bei 0 °C wurde eine Lösung von **5** (0.45 g, 0.9 mmol) und 1,12-Dodecandiol (0.20 g, 1.0 mmol) in wasserfreiem THF (250 mL) zu einer Lösung von Azodicarbonylsäure-diethylester (0.63 g, 3.6 mmol) und Triphenylphosphan (0.94 g, 3.6 mmol) in wasserfreiem THF (75 mL) über 5 h getropft. Nach beendeter Zugabe wurde die Lösung 48 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels im Vakuum wurde ein öliger Rückstand erhalten, der mit MeOH/H<sub>2</sub>O (10/1) versetzt wurde. Die Mischung wurde zum Sieden gebracht und eine Minute unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der ausgefallene Feststoff von der hauptsächlich Triphenylphosphanoxyd enthaltenden Lösung abfiltriert und chromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.Et<sub>2</sub>O, 4:1). Anschließend mußte noch mehrmals aus EtOAc umkristallisiert werden, bis schließlich **13** in reiner Form als weißer, feinkristalliner Feststoff erhalten wurde (0.03 g, 5.1%). Schmp. 160 °C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.42-7.38$  (m, 8H), 6.93-6.83 (m, 8H), 4.07 (t,  $J = 4.8$  Hz, 4H), 3.97 (t,  $J = 7.5$  Hz, 4H), 3.88 (t,  $J = 4.8$  Hz, 4H), 3.77-3.66 (m, 8H), 1.86-1.72 (quint,  $J = 7.5$  Hz, 4H), 1.54-1.25 (m, 16H); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 158.2, 157.9, 133.5, 133.1, 127.6, 114.9, 114.8, 70.9, 69.8, 67.9, 67.6, 28.9, 28.7, 28.4, 28.3, 25.5$ ; Positiv-Ionen-FAB-MS:  $m/z = 696$  ( $[M]^+$ , 100%), 613 (6), 460 (50), 440 (14).

16: Bei 60 °C wurden Lösungen von **15** (0.68 g, 1.0 mmol) und dem Dinatriumsalz von 4,4'-Dihydroxybiphenyl **14** (0.25 g, 1.1 mmol) in Dimethylacetamid (jeweils 200 mL) über 90 min gleichzeitig zu einer Lösung von NaI (2.0 g, 13.3 mmol) in Dimethylacetamid (80 mL) getropft. Anschließend wurde weitere 100 h bei dieser Temperatur gerührt. Die hellgrüne Reaktionsmischung wurde nach Abkühlung auf Raumtemperatur in Eiswasser gegossen (1500 mL). Der weiße Niederschlag wurde abfiltriert und in CHCl<sub>3</sub> und verdünnter HCl (100 mL) gelöst. Nach Abtrennung der nicht löslichen Bestandteile wurde die organische Phase nacheinander mit H<sub>2</sub>O, gesättigter wäßriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung, H<sub>2</sub>O und gesättigter wäßriger NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen der Lösung über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abdestilliert und der Rückstand chromatographisch gereinigt (SiO<sub>2</sub>; CHCl<sub>3</sub>). Das hierbei erhaltene Produkt ergab nach Umkristallisieren aus EtOAc **16** in Form weißer, glänzender Nadeln (0.02 g, 2.6%). Schmp. 168 °C; <sup>1</sup>H-NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 7.43$  (m, 8H), 6.91 (m, 8H), 3.98 (t,  $J = 6.5$  Hz, 8H), 1.78 (quint,  $J = 6.7$  Hz, 8H), 1.52-1.22 (m, 32H); <sup>13</sup>C-NMR (75.5 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta = 158.2, 133.3, 127.6, 114.9, 67.9, 29.1, 28.9, 28.8, 28.7, 25.7$ ; FAB-MS:  $m/z = 704$  ( $[M]^+$ , 9%), 460 (100), 440 (30), 391 (22), 351 (12).

