

Bei kurzzeitigem Bestrahlen ( $\lambda = 254$  nm, Hg-Niederdrucklampe) verschwinden die UV-Absorptionen der Silaethene vollständig, die Banden des Fragments Hexafluoro-o-xylol bleiben dagegen unverändert. Gleichzeitig werden neue Spezies gebildet, die sich durch eine langwellig verschobene, breite und unstrukturierte UV-Bande (Intensität etwa 1/3 der Banden von **2a–2c**) auszeichnen (Tabelle I). Ähnlich deutlich sind die Veränderungen in den IR-Spektren. Im Falle von **2a** wird bei Belichtung die Bande für die Si—H-Valenzschwingung stark langwellig verschoben. Die Photoprodukte von **2b** und **2c** weisen überhaupt keine entsprechende Bande mehr auf (Tabelle I).

Tabelle I. IR- und UV-Absorptionsbanden der Silaethene **2a–2c** und der Methylsilandiyle **3a–3c** in Argon- und Stickstoff-Matrizes bei 10 K.

	Silaethene		Silandiyle	
	IR [cm <sup>-1</sup> ]	UV [nm]	IR [cm <sup>-1</sup> ]	UV [nm]
<b>2a</b>	Ar: 2239 (m), 2219 (m), 1350 (w), 985 (w), 927 (w), 817 (s), 741 (s) N <sub>2</sub> : 2235 (m), 2214 (m), 1350 (w), 985 (w), 927 (w), 817 (s), 747 (s)	258	<b>3a</b> Ar: 2004 (m), 1935 (w)  N <sub>2</sub> : 1986 (w), 1978 (w), 1971 (m)	480
<b>2b</b>	Ar: 2230 (w), 984 (m), 843 (s), 699 (w), 544 (m), 537 (w) N <sub>2</sub> : 2230 (w), 980 (m), 840 (s)	255	<b>3b</b> Ar: 1223 (m), 485 (m), 480 (w)  N <sub>2</sub> : 1220 (m)	407
<b>2c</b>	Ar: 2182 (m) [a], 1255 (w), 991 (m), 879 (m), 811 (m), 711 (w)	260 [2d]	<b>3c</b> Ar: 840 (m) N <sub>2</sub> : —	460 425

[a] In Übereinstimmung mit Angaben in [2d].

Einstrahlung bei der Wellenlänge der neu entstandenen UV-Absorptionen (Hg-Hochdrucklampe mit Kantenfiltern oder Monochromator) bewirkt die Rückbildung der Silaethene **2a–2c**. Deren erneute kurzwellige Belichtung (254 nm) führt wieder zu der oben beschriebenen Isomerisierung. Hin- und Rückreaktion können mehrmals wiederholt werden. Diese Reversibilität der Photoumwandlung von **2** und die spektroskopischen Daten sprechen dafür, daß es sich bei den Photoprodukten um die Methylsilandiyl **3a–3c** handelt. Die UV-Absorption von **3c** deckt sich mit der bereits berichteten<sup>[2d]</sup>. Die relativ niedrige Wellenzahl der Si—H-Valenzschwingung in **3a** spricht ebenfalls für die Methylsilandiyl-Struktur. So werden für SiH<sub>2</sub> Banden um 2030 cm<sup>-1</sup> beobachtet<sup>[7]</sup>. Auch nach Berechnungen ist die Si—H-Schwingungsfrequenz beim Methylsilandiyl um etwa 200 cm<sup>-1</sup> niedriger als beim Silaethen<sup>[8]</sup>.

Erstaunlich ist die starke Abhängigkeit der Lage der Bande für die Si—H-Valenzschwingung in **3a** von der Art der Matrix. Statt einer einzigen erwarteten Bande werden in einer Argonmatrix zwei Absorptionen unterschiedlicher Intensität bei 2004 und 1935 cm<sup>-1</sup> gefunden. In einer Stickstoffmatrix gibt **3a** sogar drei Banden zwischen 1970 und 1990 cm<sup>-1</sup>. Der Einfluß des Matrixmaterials spiegelt

sich auch in den UV-Spektren der Silandiyle wider: In der Stickstoffmatrix sind alle Absorptionsmaxima hypsochrom verschoben, bei **3a** sogar um 150 nm.

