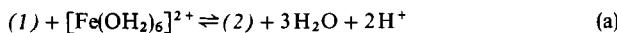


Intramolekulare Elektronenübertragung von Eisen(II) zu Cobalt(III) durch 2,4,6-Pyridintricarboxylat als leitenden Brückenliganden^[**]

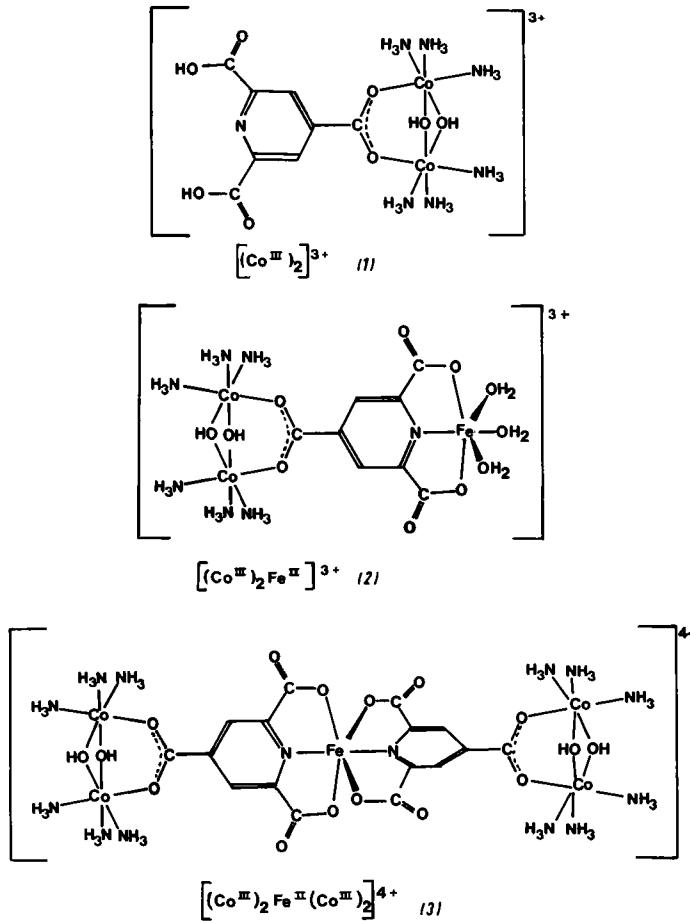
Von Horst Bertram und Karl Wieghardt^[*]

Geschwindigkeitskonstanten nach erster Ordnung des Elektronentransfers (ET) zwischen zwei Metallionen, der innerhalb eines Stoßkomplexes^[1] oder eines echten Vorläuferkomplexes^[2] („inner-sphere“-Reaktionen) abläuft, sind durch kinetische Untersuchung von Redoxreaktionen nur in wenigen Fällen gemessen worden. Zur Entwicklung der Theorie von ET-Reaktionen ist die Kenntnis der Aktivierungsparameter ΔH^\ddagger und ΔS^\ddagger dieser intramolekularen Prozesse wichtig^[3].

Der rote zweikernige Co^{III}-Komplex (1) reagiert mit überschüssigem farblosem $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ in O₂-freien, perchlorauren Lösungen ($[\text{H}^+] = 0.05\text{--}1.0 \text{ mol/l}$) zum violetten 1:1-Komplex (2):

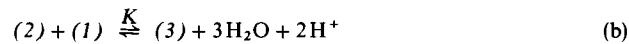


Das Lichtabsorptionsspektrum von (2) zeigt ein Maximum bei $\lambda_{\max} = 525 \text{ nm}$, $\varepsilon = 900 \text{ l/mol cm}$. Lösungen von (2) sind bei 25 °C mehrere Stunden unzersetzt haltbar; es findet *keine* Reduktion von Co^{III} unter Oxidation von Fe^{II} statt.



