

Nach den NMR-Spektren (Tabelle 1 und 2) hat **7** einen deutlich stärker ausgeprägten π -Komplex-Charakter als **8**. Die Ähnlichkeit der Spektren von **7** mit denen der bisher bekannten einkernigen (*s-trans*- η^4 -Dien)zirconocen-Komplexe^[6] ist bemerkenswert. Der Befund, daß **7** leicht und reversibel in einen (η^4 -Dien)metall-Komplex **8** „normaler“ Struktur und Stabilität umgewandelt werden kann, läßt es aussichtsreich erscheinen, weitere Bis(olefin)-Komplexe von Elementen des linken Teils der Übergangsreihen auch im Gleichgewicht mit den isomeren Metallacyclopentanen beobachten zu können.

Eingegangen am 21. Mai,
in veränderter Fassung am 16. Juli 1982 [Z 51 S]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1746–1756

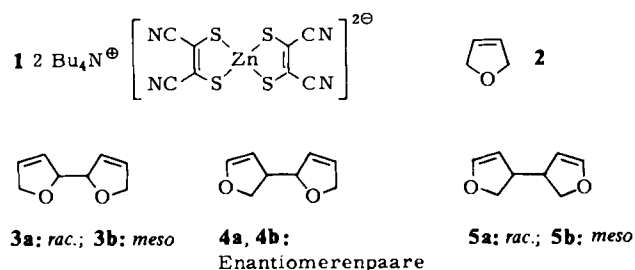
- [1] b) A. Stockis, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 2952.
[3] J. X. McDermott, M. E. Wilson, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 6529; D. R. McAlister, D. K. Erwin, J. E. Bercaw, *ibid.* 100 (1978) 5966.
[5] G. Erker, *J. Organomet. Chem.* 134 (1977) 189.
[6] G. Erker, J. Wicher, K. Engel, F. Rosenfeldt, W. Dietrich, C. Krüger, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6344.
[7] a) A. Chollet, M. Wismer, P. Vogel, *Tetrahedron Lett.* 1976, 4271.

Zinksulfid als Katalysator der heterogenen Photoreduktion von Wasser

Von Joachim Bücheler, Norbert Zeug und Horst Kisch*

Metalldithiolene wie **1** ermöglichen in Gegenwart milder Reduktionsmittel die bisher effektivste katalytische Wasserstoffherzeugung aus Wasser mit UV-Licht. Die eigentlichen Katalysatoren werden im ersten Reaktionsschritt aus den Komplexen gebildet. Als bestes System erwies sich **1** in $H_2O/2,5$ -Dihydrofuran **2**^[1]. Wir berichten über den Reaktionsablauf und die Identifizierung des Katalysators als Zinksulfid.

Die gaschromatographische Analyse der Reaktionslösung^[2] ergibt **3a**, **3b**, **4a**, **b**, **5a**, **5b** als Hauptprodukte der Oxidation von **2**. Ihre Bildungsgeschwindigkeit korreliert mit der H_2 -Entwicklung (Fig. 1). Die Trennung gelang durch präparative GC, die Strukturzuordnung beruht auf GC-MS^[3] und 270-MHz- 1H -NMR-Daten einschließlich ausgedehnter Entkopplungsversuche. Nach kurzen Belichtungszeiten entstehen nur **3a**, **b** und zwei neue Verbindungen, für welche wir aufgrund von GC-MS- und IR-Daten die Strukturen **6** und/oder **7** vorschlagen^[3].



[*] Priv.-Doz. Dr. H. Kisch, J. Bücheler, N. Zeug
Max-Planck-Institut für Strahlenchemie
Stiftstraße 34–36, D-4330 Mülheim a. d. Ruhr 1

Wird die Photoreduktion mit D_2O durchgeführt^[2], so entsteht zunächst reines D_2 . Mit zunehmendem Umsatz werden jedoch auch HD und H_2 gebildet, während der D_2 -Anteil entsprechend abfällt: 32% D_2 , 50% HD, 18% H_2 nach Entwicklung von 2.2 L (0.1 mol) Wasserstoff.