Eingegangen am 15. Februar 1994 [Z 6695]

[1] C. J. Pedersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1967**, *89*, 7017; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1053; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1021.  
 [2] a) J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 89; b) D. J. Cram, *Science* **1988**, *240*, 760; *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1041; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1009.  
 [3] a) J.-M. Lehn, J. Malthete, A. M. Levelut, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1795; b) G. X. He, D. Wada, K. Kikukawa, T. Matsuda, *ibid.* **1987**, 1294; c) M.-G. Xie, Y.-Y. Chenand, Y.-E. He, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1991**, *209*, 213; d) Z. Mingui, Q. Jun, H. Feng, *ibid.* **1991**, *209*, 309; e) A. Liebmann, C. Mertesdorf, T. Plesniviy, H. Ringsdorf, J. H. Wendorff, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1375; f) S. H. J. Idziak, N. C. Maliszewskij, P. A. Heiney, J. P. McCauley, Jr., P. A. Sprengeler, A. B. Smith III, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7666; g) S. Shinkai, T. Nishi, T. Matsuda, *Chem. Lett.* **1991**, 437; h) R. Rodenhouse, V. Percec, *Adv. Mater.* **1991**, *3*, 101; i) V. Percec, G. Johansson, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 83; j) V. Percec, G. Johansson, J. Heck, G. Ungar, S. V. Batty, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1411.  
 [4] a) B. L. Allwood, N. Spencer, H. Shahriari-Zavareh, J. F. Stoddart, D. J. Williams, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 1064; b) P. L. Anelli, P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, M. Delgado, M. T. Gandolfi, T. T. Goodnow, A. E. Kaifer, D. Philp, M. Pietraskiewicz, L. Prodi, M. V. Reddington, A. M. Z. Slawin, N. Spencer, J. F. Stoddart, C. Vicent, D. J. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 193.  
 [5] S. Anderson, H. L. Anderson, J. K. M. Sanders, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 469.  
 [6] Synthesen von Biphenylophanen ähnlich **3** wurden schon mehrfach beschrieben, das mesomorphe Verhalten dieser Verbindungen wurde aber nach unserem Wissen noch nicht nachgewiesen. Siehe beispielsweise a) H. Stetter, E.-E. Roos, *Chem. Ber.* **1955**, *88*, 1390; b) M. Haenel, H. A. Staab, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 3585; c) H. A. Staab, M. Haenel, *Chem. Ber.* **1973**, *106*, 2190; d) R. Nagano, J. Nishikido, T. Inazu, T. Yoshino, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1973**, *46*, 653; e) R. Hülgenfeld, W. Saenger, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 788; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1982**, *21*, 787.  
 [7] Verbindung **4** (Schmp. 147 °C) wurde bisher nur als Na-Salz beschrieben (T. D. Shaffer, M. Jamaludin, V. Percec, *J. Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* **1986**, *24*, 15; E. Chiellini, G. Galli, F. Cioni, E. Dossi, B. Gallot, *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 1065). Wir erhielten **4** durch Pyridiniumtosylat-katalysierte Umsetzung von 4,4'-Dihydroxybiphenyl **14** mit Dihydropyran in THF/CHCl<sub>3</sub> bei Raumtemperatur und anschließende Aufarbeitung unter neutralen Bedingungen.  
 [8] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

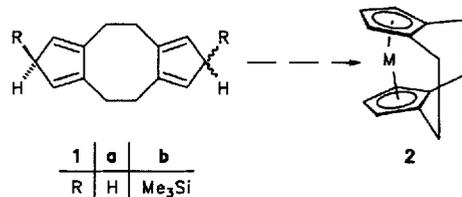
[9] a) W. L. Jorgensen, D. L. Severance, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4768; b) C. A. Hunter, J. K. M. Sanders, *ibid.* **1990**, *112*, 5525.  
 [10] M. C. Grossel, A. K. Cheetham, D. A. O. Hope, S. C. Weston, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 6654, zit. Lit.  
 [11] a) D. Demus, L. Richter, *Textures of Liquid Crystals*, Verlag Chemie, Weinheim, **1978**; b) G. W. Gray, J. W. Goodby, *Smectic Liquid Crystals-Textures and Structures*, Leonhard Hill, Glasgow, **1984**.  
 [12] a) C.-E. Rürup, Dissertation, Universität Halle, **1971**; b) D. Demus, L. Richter, C.-E. Rürup, H. Sackmann, H. Schubert, *J. Physiol. (Paris) Suppl.* **1975**, *36* (C1), 349.  
 [13] V. Vill in *Landolt Börnstein, New Series, Vol. IV/7a* (Hrsg.: O. Madelung, J. Thiem), Springer, Heidelberg **1992**.  
 [14] Percec und Kawasumi berichteten kürzlich über flüssigkristalline oligomere Makrocyclen, die stäbchenförmige, konformativ flexible Mesogene enthalten. Die Autoren konnten nachweisen, daß auf 1-(4'-Hydroxybiphenyl-4-yl)-2-(4-hydroxyphenyl)butan als mesogener Grundstruktur und flexiblen Bindegliedern basierende niedermolekulare Makrocyclen „exhibit a higher ability to generate liquid crystalline phases than do their low-molar-mass linear and both their linear and cyclic high-relative molecular mass homologues“. Bei diesen Makrocyclen ist die durch Cyclisierung bewirkte Mesophasenstabilisierung, vermutlich wegen der sterischen Hinderung durch den verzweigten mesogenen Moleküteil, wesentlich geringer als bei unseren Systemen. Siehe V. Percec, M. Kawasumi, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 572; *J. Mater. Chem.* **1993**, *3*, 725; *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 1319.