Obwohl die geschilderten Matrixeffekte noch Fragen offenlassen, kann man doch folgende Schlußfolgerung ziehen: Silaethene und die isomeren Methylsilandiyle sind getrennt existenzfähige Spezies, lassen sich aber über eine photochemisch induzierte 1,2-H-Wanderung leicht ineinander umwandeln.

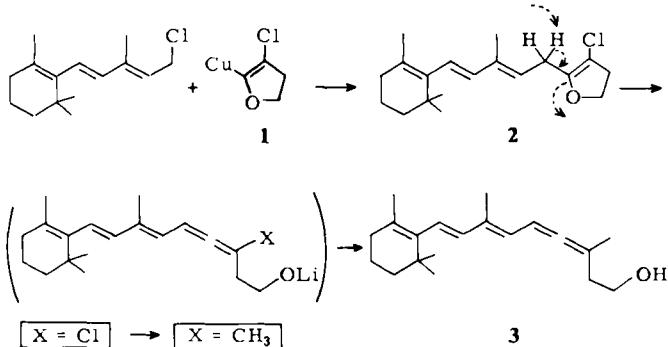
Eingegangen am 16. Juni 1982 [Z 68]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1785–1792

- [1] a) Y. Yoshioka, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 7366; b) J. D. Goddard, Y. Yoshioka, H. F. Schaefer III, *ibid.* **102** (1980) 7644.
- [2] a) R. T. Conlin, D. L. Wood, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1843; b) T. J. Barton, S. A. Burns, G. T. Burns, *Organometallics* **1** (1982) 210; c) vgl. [3], dort Fußnote [9]; d) T. J. Drahna, J. Michl, R. West, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5427; *ibid.* **103** (1981) 1845.
- [3] G. Maier, G. Mihm, H. P. Reisenauer, *Angew. Chem.* **93** (1981) 615; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 597.
- [7] D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **52** (1970) 2594.
- [8] H. Lischka, persönliche Mitteilung. Wir danken Prof. Lischka, Wien, für diese Information.

## „Iso-retinol“ und Retinal: Ein unorthodoxer, aber einfacher Weg in die Vitamin-A-Reihe\*\*

Von Renzo Ruzziconi und Manfred Schlosser\*

Zwei Äquivalente Methyllithium reagieren mit 5-Alkyl-4-chlor-2,3-dihydrofuranen unter Ringöffnung und Substitution des Chlors zu 3-Methyl-3,4-dienolen<sup>[1]</sup>. Ein Alkylhochogenid (oder Alkyltoluolsulfonat) läßt sich auf diese Weise durch ein ungesättigtes, verzweigtes C<sub>5</sub>-Stück mit einer endständigen OH-Gruppe verlängern. Ausgehend von „2-β-Ionylidien-ethylchlorid“ gelangt man so in einer Ein-topf-Reaktion über das Dihydrofuran **2** zum „Iso-retinol“ **3**<sup>[3]</sup> (55%). Schlüsselreagens ist 3-Chlor-4,5-dihydro-2-furylkupfer **1**, erhältlich aus der entsprechenden Lithium-Verbindung<sup>[1]</sup> mit Kupfer(I)-iodid.

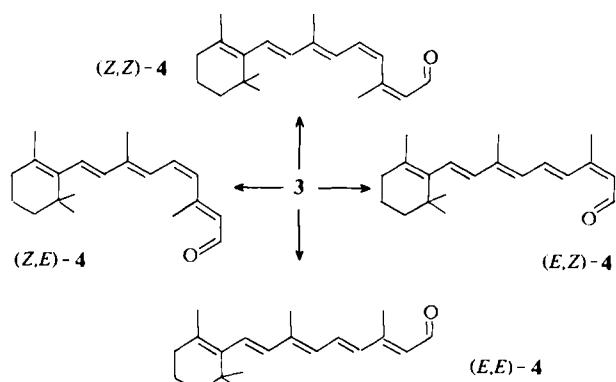


Die Oxidation von **3** mit Dimethylsulfoxid in Gegenwart von *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid führt unter augenblicklicher Doppelbindungsverschiebung zu den vier 11,13-stereoisomeren Retinalen (*Z,Z*)-, (*Z,E*)-, (*E,Z*)- und (*E,E*)-**4** (Aldehyd-Proton:  $\delta = 9.85, 9.91, 10.13$  bzw.  $10.01$ ; Verhältnis  $1:1:4:5$ ), die durch Flüssigkeitschromatographie getrennt werden können<sup>[7]</sup>. Bei Zugabe einer Spur Iod wächst der Anteil des *all-trans*-Retinals (*E,E*)-**4** auf Kosten