Bei höheren pH-Werten (4 bis 7) und Überschuß von (1) wird hingegen ein intensiv violetter 2:1-Komplex gebildet,

der wahrscheinlich die Struktur (3) besitzt ($\lambda_{\max} = 557 \text{ nm}$, $\varepsilon = 2350 \text{ l/mol cm}$):



Komplex (3) zerfällt nun nach einem Prozeß erster Ordnung unter Bildung von einem Co^{II}- und einem Fe^{III}-Ion pro komplexem Kation (3):



Die Kinetik dieser Reaktion wurde unter Bedingungen pseudoperster Ordnung mit (1) im Überschuß in einem Phthalsäure-Puffer (pH = 5.5, Ionenstärke = 0.04 mol/l) gemessen (Abb. 1). Die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante, k_{obs} [s^{-1}], von der Komplezkonzentration $[(\text{Co}^{\text{III}})_2]$, bei konstantem $[\text{H}^+]$ läßt sich durch Gleichung (d) beschreiben, die formal für einen Mechanismus wie in Gl. (b) und (c) abgeleitet werden kann:

$$k_{\text{obs}} = \frac{k_{\text{et}} K [(\text{Co}^{\text{III}})_2]}{1 + K [(\text{Co}^{\text{III}})_2]} \quad (\text{d})$$

Wenn $K [(\text{Co}^{\text{III}})_2] \gg 1$ wird, ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig von $[(\text{Co}^{\text{III}})_2]$ und $k_{\text{obs}} = k_{\text{et}}$.

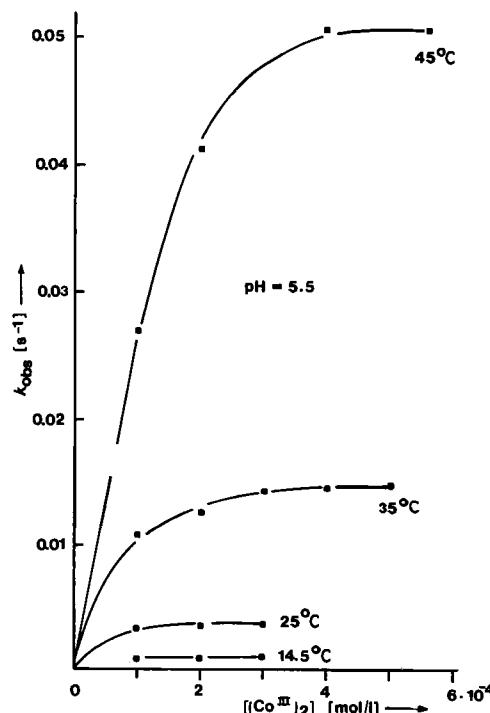


Abb. 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante k_{obs} von der Komplezkonzentration (1) ($[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+} = 0.2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$, pH = 5.5 (Phthalsäurepuffer), Ionenstärke = 0.04 mol/l).

Aus Abbildung 1 geht hervor, daß dies bei $[(\text{Co}^{\text{III}})_2] \geq 5 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$ und pH = 5.5 im untersuchten Temperaturbereich erfüllt ist. Die intramolekularen ET-Geschwindigkeitskonstanten, k_{et} , wurden bei 14.5 ($0.8 \cdot 10^{-3}$), 25 ($3.7 \cdot 10^{-3}$), 35 ($14.6 \cdot 10^{-3}$) und 45 °C ($50.7 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) bestimmt. Daraus ergeben sich die Aktivierungsparameter nach Eyring zu $\Delta H^\ddagger = 24.0 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$, $\Delta S^\ddagger = 11 \pm 1 \text{ cal/mol K}$.

Der vorgeschlagene Mechanismus wird durch folgendes Experiment gestützt: Die Absorptionsänderung ($\lambda = 540 \text{ nm}$) einer Lösung von (1) und $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ im Verhältnis 2:1 als Funktion des pH-Wertes zeigt (Abb. 2), daß bei pH > 4.5 der

[*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. H. Bertram
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität
Callinstraße 9, D-3000 Hannover 1

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

Komplex (3) vollständig gebildet ist. Die Geschwindigkeitskonstante k_{obs} als Funktion des pH-Wertes der gleichen Lösung verläuft parallel dazu: bei pH = 4.5 wird ein Grenzwert erreicht ($3.9 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$), der dem Wert von k_{et} für den Zerfall von (3) entspricht; bei kleinen pH-Werten wird k_{obs} Null.

