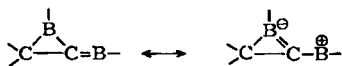


boramethylencyclopropan^[3] **2** auszuschließen. Für die B-Atome erscheinen unterhalb -11°C zwei Signale bei $\delta = 52$ und 18 , die gegenüber denen von Trialkylboranen ($\delta^{11}\text{B} \approx 80$) deutlich zu hohem Feld verschoben sind. Hochfeldverschiebungen sind charakteristisch für sp-hybridisierte Boratome: für Iminoborane wurden Signale bei $\delta = 2-13$ gefunden^[4]. Wir ordnen daher das Signal bei $\delta = 18$ dem B-Atom der C=B-Bindung zu; die Hochfeldverschiebung für das B-Atom im Dreiring wird vermutlich durch Konjugation mit der Doppelbindung bewirkt.

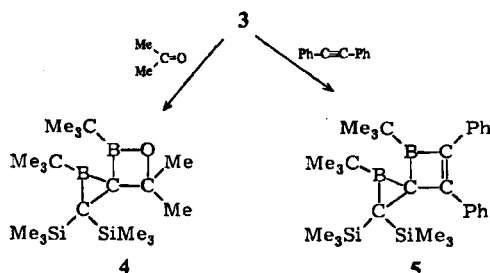


Auch für die *tert*-Butylgruppen findet man im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum unterhalb -47°C , im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum unterhalb -30°C je zwei Signale im Intensitätsverhältnis 1:1. Temperaturerhöhung führt bei diesen sowie bei den Signalen der Boratome über Linienverbreiterung zu Koaleszenz und Linienverschärfung. Für die beiden Trimethylsilylgruppen erscheint hingegen zwischen -100 und $+25^\circ\text{C}$ im ^1H -, ^{13}C - und ^{29}Si -NMR-Spektrum nur ein scharfes Signal.

Aus den Koaleszenztemperaturen (-47 , -30 bzw. -11°C für ^1H , ^{13}C bzw. ^{11}B) und den zugehörigen Verschiebungsdifferenzen resultiert eine Energiebarriere von $11,4$ kcal/mol, die wir der Topomerisierung von **3** durch Dibora-methylencyclopropanumlagerung zuordnen.

3 weist im Raman-Spektrum zwei Banden bei 1675 und 1715 cm^{-1} im Intensitätsverhältnis 4:1 auf, die wir den Valenzschwingungen $^{11}\text{B}=\text{C}$ bzw. $^{10}\text{B}=\text{C}$ zuordnen.

Unter Ausschluß von Sauerstoff und Wasser ist **3** monatelang haltbar, einstündiges Erhitzen auf 100°C ruft keine Veränderung hervor. Die Beständigkeit der Verbindung dürfte auf sterischer Abschirmung durch die vier großen Substituenten beruhen. Schon das Derivat von **3**, in dem eine Trimethylsilylgruppe durch eine Methylgruppe ersetzt ist, dimerisiert. **3** reagiert mit Aceton bei -60°C zum 1,2-Oxaboretan **4**, mit Tolan bei -30°C zum 2-Boretan **5**.



Die Strukturen von **4** und **5** sind in Einklang mit den ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren^[2]. Die räumliche Nähe einer Me_3Si -Gruppe zu einer Methyl- bzw. Phenylgruppe in **4**

bzw. **5** äußert sich bei **4** in behinderter Rotation dieser Trimethylsilylgruppe, bei **5** in deutlicher Abschirmung ihrer Protonen ($\delta^1\text{H} = -0,23$ gegenüber $+0,2$ bei **4**). Bei Raumtemperatur entstehen aus **4** und **5** Produkte, deren Struktur zur Zeit untersucht wird.

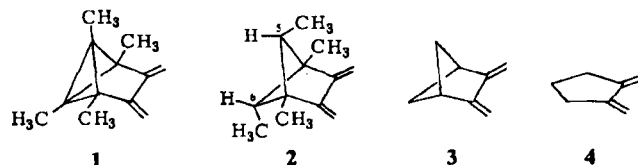
Eingegangen am 28. Februar,
in veränderter Fassung am 22. September 1983 [Z 292]

