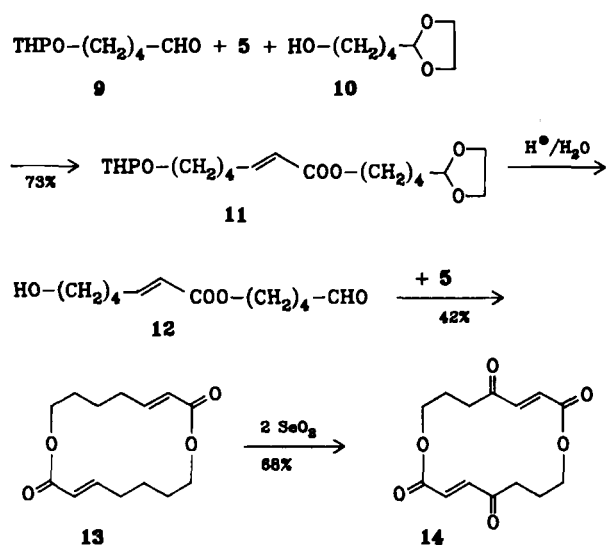


0.1 M Lösung in Xylol zur äquivalenten Menge 5 im gleichen siedenden Solvens zum Diol 13 cyclisiert (Verdünnungsbedingungen)<sup>[1]</sup>. Die anschließende Oxidation von



13 mit zwei Äquivalenten Selendioxid ergibt Norpyrenophorin 14<sup>[11]</sup> (11: Kp=125–128°C/0.05 Torr (Kugelrohr, Luftbadtemperatur); 13: Fp=55°C (Hexan), Kp=127°C/0.01 Torr; 14: Fp=131°C).

Eingegangen am 10. April,  
ergänzt am 15. Mai 1985 [Z 1261]

- [1] H. J. Bestmann, R. Schobert, *Angew. Chem.* 97 (1985) 783; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) Nr. 9.  
 [2] Weitere Synthesemethoden: H. J. Bestmann, F. Seng, H. Schulz, *Chem. Ber.* 96 (1963) 465; H. J. Bestmann, G. Graf, H. Hartung, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 706 (1967) 68.  
 [3] W. Oppolzer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 876.  
 [4] Oxidation eines  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Esters mit Selendioxid in der Steroidreihe zu einem Butenolid vgl. N. Danieli, Y. Mazour, F. Sondheimer, *Tetrahedron Lett.* 1966, 3189.  
 [5] C. Tamm, *Front. Biol.* 46 (1978) 15.  
 [6] B. Seuring, D. Seebach, *Liebigs Ann. Chem.* 1978, 2044.  
 [7] K. H. Michel, P. V. Demarco, R. Nagarajan, *J. Antibiot.* 30 (1977) 571.  
 [8] V. L. Singleton, N. Bohonos, A. J. Ullstrup, *Nature (London)* 181 (1958) 1072; E. Härrli, W. Loeffler, H. P. Sigg, H. Stähelin, C. Tamm, *Helv. Chim. Acta* 46 (1963) 1235.  
 [9] M. Asaoka, N. Yanagida, H. Takei, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4611.  
 [10] Weitere Synthese vgl. B. M. Trost, S. J. Brickner, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 568.  
 [11] Weitere Synthesen vgl. unter anderem R. S. Mali, M. Pohmakotr, B. Weidmann, D. Seebach, *Liebigs Ann. Chem.* 1981, 2272.

## $\beta$ -Eliminierung von Ethanol aus $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{CrCH}_2\text{CH}_2\text{OC}_2\text{H}_5]^{2+}$ in wäßriger Lösung; eine Pulsradiolyse-Untersuchung\*\*

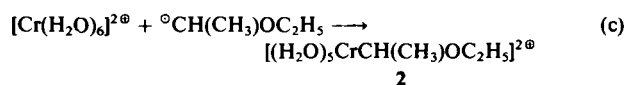
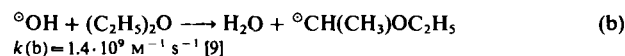
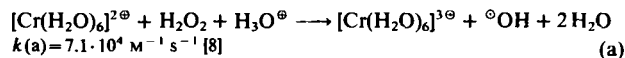
Von Haim Cohen und Dan Meyerstein\*