## Synthese und Struktur der ersten [2<sub>2</sub>]Metallophenane\*\*

Klaus Hafner\*, Carsten Mink und Hans Jörg Lindner

Professor Virgil Boekelheide zum 75. Geburtstag gewidmet

Gewinkelte Metalloene mit nichtplanarer Anordnung der beiden Ringliganden bewährten sich als Komponenten effizienter Katalysatoren für die stereoselektive Polymerisation von Alkenen<sup>[1]</sup>. Dabei erwiesen sich vor allem starre Metalloen-Derivate der vierten Nebengruppe mit kurzer Brücke und einem dadurch bedingten relativ großen „Öffnungswinkel“ des Ligandensystems als besonders geeignet<sup>[2]</sup>. Während zahlreiche Metallophenane mit einer sowie mehreren Brücken unterschiedlicher Länge dargestellt wurden, blieben überraschenderweise [2(1,1')][2(2,2')]Metallophenane **2** bislang unbekannt<sup>[3]</sup>, obwohl auch diesen aufgrund einer weitgehenden konformativen Starrheit des Ligandensystems und eines großen Diederwinkels zwischen den Ringebenen als potentiellen Bausteinen für homogene Katalysatoren Interesse zukommt.

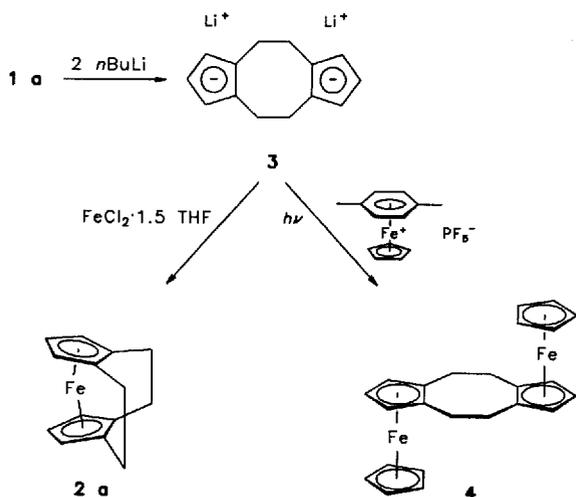


Bei Untersuchungen des Dicyclopenta[*a,e*]cyclooctens, einem cyclisch delokalisierten 14 $\pi$ -Elektronensystem<sup>[4]</sup>, erschlossen wir einen einfachen Zugang zum Tricyclo[9.3.0.0<sup>4,8</sup>]tetradeca-4,7,11,14-tetraen **1**<sup>[5]</sup>, das sich als Edukt für Metallophenane

\*] Prof. Dr. K. Hafner, Dr. C. Mink, Prof. Dr. H. J. Lindner Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule Petersenstraße 22, D-64287 Darmstadt  
 Telefax: Int. + 6151/163574  
 \*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Degussa AG, Frankfurt/Main, gefördert.

vom Typ 2 bewährte. Wir berichten hier über Synthese und Struktur des Ferrocenophans **2a** und des Zirconocenophandichlorids **2b**, den ersten [2<sub>2</sub>]Metallophenanen.

Die durch doppelte Deprotonierung von **1a** mit *n*BuLi in Tetrahydrofuran (THF) bei 25 °C zugängliche Dilithiumverbindung **3** liegt nach <sup>1</sup>H-, <sup>13</sup>C- und vor allem <sup>6</sup>Li-NMR-spektroskopischen Untersuchungen bei -60 °C als Kontaktionenpaar vor.<sup>[5]</sup> Die Umsetzung von **3** mit (η<sup>6</sup>-*p*-Xylol)(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)eisenhexafluorophosphat<sup>[6]</sup> unter Belichtung mit einer Halogenlampe (300 W, Osram Concentra) bei 25 °C liefert 18% des *trans*-[2<sub>2</sub>](1,2)-Ferrocenophans **4**<sup>[7]</sup> (gelbe Kristalle, Zers.