- [1] H. Klusik, C. Poes, A. Berndt, unveröffentlicht.
[2] **3**: farblose Flüssigkeit, $K_p = 65^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1,23$ (s, 18 H, *t*Bu, RT), $1,26, 1,11$ (s, je 9 H, *t*Bu, -55°C), $0,02$ (s, 18 H, SiMe_3 , RT); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 115,2$ (s, 1 C, C=B; -90°C), $32,3$ (q, 6 C, *t*Bu, RT), $31,6, 30,7$ (q, je 3 C, *t*Bu, -90°C), $23,2, 17,6$ (s, je 1 C, BCMe_3 , -90°C), $25,0$ (s, 1 C, BCSi , -90°C), $-0,3$ (s, 6 C, SiMe_3 , RT); $^{11}\text{B-NMR}$ (CD_2Cl_2): $\delta = 34$ (RT), $52, 18$ (je 1 B, -30°C); MS (Intensitäten [%] im Moleküllonenbereich m/z 304-309): exp. $4,07, 44,05, 100, 25,95, 11,83, 5,59$; ber. $4,66, 41,82, 100, 29,43, 9,86, 1,75$. - **4**: weißer Feststoff, Zersetzung bei RT, $\tau_{1/2} \approx 3$ d; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3 , RT): $\delta = 1,56, 1,42$ (s, je 3 H, CH_3), $1,20, 0,95$ (s, je 9 H, *t*Bu), $0,21, 0,19$ (s, je 9 H, SiMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , -40°C): $\delta = 88,8$ (s, 1 C, CO), $40,3, 26,0$ (s, je 1 C, BCB bzw. BCSi), $30,4, 29,6$ (q, je 1 C, CH_3), $29,2, 28,2$ (q, je 3 C, *t*Bu), $23,0, 22,5$ (s, je 1 C, BCMe_3), $5,8, 5,6, 4,8$ (q, je 1 C, SiMe_3), $5,6$ (q, 3 C, SiMe_3 , RT), $3,7$ (q, 3 C, SiMe_3); $^{11}\text{B-NMR}$ (CDCl_3 , RT): $\delta = 81$ (1 B, BC_3), 57 (1 B, BO). - **5**: $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -30°C): $\delta = 7,6-7,2$ (m, 10 H, arom. H), $1,19, 0,91$ (s, je 9 H, *t*Bu), $0,14, -0,23$ (s, je 9 H, SiMe_3); $^{13}\text{C-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -30°C): $\delta = 180,1$ (br, 1 C, $\text{sp}^2\text{-C}$), $144,8, 137,4, 137,1$ (s, je 1 C, $\text{sp}^2\text{-C}$), $128,6-127,4$ (10 C, $\text{sp}^2\text{-CH}$), $56,2, 27,0$ (s, je 1 C, BCB bzw. BCSi), $30,3, 28,8$ (q, je 3 C, *t*Bu), $24,1, 22,0$ (s, je 1 C, BCMe_3), $3,1$ (q, 6 C, SiMe_3); $\delta^{11}\text{B}$ wegen Linienbreite von 2500 Hz nicht bestimmbar.
[3] K. Krogh-Jespersen, D. Cremer, D. Poppinger, J. A. Pople, P. v. R. Schleyer, J. Chandrasekhar, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4843.
[4] P. Paetzold, C. von Platho, *Chem. Ber.* **115** (1982) 2819; H. Nöth, S. Weber, B. Rasthofer, C. Narula, A. Konstantinov, *Pure Appl. Chem.* **55** (1983) 1453.

3,4-Bismethylentricyclo[3.1.0.0^{2,6}]hexan - Synthese und Diels-Alder-Addition an Tetracyanethylen**

Von Franz Lanzendörfer und Manfred Christl*

Die Addition von Tetracyanethylen (TCNE) an das Dien **1** läuft 30 500 000mal so schnell ab wie die von TCNE an **2**^[1]. Hogeveen et al.^[1] brachten diesen drastischen Unterschied mit Orbitalwechselwirkungen zwischen den gespannten σ -Systemen und den ungesättigten Brücken in **1** und **2** sowie in ihren TCNE-Addukten in Zusammenhang.



Eine andere Erklärung gaben kürzlich Schwager und Vogel^[2]; sie vermuteten, daß die *syn*-ständigen Methylgruppen an C-5 und C-6 von **2** durch sterische Hinderung die TCNE-Addition verzögern, da der methylgruppenfreie Kohlenwasserstoff **3** mit der 850fachen Geschwindigkeit reagiert (Tabelle 1). Selbst in **3** verursacht der Cyclobutaning noch eine sterisch bedingte Reaktionsverlangsamung, da das im Zeitmittel ebene **4** bei nahezu gleicher HOMO-Energie TCNE 1400mal so schnell anlagert wie **3**^[3] (Tabelle 1).

