

a, X = H; b, X = Cl; c, X = CH₃

Bei kurzzeitigem Bestrahlen ($\lambda = 254$ nm, Hg-Niederdrucklampe) verschwinden die UV-Absorptionen der Silaethene vollständig, die Banden des Fragments Hexafluoroxylol 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 1). 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 1).

Tabelle 1. IR- und UV-Absorptionsbanden der Silaethene **2a–2c** und der Methylsilandiyle **3a–3c** in Argon- und Stickstoff-Matrizes bei 10 K.

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

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

Einstrahlung bei der Wellenlänge der neuentstandenen UV-Absorptionen (Hg-Hochdrucklampe mit Kantenfiltern oder Monochromator) bewirkt die Rückbildung der Silaethene **2a–2c**. Deren erneute kurzzeitige 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 Methylsilandiyle **3a–3c** handelt. Die UV-Absorption von **3c** deckt sich mit der bereits berichteten^[2d]. Die relativ niedrige Wellenzahl der Si—H-Valenzschwingung in **3a** spricht ebenfalls für die Methylsilandiyl-Struktur. So werden für SiH₂ Banden um 2030 cm⁻¹ beobachtet^[7]. Auch nach Berechnungen ist die Si—H-Schwingungsfrequenz beim Methylsilandiyl um etwa 200 cm⁻¹ niedriger als beim Silaethen^[8].

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⁻¹ gefunden. In einer Stickstoffmatrix gibt **3a** sogar drei Banden zwischen 1970 und 1990 cm⁻¹. 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.

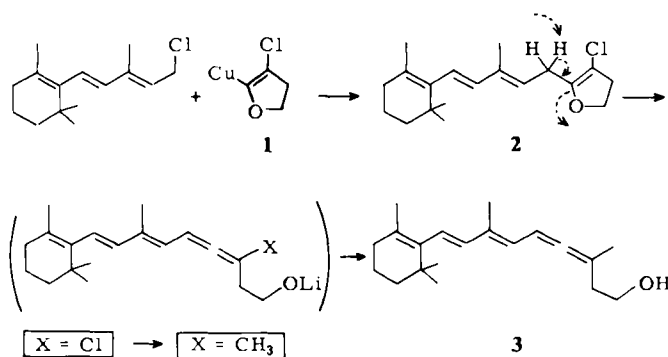
Eingegangen am 16. Juni 1982 [Z 68]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1785–1792

- [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. Drahnak, 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 Methylolithium reagieren mit 5-Alkyl-4-chlor-2,3-dihydrofuran unter Ringöffnung und Substitution des Chlors zu 3-Methyl-3,4-dienolen^[1]. Ein Alkylhalogenid (oder Alkyltoluolsulfonat) läßt sich auf diese Weise durch ein ungesättigtes, verzweigtes C₅-Stück mit einer endständigen OH-Gruppe verlängern. Ausgehend von „2-β-Ionyliden-ethylchlorid“ gelangt man so in einer Eintopf-Reaktion über das Dihydrofuran **2** zum „Iso-retinol“ **3**^[3] (55%). Schlüsselreagens ist 3-Chlor-4,5-dihydro-2-furylkupfer **1**, erhältlich aus der entsprechenden Lithium-Verbindung^[1] mit Kupfer(I)-iodid.

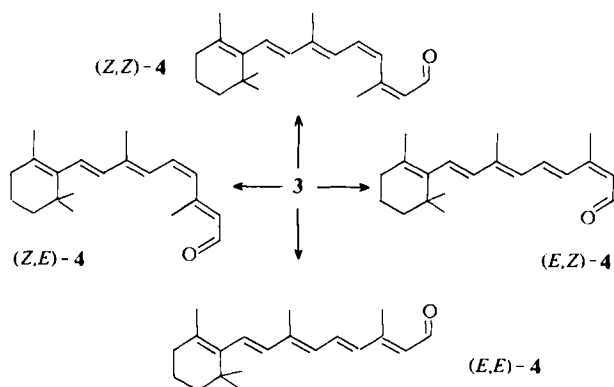


Die Oxidation von **3** mit Dimethylsulfoxid in Gegenwart von *N,N'*-Dicyclohexylcarbodiimid führt unter augenblicklicher Doppelbindungsverschiebung zu den vier 11,13-stereoisomeren Retinalen (*Z,Z*)-, (*Z,E*)-, (*E,Z*)- und (*E,E*)-**4** (Aldehyd-Proton: $\delta = 9.85, 9.91, 10.13$ bzw. 10.01; Verhältnis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

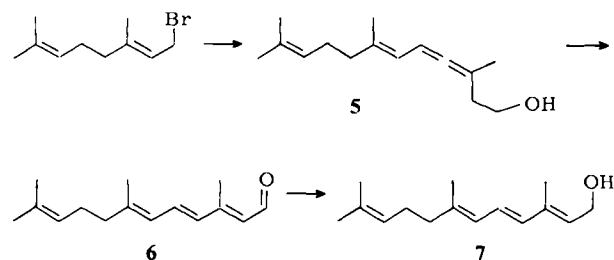
[*] Prof. Dr. M. Schlosser, Dr. R. Ruzziconi
Institut de Chimie Organique de l'Université
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[**] 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 (9*Z*,11*E*,13*Z*)- und (9*Z*,11*E*,13*E*)-Konfiguration auf.