Professor Dietrich Schulte-Frohlinde  
zum 60. Geburtstag gewidmet

Pentaaqua( $\beta$ -hydroxyalkyl)chrom(III)-Komplexe zerfallen unter  $\beta$ -Eliminierung in das Hydroxid-Ion,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  und das entsprechende Alken<sup>[1–4]</sup>. Diese  $\beta$ -Hydroxyalkyl- sind bedeutend kurzlebiger als analoge Alkyl- oder  $\alpha$ -Hydroxyalkylchrom(III)-Komplexe<sup>[1,7]</sup>. Die säurekatalysierte  $\beta$ -Eliminierung führt relativ schnell<sup>[1–4]</sup> zu einem instabilen Alkenchrom(III)-Komplex<sup>[3,4]</sup>. Bei der Reaktion zwischen  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  und  $\alpha,\beta$ -Dihalogenalkanen entstehen ebenfalls Alkene; demnach zersetzen sich Pentaaqua( $\beta$ -halogenalkyl)chrom(III)-Komplexe unter  $\beta$ -Eliminierung von Halogenid<sup>[5]</sup>. Uns interessierte, ob auch Alkoxyalkylgruppen, die als kinetisch bedeutend stabiler angesehen werden, unter  $\beta$ -Eliminierung zerfallen. Wir fanden nun, daß der Komplex 1 bei Säurekatalyse in wäßriger Lösung tatsächlich  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , Ethylen und Ethanol bildet. Das Gegenion war stets  $\text{ClO}_4^-$ .

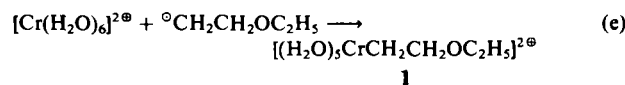
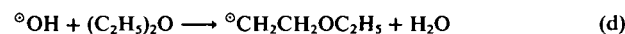


Die Erzeugung von 1 muß im Zusammenhang mit der Herstellung des Komplexes 2 betrachtet werden. Der übliche Weg zu 2<sup>[6,7]</sup> führt über die Reaktionen (a) bis (c).



$$k(\text{c}) = 3.4 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$$
 [1]

Bei diesem Syntheseweg wird die Beobachtung genutzt, daß das Hauptprodukt der Reaktion des Hydroxyl-Radikals mit Diethylether das  $\alpha$ -Radikal ist [Reaktion (b)]<sup>[6]</sup>. Nach dem Geschwindigkeitsverhältnis der Abstraktion von  $\text{H}_\alpha$  und  $\text{H}_\beta$  aus Diethylether durch  ${}^\circ\text{OH}$ <sup>[9]</sup> erwartet man jedoch, daß ca. 20%  $\beta$ -Radikale [Reaktion (d)] und somit ca. 20% 1 entstehen [Reaktion (e)].

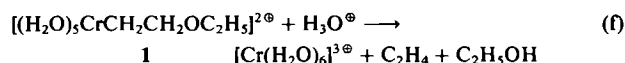


2 zerfällt jedoch genau nach erster Ordnung<sup>[6]</sup>; dies legt nahe, daß nur eine Spezies beteiligt ist und daß 1 sich bereits zersetzt hat, ehe die Messung der Zerfallskinetik von 2 beginnt. Da die Hydrolyse von  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{CrCH}_3]^{2+}$  nicht

\*] Prof. Dr. D. Meyerstein  
Chemistry Department, Ben-Gurion University of the Negev  
Beer-Sheva (Israel)  
Dr. H. Cohen  
Nuclear Research Centre Negev und  
Coal Research Center, Ben-Gurion University of the Negev  
Beer-Sheva (Israel)

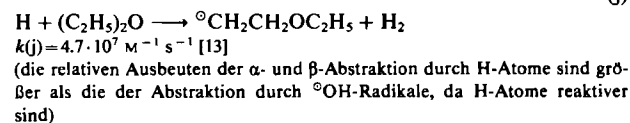
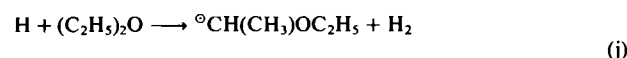
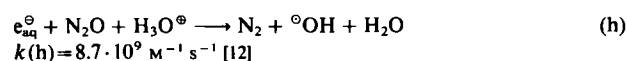
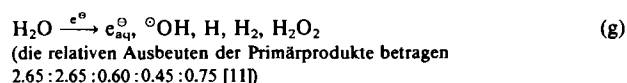
\*\*] Diese Arbeit wurde teilweise von der Israel-U.S. Binational Science Foundation (Jerusalem) unterstützt. Wir danken Prof. J. H. Espenson und Prof. H. Pines für nützliche Diskussionen und Herrn D. Carmi für technische Hilfe.

schnell ist, könnte ein plausibler Mechanismus für einen schnellen Zerfall von 1 die  $\beta$ -Eliminierungsreaktion (f) sein.