Diese Befunde deuten auf intermediäre OH-Radikale, welche zur Bildung der Produkte **3–7** Anlaß geben. Bei der Abstraktionsreaktion bildet sich Wasser zurück, und zwar HOD und H_2O bei Verwendung von D_2O ^[4a]. Dadurch wird die Änderung der Isotopenzusammensetzung der Gasphase mit zunehmender Reaktionszeit erklärbar. Die Produkte **3–7** erhält man auch durch radiolytische Erzeugung von OH-Radikalen in $H_2O/2$ oder durch Photolyse von H_2O_2 in **2**. Bei Kreuzungsexperimenten im System **1**/ H_2O /Dioxan bleibt Dioxan inert, bei der Radiolyse (ohne **1**) werden dagegen auch die gemischten Dehydrodimere gebildet. Dies bestätigt die außerordentlich spezielle Reaktivität von **2** (ähnlich wie auch Tetrahydrofuran^[1]) und deutet darauf hin, daß die OH-Radikale im katalytischen System nicht frei sind.

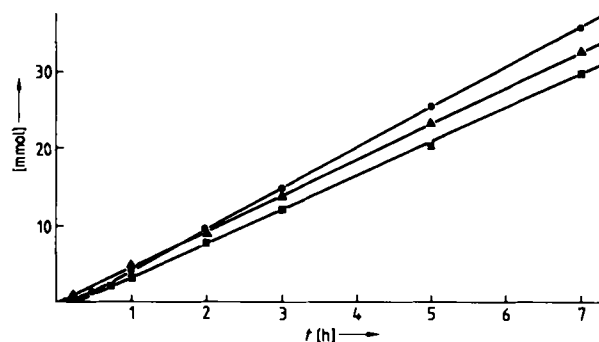


Fig. 1. ●—● Wasserstoff- und ■—■ Dehydrodimerbildung in Gegenwart von **1**, ▲—▲ Wasserstoffbildung in Gegenwart von 20 mg (0.20 mmol) ZnS [**2**].

Unterbricht man die Photoreduktion, sobald **1** völlig zersetzt ist, so läßt sich durch Zentrifugieren ein farblos feststoff gewinnen, der kubisches Zinksulfid in einem aus **2** entstandenen Polymer enthält^[4b]. Die Belichtung einer Suspension dieses Feststoffs in $H_2O/2$ führt zur gleichen katalytischen Photoreduktion von Wasser. Zinksulfid, hergestellt aus Zinksulfat und Thioharnstoff, zeigt in $H_2O/2$ oder H_2O /Tetrahydrofuran etwa die gleiche Aktivität (Fig. 1). Die Photokorrosion von Zinksulfid in wäßrigen Systemen wird offenbar durch **2** und/oder dessen Polymer verhindert.

Im System Zinksulfid in $H_2O/2 = 1/14$ (v/v) beträgt die Quantenausbeute der H_2 -Bildung bei 300 nm 0.1, wobei Reflexionsanteile des heterogenen Systems nicht berücksichtigt sind. Eine meßbare Wasserstoffentwicklung setzt jedoch schon bei 350 nm ein, der Energie der Bandlücke (3.54 eV) von kubischem Zinksulfid. Kolloidales Zinksulfid^[5] ist wesentlich weniger aktiv.

