

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.

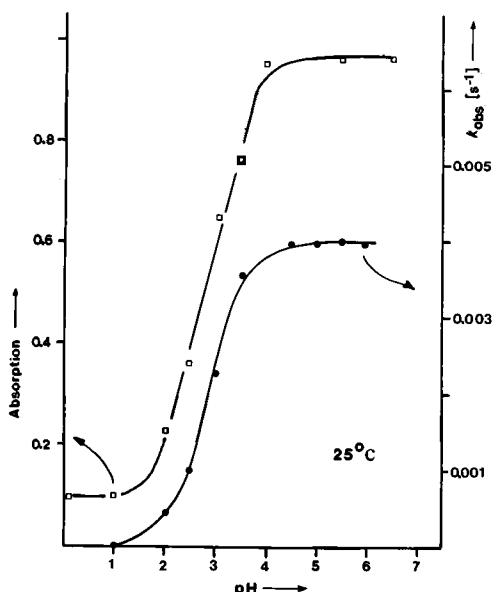
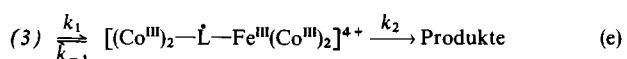


Abb. 2. a) Abhängigkeit der Absorption bei $\lambda = 540 \text{ nm}$ einer Lösung von (1) ($2 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) und $[\text{Fe}(\text{OH}_2)_6]^{2+}$ ($1 \cdot 10^{-4} \text{ mol/l}$) vom pH-Wert bei 25°C (□); b) Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante des Zerfalls von (3), $k_{\text{obs}}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

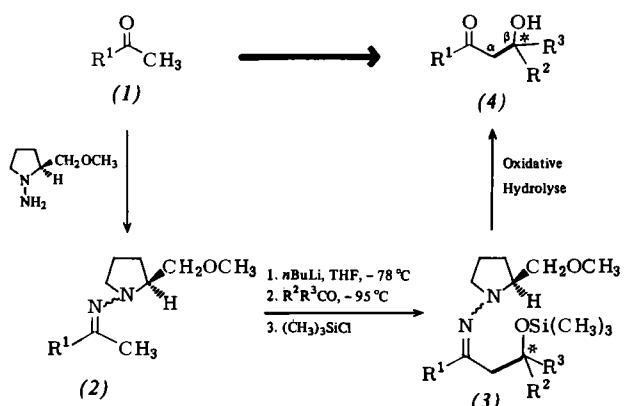
[5] Kürzlich wurde alternativ als Zwischenstufe ein Komplex mit elektrisch angeregtem (Co^{II}_2) vorgeschlagen: K. Rieder, H. Taube, J. Am. Chem. Soc. 99, 7891 (1977).

Regiospezifische und enantioselektive Aldol-Reaktionen^[**]

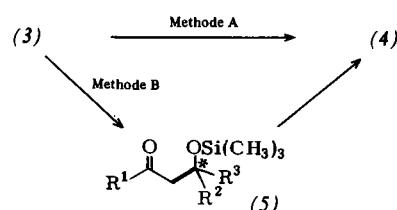
Von Herbert Eichenauer, Edgar Friedrich, Werner Lutz und Dieter Enders^[*]

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.

führt direkt zu den Ketolen (4) (Methode A); alternativ werden durch sensibilisierte Photooxidation^[7] in Tetrahydrofuran und reduktive Hydrolyse die silylierten Ketole (5) zugänglich, die sich leicht zu (4) spalten lassen (Methode B). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt^[8].

Die absolute Konfiguration der optisch aktiven Ketole (4) kennen wir noch nicht, die Enantiomerenreinheit wurde NMR-spektroskopisch bestimmt. Die neuen asymmetrischen C—C-Verknüpfungen finden regiospezifisch am weniger substituierten α -Kohlenstoffatom der Ketone (1) statt (Chiralitätszentrum an β -C).

Tabelle 1. Durch enantioselektive Carbonyladdition dargestellte chirale β -Ketole (4). Für die oxidative Spaltung der Hydrazone (3) wurde H_2O_2 (A) oder 1O_2 benutzt (B).

R ¹	R ²	R ³	Kp [°C/Torr] [a] Fp [°C]	[α] $_{D}^{20}$ (c, CHCl ₃) [b]	Ausbeute [%]				
					enant. A	enant. B	chem. A	chem. B [e]	
(4a)	Me	H	nBu	110/0.3	-15.8° (0.6)	27	36	77	48
(4b)	Me	H	iPr	50/0.15 (83–84/12) [f]	-18.5° (1.0)	40		72	
(4c)	Me	Me	iPr	80/0.4 (35/0.1) [g]	+ 1.95° (0.85)	47		58	
(4d)	Et	Me	tBu	70/0.9 (71/2) [h]	- 2.35° (0.8)	39		57	
(4e)	iPr	H	tBu	105/0.2	+ 28.0° (4.45)	31	17	42 [i]	51
(4f)	tBu	H	Cyclo- hexyl	63–64 (B) 48 (A)	- 14.9° (1.85) [j]	<10	62	60	32