[*] Prof. Dr. M. Christl, F. Lanzendörfer
Institut für Organische Chemie der Universität Würzburg
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

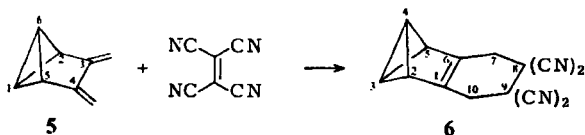


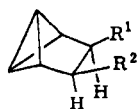
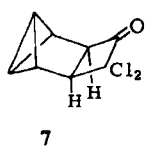
Tabelle 1. HOMO-Energie (1. Ionisationspotential) der Diene 1-5 und relative Geschwindigkeitskonstante für die Addition der Diene 1-5 an TCNE.

Dien	HOMO [eV]	Lit.	k_2 (rel., 20°C)	Lit.
1	7.82	[1]	30 500 000	[1]
4	8.54	[3]	1 190 000	[3]
5	8.27	[4]	250 000	—
3	8.50	[4]	850	[2]
2	8.22	[1]	1	[1]

Wir haben jetzt die Titelverbindung **5** synthetisiert und ihre Umsetzung mit TCNE zu **6** (70% isolierte Ausbeute, $F_p = 164-166^\circ\text{C}$) in Benzol untersucht. Nach den Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion 2. Ordnung ($k_2 = 0.57$ und $0.25 \text{ L mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ bei 22 bzw. 9°C) ist die relative Reaktivität von **5** nur $1/120$ derjenigen des Tetramethylderivats **1** (Tabelle 1). Die vier Methylgruppen in **1** beschleunigen also – wahrscheinlich wegen der Anhebung des HOMO's (Tabelle 1) – die TCNE-Addition. Ein ähnlicher Orbitaleffekt ist beim Übergang von **3** nach **2** in Rechnung zu stellen, jedoch wird die daraus resultierende Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit durch die sterische Hinderung der *syn*-ständigen Methylgruppen an C-5 und C-6 von **2** weit überkompensiert.

Der Faktor von ca. 300 zwischen den Additionskonstanten von **3** und **5** sollte als „systemimmanenter“ Effekt auch für **1** und **2** gelten, so daß fünf Zehnerpotenzen von deren Konkurrenzkonstante auf Methylgruppeneinflüsse zurückzuführen sind. Zur Erklärung des systemimmanenten Effekts reichen aber Unterschiede der HOMO-Energien (0.23 eV) und sterische Ansprüche von **3** und **5** aus, womit sich eine Erörterung von Orbitaleffekten in den Produkten^[1] erübrigt.

5 synthetisierten wir ausgehend vom Dichlorketen-Addukt **7**^[5] des Benzvalens, das mit Natriummethoxid zum Ester **8** (70% Ausbeute) umgesetzt wurde; dieser ergab mit Triphenylzinnhydrid die Monochlorverbindung **9** (92%), deren Reduktion mit LiAlH_4 zum (Chlormethyl)(hydroxymethyl)-Derivat **10** (93%) führte. Nach Umwandlung in das Mesylat **11** (94%) erfolgte zweifache Eliminierung mit Kalium-*tert*-butoxid in Dimethylsulfoxid zu **5** (28% nach präparativer GC).



- 7
8, $R^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $R^2 = \text{CHCl}_2$
9, $R^1 = \text{CO}_2\text{CH}_3$, $R^2 = \text{CH}_2\text{Cl}$
10, $R^1 = \text{CH}_2\text{OH}$, $R^2 = \text{CH}_2\text{Cl}$
11, $R^1 = \text{CH}_2\text{O-SO}_2\text{-CH}_3$, $R^2 = \text{CH}_2\text{Cl}$

Die analytischen und spektroskopischen Daten stehen in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen der neuen Verbindungen. Bemerkenswert sind die NMR-Spektren von **5** und **6**^[6]: Während die chemischen Verschiebungen von **5** nur wenig von den Erwartungswerten für ein gewöhnliches Bicyclo[1.1.0]butan-System abweichen, zeigt **6** die vom Benzvalen^[7] her bekannten Anomalien; die zentralen Bicyclo[1.1.0]butan-CH-Gruppen (C-3,4; 3,4-H) in **6** absorbieren bei sehr tiefem Feld, obwohl in **5** und **6** die σ -

Systeme jeweils durch zwei sp^2 -hybridisierte C-Atome verbrückt sind. Die Ursache dafür liegt möglicherweise in der unterschiedlichen Symmetrie der π -Orbitale^[7a] der Dien- und der Monoenbrückeneinheit in **5** bzw. **6**.