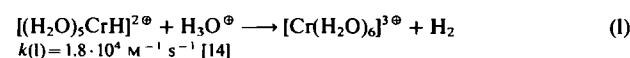
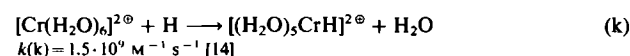
Um diesen Vorschlag zu prüfen, wurde der Komplex 2 auf zwei Wegen hergestellt. Erstens wurden wäßrige Lösungen, die 0.5 M an  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  und 0.05 M an  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  waren, bei pH=1 und bei pH=3.5 mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  versetzt, bis sie  $1.0 \cdot 10^{-2}$  M an  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  waren. Zweitens wurden wäßrige Lösungen (50 mL), die 0.5 M an  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  und  $5 \cdot 10^{-3}$  M an  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  waren, bei pH=1.0 mit He oder bei pH=3.5 mit  $\text{N}_2\text{O}$  gesättigt und mit einer  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -Quelle bestrahlt (4500 rad/min, Gesamtdosis 67 500 rad, d.h. es wurden ca.  $4 \cdot 10^{-4}$  mol Radikale erzeugt). Die Reaktionsmischungen wurden durch FT-IR-Spektroskopie (Nicolet MXs) und Gaschromatographie (T.C.D. Varian 1440) untersucht, und zwar innerhalb von 20 min nach Reaktionsbeginn, das heißt lange, bevor sich der Komplex 2 zersetzt. In allen Fällen wurde Ethylen nachgewiesen; die Ethylenausbeute betrug  $\geq 10\%$  des Anteils der insgesamt erzeugten Radikale. Da das Geschwindigkeitsverhältnis der Reaktionen (b) und (d) (Bildung von  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Radikalen) nicht genau bekannt ist, wurde nicht versucht, die Ethylenausbeute exakt zu bestimmen.

Die Ethylenbildung in diesen Systemen beweist, daß Reaktion (f) tatsächlich abläuft. Um die Geschwindigkeitskonstante von Reaktion (f) zu bestimmen, zogen wir die Pulsradiolysetechnik heran. Die Versuchsanordnung wurde bereits beschrieben<sup>[10]</sup>.  $\text{N}_2\text{O}$ -gesättigte Lösungen, die 0.5 bis 0.8 M an  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  und  $1 \cdot 10^{-4}$  bis  $4 \cdot 10^{-4}$  M an  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  waren, wurden im pH-Bereich von 1.0 bis 4.0 bestrahlt. Unter diesen Bedingungen fanden neben Reaktion (b) und (d) die folgenden Reaktionen statt:



Unter den experimentellen Bedingungen sind die Reaktionen (g) bis (j) sowie (b) und (d) innerhalb der Dauer eines Pulses (ca. 1  $\mu\text{s}$ ) beendet.

Anschließend finden die Reaktionen (c), (e), (a), (k), (l) und wahrscheinlich (f) statt.



Wir haben drei kinetische Prozesse beobachtet (Abb. 1). Der erste wird den Reaktionen (c) und (e) zugeschrieben,

die ähnliche Geschwindigkeitskonstanten haben dürften, sowie möglicherweise einem kleinen Beitrag von Reaktion (k), die beträchtlich schneller ist<sup>[14]</sup>. Der zweite Prozeß wird auf Reaktion (a) zurückgeführt, der sich die Reaktionen (b) bis (e) anschließen, denn bei diesem Prozeß nimmt die Absorption aufgrund der Alkylchrom-Komplexe etwas zu. Der Prozeß verläuft nach pseudo-erster Ordnung bezüglich  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , und seine Geschwindigkeitskonstante stimmt mit derjenigen von Reaktion (a) überein<sup>[8]</sup>.