In den Strukturen (2) und (3) sind die redox-aktiven Metallionen Fe^{II} und Co^{III} durch den organischen Liganden etwa 860 pm voneinander entfernt – für eine direkte Wechselwirkung beider Zentren gibt es keine experimentellen Hinweise.

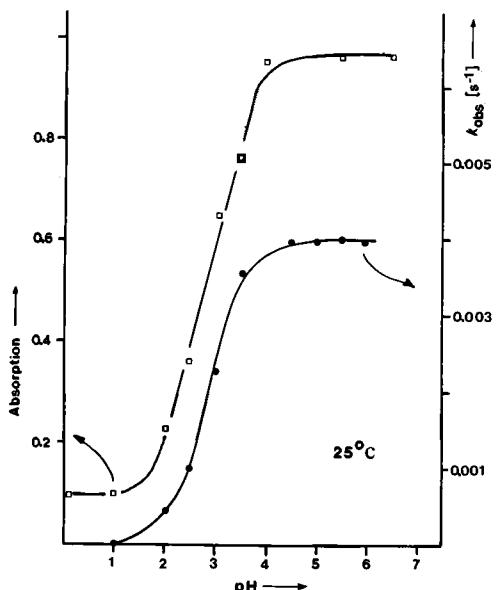
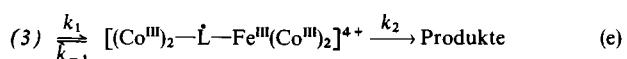


Abb. 2. a) Abhängigkeit der Absorption bei $\lambda = 540 \text{ nm}$ einer Lösung von (1) ($2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) und $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) vom pH-Wert bei 25°C (□); b) Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls von (3), $k_{\text{obs}} [\text{s}^{-1}]$, in der gleichen Lösung vom pH-Wert bei 25°C (●).

Nun ist (2) redox-inaktiv, hingegen reagiert (3) intramolekular zu Co^{II} und Fe^{III} (ein intermolekularer Zerfall von (3) über einen „outer-sphere“-Prozeß ist mit der beobachteten Kinetik nicht in Einklang). Die reduzierende Wirkung von Fe^{II} in der Koordination von (2) ist offensichtlich nicht stark genug, um ein Elektron in das LUMO des organischen Liganden zu bringen. Erst eine weitere Koordination von (2) mit (1) ermöglicht diesen Mechanismus („chemischer“ oder Radikalionenmechanismus^[3]).

Der Elektronentransfer verläuft also durch den organischen Liganden, wobei dieser reduziert wird, möglicherweise unter Bildung eines kurzlebigen Radikalkations^[4,5]:



(L = reduzierter Pyridintricarboxylat-Ligand)

Die beobachtete Geschwindigkeitskonstante k_{et} kann zwei Grenzfälle repräsentieren, wenn das Reaktionsschema (e) zugrunde liegt: Ist k_{-1} wesentlich größer als k_2 , so ist $k_{\text{et}} = K_1 \cdot k_2$ ($K_1 = k_1/k_{-1}$). Ist dagegen k_2 größer als k_{-1} , so gilt $k_{\text{et}} = k_1$, d. h. die Bildung des Radikalkations ist geschwindigkeitsbestimmend. Eine Entscheidung, welcher der beiden Fälle hier vorliegt, kann noch nicht getroffen werden.

Eingegangen am 11. Januar 1978 [Z 910]

- [1] D. Gaswick, A. Haim, J. Am. Chem. Soc. 93, 7347 (1971); L. A. A. Olivera, H. E. Toma, E. Giesbrecht, Inorg. Chim. Acta 22, 269 (1977).
- [2] R. D. Cannon, J. Gardiner, Inorg. Chem. 13, 390 (1974); S. S. Isied, H. Taube, J. Am. Chem. Soc. 95, 8198 (1973); H. Fischer, G. M. Tom, H. Taube, ibid. 98, 5512 (1976); J. Iwo, A. Haim, ibid. 98, 1172 (1976).