Eingegangen am 6. Juli 1983 [Z 453]

- [1] H. Hogeveen, W. F. J. Huurdean, D. M. Kok, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 871.
 [2] L. Schwager, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* **63** (1980) 1176.
 [3] R. Sustmann, M. Böhm, J. Sauer, *Chem. Ber.* **112** (1979) 883.
 [4] Wir danken Prof. Dr. R. Gleiter, Universität Heidelberg, für diese Daten.
 [5] G. E. Gream, L. R. Smith, J. Meinwald, *J. Org. Chem.* **39** (1974) 3461; L. R. Smith, G. E. Gream, J. Meinwald, *ibid.* **42** (1977) 927.
 [6] **5**: $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.48$ (t, $J_{1,2} = 1.8$ Hz, 1,6-H), 2.72 (t, 2,5-H), 4.90 und 5.10 (jeweils br. s, CH_2), $^{13}\text{C-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 11.7$ (d, 219.5 Hz, C-1,6), 39.2 (d, 172.3 Hz, C-2,5), 98.8 (t, 157.9 Hz, CH_2), 150.1 (s, C-3,4), - **6**: $^1\text{H-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 3.48$ (s, 7,10-H), 2.24 (t, $J_{2,3} = 3.0$ Hz, 2,5-H), 4.06 (t, 3,4-H), $^{13}\text{C-NMR}$ ($[\text{D}_6]\text{Aceton}$): $\delta = 32.7$ (t, 139.7 Hz, C-7,10), 38.6 (d, 168.9 Hz, C-2,5), 40.2 (s, C-8,9), 46.3 (d, 211.2 Hz, C-3,4), 112.4 (s, CN), 135.3 (s, C-1,6).
 [7] a) M. Christl, R. Herbert, *Org. Magn. Reson.* **12** (1979) 150; b) M. Christl, *Angew. Chem.* **93** (1981) 515; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 529.

Einfache Synthese des (\pm)-6-Desoxycarminomycinons aus Aloe-Emodin**

Von Karsten Krohn* und Burkhard Sarstedt
 Professor Hans Brockmann zum 80. Geburtstag gewidmet

Die Gruppe der als Antitumor-Antibiotika eingeführten Daunorubicine^[5] wurde kürzlich durch die Entdeckung analoger 6-Desoxyverbindungen (zum Beispiel **2b**) erweitert, die möglicherweise weniger toxisch sind^[2]. Wir berichten hier über eine siebenstufige Synthese des racemischen 6-Desoxycarminomycinons **2a**^[***] aus dem gut zugänglichen Aloe-Emodin **5a**.

Das Acetal des Ketobromids **7**, das aus **5a** in drei Stufen (70% Ausbeute) hergestellt werden kann^[18], cyclisiert nach Reduktion zur Leukoform überraschenderweise nicht zum linear kondensierten Naphthacenchinon **3a**, sondern zu einem Benz[*a*]anthracen^[18]. Da Aldehyde an Phenole stets in *ortho*-Position zur OH-Gruppe addiert werden, synthetisierten wir den Aldehyd **9**, um dessen Cyclisierung zu studieren.

Das Bromid **7** reagiert mit Silberacetat in Eisessig (87%) zu einem Produkt, das nach dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum (CDCl_3) als Gemisch des Ketoalkohols **11a** und des cyclischen Halbacetals **11b** vorliegt. Durch Oxidation mit Pyridiniumchlorochromat (PCC) entsteht aus **11a/11b** der Ketoaldehyd **9** (53%). Der Reduktion des Aldehyds **9** mit alkalischem Dithionit zum Leuko-Anthrachinon folgt innerhalb weniger Minuten die spontane Cyclisierung zum 3:1-Gemisch der Alkohole **12** und **13** (88%). Die *cis*- und *trans*-Verbindungen **12** bzw. **13** lassen sich chromatographisch leicht trennen; aufgrund der *trans*-di axialen Wechselwirkung von 9(a)-H mit 10-H in **12** kann die Struktur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch problemlos zugeordnet werden. Zur Synthese von **2a** ist nur noch die Hydroxylierung an

[*] Prof. Dr. K. Krohn, Dr. B. Sarstedt
 Institut für Organische Chemie der Technischen Universität
 Schleinitzstraße, D-3300 Braunschweig

[**] Synthetische Anthracyclinone, 24. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Prof. F. Arcamone (Farmitalia, Mailand) danken wir für eine Probe 6-Desoxydaunomycinon. – 23. Mitteilung: K. Krohn, *Liebigs Ann. Chem.*, im Druck.

[***] Die Bezifferung richtet sich nach der IUPAC-Nomenklatur.