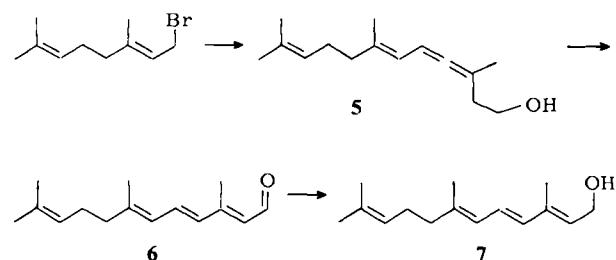
[\*] Prof. Dr. M. Schlosser, Dr. R. Ruzziconi  
Institut de Chimie Organique de l'Université  
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung (Gesuch Nr. 2.885-0.80) unterstützt.

des (*E,Z*)-Isomers. Die beiden anderen Isomere verschwinden; dafür tauchen in geringem Anteil (jeweils ca. 10%) zwei neue Isomere mit (*9Z,11E,13Z*)- und (*9Z,11E,13E*)-Konfiguration auf.



Die breite Anwendbarkeit der Methode ließ sich mit weiteren Naturstoff-Synthesen belegen. So etwa wurde aus Geranylchlorid 3,7,11-Trimethyl-3,4,6,10-dodecatetraen-1-ol 5 (41%) aufgebaut, das zum 4,5-Dehydrofarnesal 6 (59%) oxidiert und dieses mit  $\text{NaBH}_4$  zum 4,5-Dehydrofarnesol 7 (85%) reduziert wurde.



Die meisten Terpen-Synthesen beruhen auf der Verknüpfung von Isopren-Bausteinen. Nur selten wurden andere „Strickmuster“, etwa die Kondensation eines  $C_6$ -,  $C_{11}$ - oder  $C_{16}$ -Halogenids mit (*Z*)-Lithium-3-lithio-2-butenolat<sup>[11]</sup> in Erwägung gezogen. Das lineare  $C_4$ -Stück und die Methylgruppe getrennt anzufügen, bietet unter anderem den Vorteil, die Seitenkette innerhalb weiter Grenzen variieren zu können.

Eingegangen am 23. Juni 1982 [Z 71]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1853–1864

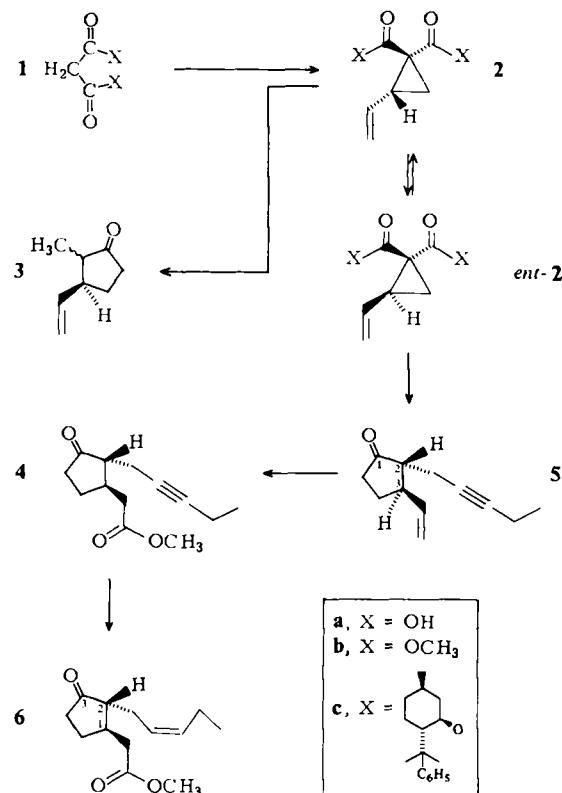
- [1] B. Schaub, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 556; M. Schlosser, B. Schaub, B. Spahić, G. Sleiter, *ibid.* 56 (1973) 2166.
- [3] Andere Synthesen: a) J. Sueiras, W. H. Okamura, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6255; b) K. Nakanishi et al., unveröffentlicht.
- [7] M. J. Pettei, F. G. Pilkiwicz, K. Nakanishi, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2083; S. Tanis, R. H. Brown, K. Nakanishi, *ibid.* 1978, 869.
- [11] M. Schlosser, E. Hammer, *Helv. Chim. Acta* 57 (1974) 2547.