Eingegangen am 4. Juni 1982 [Z 61]

- [1] R. Battaglia, R. Henning, H. Kisch, *Z. Naturforsch. B* 36 (1981) 396, zit. Lit.
[2] Es wurden 50 mg (0.06 mmol) **1** in 120 mL $H_2O/2 = 1/14$ (v/v) in einer Tauchlampenapparatur aus Quarz mit einer Hg-Hochdrucklampe Philips HPK 125 W ($\lambda \geq 254$ nm) belichtet.
[3] Analytische Säule: CW20M, 70m, 70–240 °C, 0.9 bar H_2 . Identifizierung von **3a** und **3b** und Nachweis von **4a** und **4b** erfolgten auf einer optisch aktiven Säule; **5a**, **5b** konnten bisher nicht zugeordnet werden. Vortrennung in **3a** + **3b**, **4a** + **4b**, **5a** + **5b** auf einer Lobar-Fertigsäule Si60 Li-Chroprep (40–63 μm), Laufmittel: CH_2Cl_2 . Trennung von **3a** und **3b** so-

wie **5a** und **5b** durch präparative GC: 10% OV 101 auf Chromosorb P60/80 mesh, 6 m, 10 mm, 550 mL/min N₂, 100 °C. MS (70 eV, 1 µA, 5 kV, 250 °C) **3-7**: Basispeak *m/z* 69, Mol.-Gew. (CI) **3-5**: 138; **6**, **7**: 156. IR (CH₂Cl₂) **6**, **7**: ν(OH)_{intramol.} = 3390, ν(OH) = 3590 cm⁻¹.

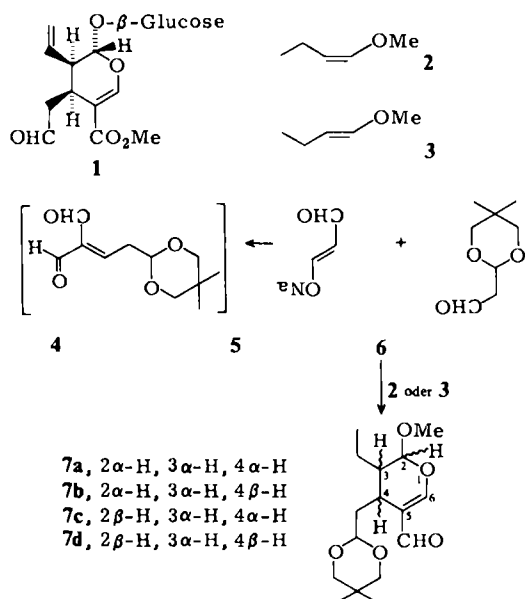
[4] a) Bei großen Umsätzen wurde dementsprechend kein Wasserverbrauch festgestellt. b) Folgt aus analytischen und spektroskopischen Daten; wir danken Dr. J. Preut, Dortmund, für die Debye-Scherrer-Aufnahmen.

[5] Synthetisiert nach: Gmelin: *Handbuch der Anorganischen Chemie*, 8. Auflage, Band 32, Verlag Chemie, Leipzig 1924, S. 206; auch A. Henglein et al. beobachteten eine nur geringe Aktivität von kolloidalem Zinksulfid, persönliche Mitteilung 1982; Anmerkung bei der Korrektur: vgl. auch S. Yanagida, T. Azuma, H. Sakurai, *Chem. Lett.* 1982, 1069.

Ein einfacher und stereoselektiver Zugang zu den Secoiridoiden durch [4+2]-Cycloaddition von Alkyliden-1,3-dicarbonyl-Verbindungen**

Von Lutz-F. Tietze*, Karl-Heinz Glüsenkamp und Wolfgang Holla

Secologanin **1**, eine Schlüsselverbindung in der Biosynthese zahlreicher Alkaloide^[1], gehört zu den Secoiridoiden, einer weit verbreiteten Naturstoffklasse, die sich biogenetisch von Geraniol ableitet. Die Synthese von Verbindungen des Secologanin-Typs^[2] ist aufgrund der Polyfunktionalität und der hohen Reaktivität sowie der stereochemischen Anforderungen schwierig. Es gelang uns jetzt, das C₁₀-System in einer Eintopfsynthese aus einer C₄- und zwei C₃-Einheiten aufzubauen; der entscheidende Schritt ist eine [4+2]-Cycloaddition mit inversem Elektronenbedarf.