> 230 °C), das bereits von Schlögl et al.<sup>[8]</sup> mehrstufig aus substituierten Ferrocenen dargestellt wurde. Mit FeCl<sub>2</sub> · 1.5 THF reagiert **3** in THF bei 25 °C zum [2](1,1')[2](2,2')Ferrocenophan **2a**, das als tiefdunkelrote Blättchen (Zers. > 210 °C)<sup>[9]</sup> in 41% Ausbeute<sup>[10]</sup> erhalten wird. Der Komplex ist unter Inertgas bei -50 °C beständig, zersetzt sich jedoch, insbesondere in Lösung, bei Raumtemperatur rasch. Nach einer Röntgenstrukturanalyse weist **2a**<sup>[11]</sup> (Abb. 1) eine erhebliche Torsion der beiden Decks auf.

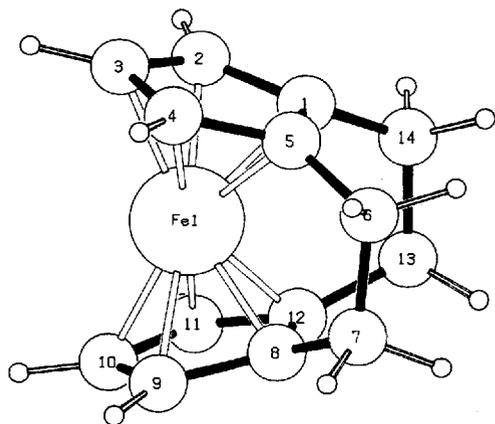


Abb. 1. Molekülstruktur von **2a** im Kristall [11]. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: C1-C2 143.1(12), C5-C6 149.5(9), C6-C7 150.1(10); C5-C6-C7 113.7(5), C4-C5-C6 128.3(7).

Mit einem Diederwinkel zwischen den Ringebenen von 28.8° hat **2a** einen deutlich größeren „Öffnungswinkel“ als alle bisher bekannten Ferrocenophane<sup>[3]</sup>. Die beiden recht kleinen Dieder-

winkel von 8.2(10)° und 6.9(10)° in den Brücken belegen eine nahezu perfekte ekliptische Anordnung der fünfgliedrigen Ringe. Während die mittlere C-C-Bindungslänge der Cyclopentadienyl-Liganden mit 141 pm der anderer Ferrocenophane entspricht, ist gegenüber diesen der mittlere Fe-C-Abstand von 201 pm deutlich verkürzt. Im Gegensatz zu [2]Ferrocenophan, das stärker Lewis-basisch ist als Ferrocen<sup>[12]</sup>, läßt sich **2a** bei -60 °C mit Trifluoressigsäure in Dichlormethan nicht in ein definiertes Protonierungsprodukt überführen, sondern bildet braunschwarze, in den üblichen Lösungsmitteln unlösliche Produkte.

In Analogie zur Synthese des Zirconocendichlorids<sup>[13]</sup> läßt sich das [2](1,1')[2](2,2')Zirconocenophandichlorid **2b** aus *syn*-6,13-Bis(trimethylsilyl)tricyclo[9.3.0.0<sup>4,8</sup>]tetradeca-4,7,11,14-tetraen **1b** und Zirconiumtetrachlorid in Dichlormethan bei 25 °C in 61% Ausbeute als farblose Nadeln (Zers. > 270 °C) darstellen. **2b** kann durch Sublimation bei 230 °C/10<sup>-2</sup> mbar analysenrein erhalten werden<sup>[14]</sup>. Eine Röntgenstrukturanalyse von **2b**<sup>[11]</sup> (Abb. 2) ergab, daß der mittlere Zr-C-Abstand erheblich länger (249 pm) ist als in den bisher bekannten [2]Zirconocenophandichloriden<sup>[15]</sup> sowie den bislang größten bei diesen beobachteten Diederwinkel zwischen den Ringebenen (62.9°) aufweist. Wie bei **2a** zeugen auch die Diederwinkel von 18.6(7)° und 20.7(8)° in den Brücken von einer annähernd ekliptischen Konfiguration der beiden fünfgliedrigen Ringe.