[3] A. Haim, Acc. Chem. Res. 8, 264 (1975).

[4] Ein derartiges Radikalkation konnte in einem anderen System direkt nachgewiesen werden: H. Spiecker, K. Wieghardt, Inorg. Chem. 16, 1290 (1977).

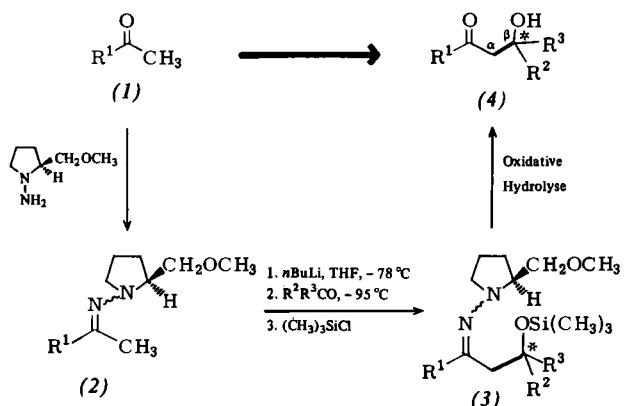
[5] Kürzlich wurde alternativ als Zwischenstufe ein Komplex mit elektrisch angeregtem (Co^{II}_2) vorgeschlagen: K. Rieder, H. Taube, J. Am. Chem. Soc. 99, 7891 (1977).

Regiospezifische und enantioselektive Aldol-Reaktionen^[**]

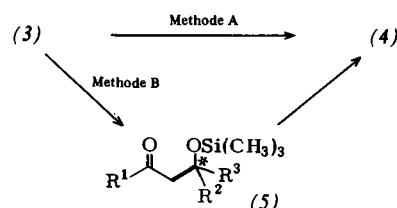
Von Herbert Eichenauer, Edgar Friedrich, Werner Lutz und Dieter Enders^[*]

Die Aldol-Reaktion^[1] ist eine der fundamentalen Methoden zur CC-Verknüpfung, ihre intramolekulare Version eines der wichtigsten Verfahren zur Darstellung fünf- und sechsgliedriger Ringe. Der synthetische Wert intermolekularer Aldol-Reaktionen blieb jedoch bisher durch Nebenreaktionen beschränkt. Zwar ist es gelungen, Verfahren für gezielte^[2] und regiospezifische^[3] Aldol-Reaktionen zu entwickeln, allgemein anwendbare, diastereo^[4] und enantioselektive Verfahren stehen aber noch nicht zur Verfügung^[5].

Wir berichten hier erstmals über regiospezifische und enantioselektive Aldol-Reaktionen (1) → (4). Die Ketone (1) werden zunächst in die chiralen Hydrazone (2) umgewandelt^[6], diese mit n-Butyllithium in Tetrahydrofuran metalliert, bei -95°C mit Carbonylverbindungen umgesetzt und die Addukte mit Chlor(trimethyl)silan zu den doppelt geschützten Ketolen (3) silyliert. Oxidative Hydrolyse ergibt schließlich die chiralen Ketole (4) in guten chemischen Gesamtausbeuten und einer Enantiomerenreinheit von 31–62 %.



Für den Schritt (3) → (4) benutzen wir zwei Wege: Umsetzung mit 30proz. Wasserstoffperoxid bei pH = 7 in Methanol



[*] Dr. D. Enders [*], Dr. W. Lutz, Dipl.-Chem. H. Eichenauer, Dipl.-Chem. E. Friedrich
Institut für Organische Chemie der Universität Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Liebig-Stipendium des Verbandes der Chemischen Industrie an D. E. und durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt. Teilweise vorgetragen in den Chemischen Kolloquien der Universitäten Frankfurt, Marburg und München, November/Dezember 1977.