Läßt man eine wäßrige Lösung des Natriumsalzes von Malondialdehyd **5** mit dessen Monoacetal **4**^[3] 48 h bei 5 °C reagieren und gibt anschließend bei 20 °C (*Z*)- oder (*E*)-1-Methoxy-1-buten **2** bzw. **3** und Natriumdihydrogenphosphat zu, so entsteht direkt **7**; primär bildet sich über das Aldoladdukt die Alkylidenverbindung **6**, die spontan mit den Enolethern zum Cycloaddukt weiterreagiert. Aus **2** erhält man zu 64% ein ca. 1:1-Gemisch der beiden Stereoisomere **7a** und **7b**, aus **3** entsteht zu 48% das Secologanin-Derivat **7c**, das an allen Chiralitätszentren die für die Secoiridoide typische relative Konfiguration hat^[4]. Zusätzlich wird zu 16% das unerwünschte Stereoisomer **7d**

[*] Prof. Dr. L.-F. Tietze, K.-H. Glüsenkamp, W. Holla
Institut für Organische Chemie der Universität
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

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

gebildet, das sich jedoch chromatographisch abtrennen läßt.

Die hohe Reaktionsgeschwindigkeit der [4+2]-Cycloaddition ist darauf zurückzuführen, daß durch die Elektronenacceptor-Gruppe am Heterodien die Energie des LUMOs und damit auch die freie Aktivierungsenthalpie der Reaktion stark erniedrigt wird. Ähnliche Ergebnisse wurden auch mit anderen Alkyliden-1,3-dicarbonyl-Verbindungen erhalten^[5]. Dieser einfache Zugang zu den Secoiridoiden ist durch Verwendung substituierter C₃- und C₄-Einheiten sehr variationsfähig.

Eingegangen am 26. April 1982 [Z 23]