Die breite Anwendbarkeit der Methode ließ sich mit weiteren Naturstoff-Synthesen belegen. So etwa wurde aus Geranyl bromid 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 NaBH₄ 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 C₆-, C₁₁- oder C₁₆-Halogenids mit (*Z*)-Lithium-3-lithio-2-butenolat^[11] in Erwägung gezogen. Das lineare C₄-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

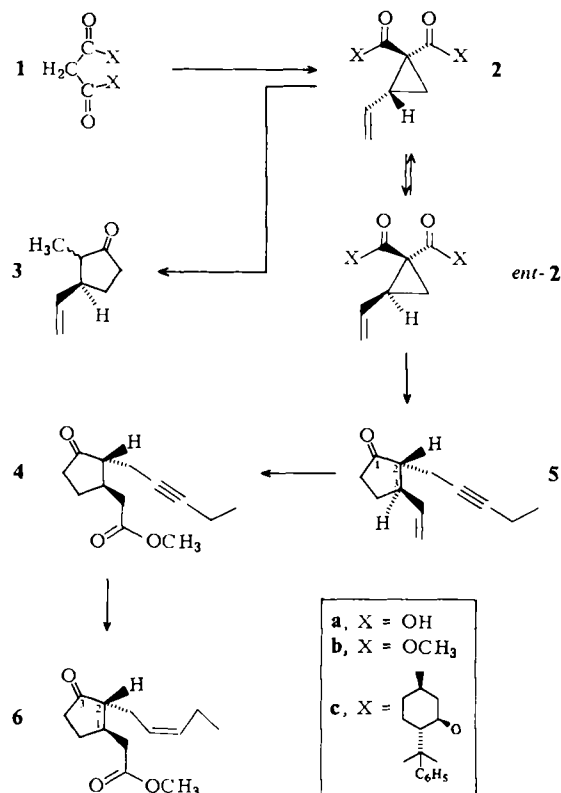
- [1] B. Schaub, M. Schlosser, *Helv. Chim. Acta* 58 (1975) 556; M. Schlosser, B. Schaub, B. Spahic, G. Sleiter, *ibid.* 56 (1973) 2166.
[3] Andere Synthesen: a) J. Sueiras, W. H. Okamura, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6255; b) K. Nakanishi et al., unveröffentlicht.
[7] M. J. Pettei, F. G. Pilkievicz, 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^[11]; es hat sich bei der Totalsynthese von 19-Nor-Steroiden unter Inversion der Konfiguration am Asymmetriezentrum zum Ring-D-Baustein **3** ringerweitern lassen^[2]. *ent*-**2b** ist ein potentielles Edukt für Methyljasmonat **6**^[3], einer geschätzten Verbindung der Riechstoffindustrie. So wie **2b** aus **2c** und **2c** durch Asymmetrie-induzierende Umsetzung von (*E*)-1,4-Dihalogen-2-buten mit **1c** zugänglich ist^[2], könnte man analog *ent*-**2b** gewinnen: vorausgesetzt, es stünde statt **1c** dessen Enantiomer^[6] zur Verfügung.



Schema 1. **1c** → **2c**: BrCH₂CH=CHCH₂Br, (C₈H₁₇)₃(CH₃)NCl, *n*-C₆H₁₄, NaOH, H₂O, 14 h, Raumtemperatur, 66.5%. – **2c** → *ent*-**2c**: *p*-Cymol, 13 h, Rückfluß, 57%. – *ent*-**2c** → *ent*-**2b**: C₂H₅OH, KOH, Hydrochinon, Rückfluß, 16 h; CH₂N₂, Ether, 72%. – *ent*-**2b** → **5**: H₂C=C=CH₂—CH(CO₂CH₃)₂, CH₃OH, Na/CH₃OH, 10 min, 60 °C; Entfernen des Solvens; 1 h, 130 °C; CH₃OH, NaOH, H₂O, 20 h, Raumtemperatur; 16 h Rückfluß; conc. HCl; NaH₂PO₄·2H₂O, 1 h, 0 °C; 4 h Raumtemperatur, 24%. – **5** → **4**: Tetrahydrofuran, 9-Borabicyclo[3.3.1]nonan, 2 h, Raumtemperatur; 30 proz. H₂O₂, 3*N* NaOH; Ether, Jones-Reagens, 14 h Raumtemperatur; CH₂N₂, 65%. – **4** → **6**: Petrolether, H₂/Lindlar-Katalysator, Raumtemperatur, 89%; chiroptische 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**^[8] auf konventionelle Weise in enantiomerenreines **6** umgewandelt worden. Bisherige Synthesen von Methyljasmonat^[9] 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

[*] Prof. Dr. G. Quinkert, F. Adam, Dr. G. Dürner
Institut für Organische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

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

[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.