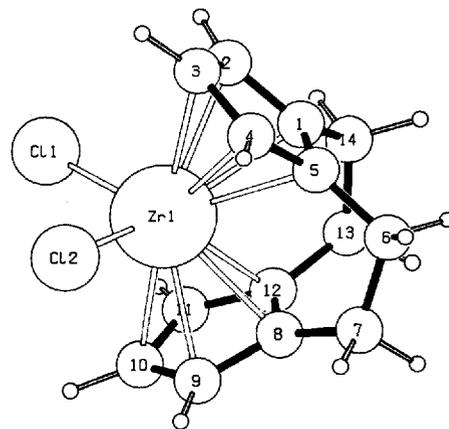


Abb. 2. Molekülstruktur von **2b** im Kristall [11]. Ausgewählte Abstände [pm] und Winkel [°]: C1-C2 140.0(7), C5-C6 150.6(7), C6-C7 149.0(8), Zr-Cl 244.2(1); C5-C6-C7 114.1(4), C4-C5-C6 127.7(5), Cl-Zr-Cl 97.95(5).

Die Molekülstruktur des neuen stereorigiden Zirconocenophans **2b** läßt von diesem oder von substituierten chiralen Derivaten eine katalytische Aktivität bei der stereoselektiven Alken-Polymerisation erwarten. Darüber hinaus erscheint auch ein Einsatz von Komplexen vom Typ **2b** bei den in neuerer Zeit verstärkt untersuchten C-C-Verknüpfungsreaktionen mit Metallocen-Derivaten der vierten Nebengruppe<sup>[16]</sup> sowie bei Synthesen neuartiger Metallacyclen<sup>[16, 17]</sup> vielversprechend.

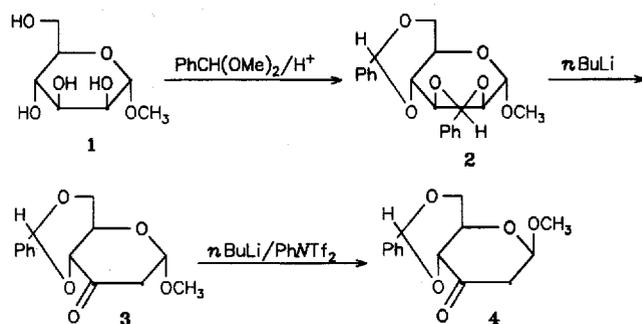
Eingegangen am 12. April 1994 [Z 6839]