- [1] G. A. Cordell, *Lloydia* 37 (1974) 219; H. Inouye, *Planta Med.* 33 (1978) 193; A. R. Battersby, M. Thompson, K.-H. Glüsenkamp, L.-F. Tietze, *Chem. Ber.* 114 (1981) 3430; A. R. Battersby, N. D. Westcott, K.-H. Glüsenkamp, L.-F. Tietze, *ibid.* 114 (1981) 3439; J. Stöckigt in J. D. Phillipson, M. H. Zenk: *Indole and Biogenetically Related Alkaloids*, Academic Press, London 1980, S. 113.
- [2] L.-F. Tietze, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 946; G. Kinast, L.-F. Tietze, *Chem. Ber.* 109 (1976) 3626; L.-F. Tietze, G. Kinast, H. C. Uzar, *Angew. Chem.* 91 (1979) 576; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 541; vgl. auch C. R. Hutchinson, K. C. Mattes, M. Nakane, J. J. Partridge, M. R. Uskokovic, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 1221; M. Nakane, C. R. Hutchinson, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 4233.
- [3] **4** wird durch Umsetzung von 1,1,3,3-Tetramethoxypropan mit 2,2-Dimethyl-1,3-propandiol (1:1, 140 °C, kat. Mengen H₂SO₄; Kp = 87–92 °C/8 Torr) und anschließende Hydrolyse (1,2-Dichlorethan/Tetrahydrofuran, Silicagel, Oxalsäure, 60 °C; Kp: 84 °C/8 Torr) erhalten (55% Ausbeute).
- [4] Zu 158 mg (1.00 mmol) **4** in 2.0 mL sauerstofffreiem Wasser gibt man 168 mg (1.30 mmol) **5** (Monohydrat), rührt 48 h bei 5 °C und erwärmt anschließend auf Raumtemperatur. Danach werden 300 mg (3.49 mmol) Enolether **2** oder **3** (gelöst in 3 mL 1,2-Dichlorethan) und unter kräftigem Rühren portionsweise 600 mg (3.85 mmol) Natriumdihydrogenphosphat · 2 H₂O zugefügt. Nach 2 h gibt man 500 mg Natriumhydrogencarbonat zu, verdünnt mit Wasser und extrahiert mit Chloroform. Nach Waschen, Trocknen und Eindampfen wird an Silicagel mit Ether/Petrolether (1:2) chromatographiert: **7c**: R_F = 0.10; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.70 (s, 3 H, CH₃), 0.97 (t, J = 7.5 Hz, 3 H, CH₃), 1.17 (s, 3 H, CH₃), 1.28–1.74 (m, 4 H, CH), 1.86 (m, 1 H, CH), 2.97 (m, 1 H, 4-H), 3.20–3.68 (m, 4 H, CH₂O), 3.58 (s, 3 H, OCH₃), 4.50 (t, J = 5 Hz, 1 H, O—CH—O), 4.90 (d, J = 8.5 Hz, 1 H, 2-H), 7.23 (s, 1 H, 6-H), 9.25 (s, 1 H, CHO). **7d**: R_F = 0.13; ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.70 (s, 3 H, CH₃), 0.94 (t, J = 7.0 Hz, 3 H, CH₃), 1.19 (s, 3 H, CH₃), 1.08–1.40 (m, 2 H, aliph.-H), 2.04 (mc, 3 H, aliph.-H), 2.64 (t, br, J = 7 Hz, 1 H, 4-H), 3.52 (mc, 4 H, CH₂O), 3.48 (s, 3 H, OCH₃), 4.60 (t, J = 5 Hz, 1 H, O—CH—O), 5.00 (t, J = 1 Hz, 1 H, 2-H), 7.18 (s, 1 H, 6-H), 9.36 (s, 1 H, CHO). Die Zuordnung von **7c** und **7d** erfolgte unter anderem durch Vergleich der ¹H-NMR-Spektren mit denen von Secologanin-Derivaten. L.-F. Tietze, S. Henke, *Angew. Chem.* 93 (1981) 1005; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 970; vgl. auch J. R. Purdy, R. G. Hamilton, L. Akhter, S. McLean, *Can. J. Chem.* 59 (1981) 210.
- [5] L.-F. Tietze, G. von Kiedrowski, K. Harms, W. Clegg, G. Sheldrick, *Angew. Chem.* 92 (1980) 130; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 134; L.-F. Tietze, G. von Kiedrowski, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 219; L.-F. Tietze, K.-H. Glüsenkamp, K. Harms, G. Remberg, G. M. Sheldrick, *ibid.* 23 (1982) 1147; L.-F. Tietze, G. von Kiedrowski, B. Berger, *Angew. Chem.* 94 (1982) 222; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 221; J. Bitter, J. Leitch, G. Partale, O. E. Polansky, W. Riemer, U. Ritter-Thomas, B. Schlammann, B. Stölker, *Chem. Ber.* 113 (1980) 1020; B. B. Snider, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 1133; B. B. Snider, D. M. Roush, T. A. Killinger, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 6023; R. R. Schmidt, M. Maier, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1789; C. Reichardt, K.-Y. Yun, *ibid.* 23 (1982) 3163.

Bestimmung der Struktur von Dimethyldioctadecylammoniumchlorid-Vesikeln in Lösung durch Röntgen-Kleinwinkelstreuung; reversibler Phasenübergang**

Von Hasko H. Paradies*

Phospholipid-Vesikeln haben als Modelle für biologische Membranen große Bedeutung. Von Tensid-Vesikeln,

[*] Prof. Dr. H. H. Paradies
Fachrichtung Biochemie der Pflanzen, Freie Universität
Königin-Luise-Straße 12-16a, D-1000 Berlin 33

[**] Ein Teil dieser Arbeit wurde am Department of Chemistry, Cornell University, Ithaca, NY 14853 (USA) durchgeführt.