[a] Ölabdaturperatur bei Kurzwegdestillation. [b] Jeweils höchster Drehwert der nach A erhaltenen, durch präparative Gaschromatographie gereinigten Ketole (4). [c] NMR-spektroskopisch mit dem Verschiebungssreagens Tris[3-(heptafluor-1-hydroxybutyriden)-D-campherato]europium(III) (Fa. Aldrich) bestimmt. [d] Ausbeute der destillierten, gaschromatographisch >90% reinen Ketole (4), bezogen auf Keton (1). [e] Ausbeute an silyliertem Ketol (5). [f] R. Heilmann, G. de Gaudemaris, P. Arnaud, G. Scheuerbrandt, Bull. Soc. Chim. Fr. 1957, 112. [g] J. Michel, P. Canonne, Can. J. Chem. 49, 4084 (1971). [h] V. I. Esafov, A. A. Vshivkov, L. V. Markova, L. I. Svalova, Zh. Org. Khim. 1973, 235; Chem. Abstr. 79, 182971 (1973). [i] 20% des Kondensationsprodukts, 2,6,6-Trimethyl-4-hepten-3-on, wurden ebenfalls isoliert. [j] Drehwert des Rohprodukts (B): [α] $_{D}^{20}$ = -15.7° (7.95, CHCl₃); diese Werte sind vermutlich durch Spuren einer stark (+)-drehenden Verunreinigung erniedrigt; durch mehrmaliges Umkristallisieren erhielten wir praktisch enantiomerenreines (4f), Fp = 63 °C, [α] $_{D}^{20}$ = -47.5° (0.8, CHCl₃).

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die neuen Hydrazone (2) werden auf schon früher beschriebene Weise^[6] hergestellt. Zur Lösung von 10 mmol (2) in 25 ml Tetrahydrofuran tropft man unter Argon-Schutz und Röhren bei -78°C 6.2 ml einer 1.6 M Lösung von n-Butyllithium in n-Hexan. Man erwärmt in 1 h auf 0°C, kühlt auf -95°C ab, gibt tropfenweise 10 mmol Aldehyd oder Keton hinzu und läßt in 12 h auf -20°C erwärmen. Dann werden 10.5 mmol Chlor(trimethyl)silan bei -60°C zugegeben, das Gemisch wird bei Raumtemperatur noch 1 h gerührt. Aufarbeitung mit CH₂Cl₂, Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels liefert (3) als viskoses Öl.

Spaltungsmethode A: (3) wird in 20 ml Methanol gelöst und mit 10 ml Pufferlösung (pH = 7) und 10 ml 30proz. Wasserstoffperoxid 2–24 h bei 20–80°C gerührt (DC-Kontrolle). Aufarbeitung mit Ether, Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels liefert die Ketone (4), die durch Destillation gereinigt werden.

Spaltungsmethode B: (3) wird in Tetrahydrofuran bei -78°C wie bereits früher beschrieben^[7] durch sensibilisierte Photooxidation (Belichtungszeit 4.5–10.5 h), gefolgt von Reduktion mit Dimethylsulfid und Hydrolyse gespalten. Aufarbeitung mit CH₂Cl₂, Trocknen über Natriumsulfat, Entfernen des Lösungsmittels und Destillation ergibt die Ketole (5). Solvolysen in 5 ml Methanol/kat. HCl (5–10 min, 20°C), Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat und die übliche Aufarbeitung mit CH₂Cl₂ liefert die Ketole (4), die durch Destillation oder Umkristallisation gereinigt werden.

Eingegangen am 21. November 1977 [Z 904]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] Übersicht: H. Stetter in Houben/Weyl/Müller: Methoden der organischen Chemie, Bd. VII/2b. Thieme, Stuttgart 1976, S. 1449.
- [2] G. Wittig, Fortschr. Chem. Forsch. 67, 1 (1976).
- [3] E. J. Corey, D. Enders, Chem. Ber., im Druck, und dort zit. Lit.; T. Inoue, T. Uchimaru, T. Mukaiyama, Chem. Lett. 1977, 153; R. Noyori, K. Yokoyama, J. Sakata, I. Kuwajima, E. Nakamura, M. Shimizu, J. Am. Chem. Soc. 99, 1265 (1977).
- [4] W. A. Kleschick, C. T. Buse, C. H. Heathcock, J. Am. Chem. Soc. 99, 247 (1977), zit. Lit.
- [5] Intramolekulare asymmetrische Aldol-Reaktionen: A. Fischli, Chimia 30, 4 (1976); N. Cohen, Acc. Chem. Res. 9, 412 (1976); aldolartige asymmetrische Reaktionen: J. D. Morrison, H. S. Mosher: Asymmetric Organic Reactions. Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1971; C. Mioskowski, G. Solla-

dié, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 162; I. Ojima, K. Yoshida, S. Inaba, Chem. Lett. 1977, 429.

[6] D. Enders, H. Eichenauer, Angew. Chem. 88, 579 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 549 (1976); Tetrahedron Lett. 1977, 191.

[7] Zur Spaltung von Dimethylhydrazonen mit Singulett-Sauerstoff vgl. E. Friedrich, W. Lutz, H. Eichenauer, D. Enders, Synthesis 1977, 893.

[8] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. IR-, NMR- und Massenspektren sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang.

Einfache Synthese von funktionell substituierten Cyclopentenonen und Butenoliden aus funktionellen Vinylcarbanionen^[1]

Von Richard R. Schmidt und Jörg Talbiersky^[*]

Funktionelle Cyclopentenone und Butenolate sind als Bausteine für Naturstoffsynthesen von großer Bedeutung. Zu ihrer Herstellung wurden bereits zahlreiche Methoden entwickelt^[2].

Ein neuer, besonders einfacher Weg geht vom β -(1-Pyrrolidinyl)acrylsäure-ethylester (1)^[3] aus, welcher mit *tert*-Butyllithium unterhalb -100°C kinetisch kontrolliert nahezu quantitativ in das β -Alkoxy carbonylvinylolithium-Derivat (2) umgewandelt werden kann. Überraschend zeigt (1) unter diesen Bedingungen kaum Michael-Addition und keine Reaktion an

[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 7733, D-7750 Konstanz
Dipl.-Chem. J. Talbiersky
Institut für Organische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80