## Asymmetrische Synthese von Methyljasmonat\*\*

Von **Gerhard Quinkert\***, Friedhelm Adam und  
Gerd Dürner

Das Cyclopropan-Derivat **2b** ist ein wertvoller Synthesebaustein: Es enthält nur ein Chiralitätszentrum und ist

enantiomerenrein bequem zugänglich<sup>[1]</sup>; es hat sich bei der Totalsynthese von 19-Nor-Steroiden unter Inversion der Konfiguration am Asymmetriezentrum zum Ring-D-Baustein **3** ringerweitern lassen<sup>[2]</sup>. *ent-2b* ist ein potentielles Edukt für Methyljasmonat **6**<sup>[3]</sup>, einer geschätzten Verbindung der Riechstoffindustrie. So wie **2b** aus **2c** und **2c** durch Asymmetrie-induzierende Umsetzung von (*E*)-1,4-Dihalogen-2-butens mit **1c** zugänglich ist<sup>[2]</sup>, könnte man analog *ent-2b* gewinnen: vorausgesetzt, es stünde statt **1c** dessen Enantiomer<sup>[6]</sup> zur Verfügung.



Schema 1. **1c** → **2c**:  $\text{BrCH}_2\text{CH}=\text{CHCH}_2\text{Br}, (\text{C}_8\text{H}_{17})_3(\text{CH}_3)\text{NCl}$ ,  $n\text{-C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , 14 h, Raumtemperatur, 66.5%. – **2c** → **ent-2c**: *p*-Cymol, 13 h, Rückfluß, 57%. – **ent-2c** → **ent-2b**:  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ,  $\text{KOH}$ , Hydrochinon, Rückfluß, 16 h;  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , Ether, 72%. – **ent-2b** → **5**:  $\text{H}_3\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CO}_2\text{CH}_3)_2$ ,  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{Na}/\text{CH}_3\text{OH}$ , 10 min, 60 °C; Entfernen des Solvens; 1 h, 130 °C;  $\text{CH}_2\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , 20 h, Raumtemperatur; 16 h Rückfluß; conc.  $\text{HCl}$ ;  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $2\text{H}_2\text{O}$ , 1 h, 0 °C; 4 h Raumtemperatur, 24%. – **5** → **4**: Tetrahydrofuran, 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan, 2 h, Raumtemperatur; 30 proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 3 N  $\text{NaOH}$ ; Ether, Jones-Reagens, 14 h Raumtemperatur;  $\text{CH}_2\text{N}_2$ , 65%. – **4** → **6**: Petrolether,  $\text{H}_2/\text{Lindlar-Katalysator}$ , Raumtemperatur, 89%; chiristische Daten aller chiralen Verbindungen von Schema 1 siehe Tabelle 2 des vollständigen Manuskripts.

Es gibt jedoch noch einen einfacheren Weg zu *ent-2b*: Trennung eines Gleichgewichtsgemisches der Diastereoisomere **2c** und *ent-2c* (2.5 : 1), das sich beim Erhitzen von **2c** in siedendem *p*-Cymol einstellt, sodann Hydrolyse von *ent-2c* und Veresterung des resultierenden *ent-2a* mit Diazomethan. Derart gewonnenes *ent-2b* ist über **5** und **4**<sup>[8]</sup> auf konventionelle Weise in enantiomerenreines **6** umgewandelt worden. Bisherige Synthesen von Methyljasmonat<sup>[9]</sup> ergaben jedesmal ein Gemisch zweier Racemate.

Eingegangen am 25. Juni 1982 [Z 72]  
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1777–1784

- [1] Bei der Synthese entsteht **2b** enantiomerenrein (siehe Abb. 3 in [2b]).
- [2] a) G. Quinkert, U. Schwartz, H. Stark, W.-D. Weber, H. Baier, F. Adam, G. Dürner, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1062; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1029; b) G. Quinkert, U. Schwartz, H. Stark, W.-D. Weber, F.