- [1] W. Kaminsky, A. Ahlers, N. Möller-Lindenhof, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 1304–1306; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 1216–1218; J. Okuda, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 8–14, zit. Lit.; R. Mülhaupt, *ibid.* **1993**, *41*, 1341–1351; G. Erker, M. Aulbach, D. Wingbermühle, C. Krüger, S. Werner, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 755–761.
- [2] W. Röhl, H. H. Brintzinger, B. Rieger, R. Zolk, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 339–341; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 279–280; W. Spaleck, M. Antberg, J. Rohrmann, A. Winter, B. Bachmann, P. Kiprof, J. Behm, W. A. Herrmann, *ibid.* **1992**, *104*, 1373–1376 bzw. **1992**, *31*, 1347–1350, zit. Lit.
- [3] U. T. Müller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 700–716; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 702–717; M. Hisatome, *Rev. Heteroat. Chem.* **1992**, *6*, 142–176.
- [4] K. Hafner, G. F. Thiele, C. Mink, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1213–1215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1191–1192.
- [5] C. Mink, K. Hafner, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 4087–4090.
- [6] T. P. Gill, K. R. Mann, *J. Organomet. Chem.* **1981**, *216*, 65–71.
- [7] C. Mink, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt, **1994**. Die physikalischen Eigenschaften von **4** sind mit den in Lit. [8] beschriebenen identisch.
- [8] M. Benedikt, K. Schlögl, *Monatsh. Chem.* **1978**, *109*, 805–822; K. Schlögl, W. Weissensteiner, *Synthesis* **1982**, 50–53; H. Paulus, K. Schlögl, W. Weissensteiner, *Monatsh. Chem.* **1983**, *114*, 799–808.
- [9] MS (70 eV): *m/z* (%): 238 (100) ( $M^+$ ), 93 (23) ( $C_6H_5^+$ ), 56 (14) ( $Fe^+$ ); UV (*n*-Hexan)  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 223 (4.36), 250 (3.85 (sh), 330 (2.31) (sh), 455 (2.61) (sh), 496 nm (2.70);  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  = 2.98 (s, 4H, 2CH<sub>2</sub> (außen)), 3.20 (s, 4H, 2CH<sub>2</sub> (innen)), 3.65 (s, 2H, 4,4'-H), 4.51 (s, 4H, 3,3'-H, 5,5'-H);  $^{13}C$ -NMR (75.47 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 33.17 (CH<sub>2</sub>), 64.39 (C-4, C-4'), 72.14 (C-3, C-3', C-5, C-5'), 96.85 (C-1, C-1', C-2, C-2'). Die NMR-Signale von **2a** und **2b** konnten anhand von  $^1H$ ,  $^1H$ - und  $^1H$ ,  $^{13}C$ -COSY-Spektren sowie von NOE-Experimenten zugeordnet werden.
- [10] Von allen beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.
- [11] **2a** ( $C_{14}H_{14}Fe$ ;  $M_z = 238.11$ ) kristallisiert aus *n*-Pentan bei  $-40^\circ C$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $a = 1207.9(4)$ ,  $b = 758.9(1)$ ,  $c = 1228.1(4)$  pm,  $\beta = 112.19(2)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 1042.4 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{scr.} = 1.52$  g cm<sup>-3</sup>;  $MoK_\alpha$ -Strahlung,  $25^\circ C$ , CAD-4-Enraf-Nonius-Diffraktometer,  $\omega/2\theta$ -Scan, 2293 gemessene Reflexe, davon 1449 mit  $|F| \geq 4\sigma$  zur Verfeinerung verwendet. Strukturlösung durch Direkte Methoden, keine Intensitäts- und Absorptionskorrektur.  $R = 0.0830$ ;  $R_w = 0.1656$ . Restelektronendichte um Fe-Zentrum  $+0.042$  e  $\text{\AA}^{-3}$ . **2b** ( $C_{14}H_{14}Cl_2Zr$ ;  $M_z = 344.39$ ) kristallisiert aus *n*-Hexan/Dichlormethan (3:2) bei  $25^\circ C$  in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit  $a = 820.0(4)$ ,  $b = 1182.8(3)$ ,  $c = 1342.9(5)$  pm,  $\beta = 91.39(4)^\circ$ ,  $Z = 4$ ,  $V = 1302.1 \times 10^6$  pm<sup>3</sup>,  $\rho_{scr.} = 1.76$  g cm<sup>-3</sup>;  $MoK_\alpha$ -Strahlung,  $25^\circ C$ , CAD-4-Enraf-Nonius-Diffraktometer,  $\omega/2\theta$ -Scan, 1941 gemessene Reflexe, davon 1797 mit  $|F| \geq 4\sigma$  zur Verfeinerung verwendet. Strukturlösung durch Direkte Methoden, keine Intensitäts- und Absorptionskorrektur.  $R = 0.0399$ ;  $R_w = 0.0955$ . Programme: SHELXS-86 und SHELXL-93. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58249 angefordert werden.
- [12] H. L. Lentzner, W. E. Watts, *Chem. Commun.* **1970**, 26–27.
- [13] C. H. Winter, X.-X. Zhou, D. A. Dobbs, M. J. Heeg, *Organometallics* **1991**, *10*, 210–214, zit. Lit.
- [14] MS (70 eV): *m/z* (%): 344(72) ( $M^+$ ), 309(40) ( $M^+ - Cl$ ), 270(24) ( $M^+ - 2Cl$ ), 227(33), 91 (100) ( $Zr^+$ ), 65(92) ( $C_6H_5^+$ ), 39(70); UV (*n*-Hexan):  $\lambda_{max}$  (lg  $\epsilon$ ) = 256 (3.53) (sh), 306 (3.36), 339 nm (2.98) (sh);  $^1H$ -NMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 3.28, 3.36 (AA'BB',  $J_1 = 2.5$  Hz,  $J_2 = 11.7$  Hz, 8H, 4CH<sub>2</sub>), 6.01 (t,  $J = 3.3$  Hz, 2H, 4,4'-H), 6.48 (d,  $J = 3.3$  Hz, 4H, 3,3'-H, 5,5'-H);  $^{13}C$ -NMR (75.47 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 29.98 (CH<sub>2</sub>), 110.42 (C-4, C-4'), 121.63 (C-3, C-3', C-5, C-5'), 132.06 (C-1, C-1', C-2, C-2').
- [15] S. Collins, B. A. Kuntz, N. J. Taylor, D. G. Ward, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *342*, 21–29; S. Gutmann, P. Burger, H.-U. Hund, J. Hofmann, H. H. Brintzinger, *ibid.* **1989**, *369*, 343–357, zit. Lit.
- [16] M. E. Maier, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* **1993**, *41*, 811–823.
- [17] E. B. Tjaden, J. M. Stryker, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2083–2085.

## Enoltriflatpyranosen, vielseitige Reagentien zum Aufbau konjugierter Systeme in Pyranosen\*\*

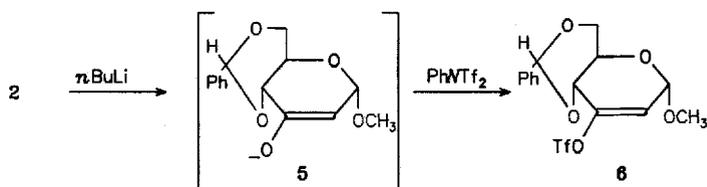
Yousef Al-Abed, Taleb H. Al-Tel, Christoph Schröder und Wolfgang Voelter\*

In den vergangenen Jahren wurde ein ganze Reihe von Synthesewegen beschrieben, um aus von Kohlenhydraten abgeleiteten konjugierten Enalen und Dienen über Diels-Alder-Reaktionen chirale carbocyclische Systeme als Ausgangsprodukte für Naturstoffsynthesen zu erhalten<sup>[1]</sup>. Dabei wurde auch Methyl-4,6-*O*-benzyliden-2,3-didesoxy-3-*C*-vinyl- $\alpha$ -*D*-erythro-hex-2-enopyranosid **14** nach einem wenig erfolgreichen Versuch<sup>[1a]</sup> schließlich aus Methyl- $\alpha$ -*D*-glucopyranosid nach sieben<sup>[1i]</sup> bzw. sechs<sup>[1j]</sup> Stufen in Gesamtausbeuten von ca. 15%, bezogen auf das Ausgangsmaterial, hergestellt. Diese Vielstufensynthesen zum Dien **14** sollten sich über das Enoltriflat **6** drastisch verkürzen lassen. Die Synthese von **6** aus **3**, das in zwei Stufen aus käuflichem **1** über **2** zugänglich ist<sup>[2]</sup>, gelang nicht: Nach 10 bis 15stündiger Reaktion bei  $-78$  bis  $-30^\circ C$  mit *n*BuLi und *N*-Phenyltrifluormethansulfonimid (PhNTf<sub>2</sub>)<sup>[3]</sup> konnte nur die Anomerisierung zu **4** nachgewiesen werden. Mit Trifluor-



methansulfonsäureanhydrid statt Trifluormethansulfonimid als Reagens verfärbt sich die Reaktionslösung beim Erwärmen von  $-78$  auf  $-30^\circ C$  schwarz, und dünnstschichtchromatographisch können zahlreiche Zersetzungsprodukte nachgewiesen werden.

Behandelt man jedoch in THF zunächst bei  $-40^\circ C$  30 min lang mit *n*BuLi (die Enolatbildung (**5**) wird durch Rotfärbung der Lösung angezeigt und dünnstschichtchromatographisch wird das Verschwinden des Ausgangsmaterials beobachtet), kühlt dann die Enolatlösung auf  $-78^\circ C$ , versetzt sie mit vier Äquivalenten PhNTf<sub>2</sub> und hält sie nach 30 min noch sechs Stunden lang auf  $-20^\circ C$ , dann kann nach Aufarbeitung des Reaktionsansatzes (die Temperatur sollte  $5^\circ C$  nicht überschreiten) das gewünschte Enoltriflat **6** in 85% Ausbeute isoliert werden.



\* Prof. Dr. W. Voelter, Dr. Y. Al-Abed, T. H. Al-Tel, C. Schröder  
Abteilung für Physikalische Biochemie des Physiologisch-chemischen Instituts  
der Universität  
Hoppe-Seyler-Straße 4, D-72076 Tübingen  
Telefax: Int. + 7071/29-3361

\*\* Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und vom Deutschen Akademischen Austauschdienst (Promotionsstipendien für Y. A.-A. und T. H. A.-T.) gefördert.