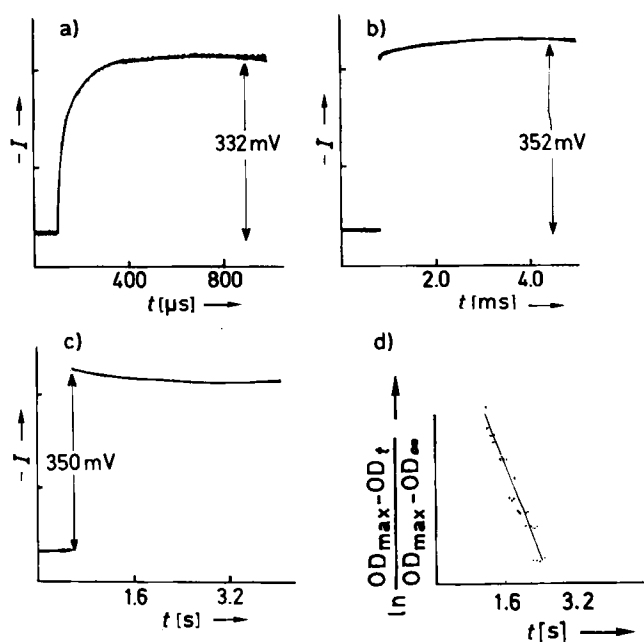


Abb. 1. Zeitliche Änderungen der 310nm-Absorption bei der Bestrahlung wäßriger Lösungen, die 0.5 M an  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  und 0.05 M an  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  sind, bei pH=3.5 nach  $\text{N}_2\text{O}$ -Sättigung. a) Bildung von 2 und 1; b) Bildung von Cr-C-Verbindungen durch Reaktion von  $\text{H}_2\text{O}_2$  mit  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  und  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ ; c) Zersetzung von 1; d) Konzentrationsabnahme von 1 nach erster Ordnung.  $-I_0 = 755 \text{ mV}$ .

Der dritte Prozeß kann entweder auf Reaktion (l) oder auf Reaktion (f) beruhen. Wir schreiben ihn aus folgenden Gründen Reaktion (f) zu:

Erstens verläuft der Prozeß nach pseudo-erster Ordnung bezüglich  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Die pH-Abhängigkeit der beobachteten Reaktionsgeschwindigkeit ist in Abbildung 2 wiedergegeben, aus der sich  $k(\text{f}) = (4.6 \pm 0.8) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  berechnen läßt. Diese Geschwindigkeitskonstante unterscheidet sich deutlich von  $k(\text{l})$ . Zweitens ist die prozentuale Absorptionsabnahme aufgrund dieses Prozesses bei pH=3 bis 4 fast unabhängig vom Konzentrationsverhältnis von  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  und  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ , während die relativen Ausbeuten der Reaktionen (j) und (k) linear davon abhängen.

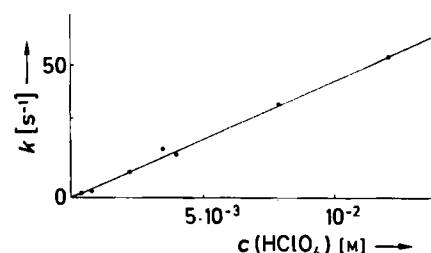


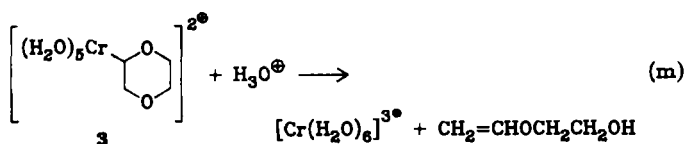
Abb. 2. pH-Abhängigkeit der Zerfallsgeschwindigkeit von 1, gemessen in wäßrigen Lösungen, die 0.5 M an  $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$  und  $1 \cdot 10^{-3}$  bis  $1 \cdot 10^{-2}$  M an  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$  sind, in  $\text{N}_2\text{O}$ -gesättigten Lösungen bei 310 nm. Die Ionenstärke wurde nicht berücksichtigt.

Drittens ist die prozentuale Absorptionsabnahme durch diesen Prozeß bei pH=2 bis 4 nahezu pH-unabhängig, während die relativen Ausbeuten der Reaktionen (b) und (h) linear vom pH-Wert abhängen.

Die starke Absorption, die nach dem dritten Prozeß verbleibt, wird durch den Komplex 2 verursacht.

Wir schließen somit, da der dritte Prozeß wie erwartet auf Konzentrationsänderungen anspricht und da Ethylen entsteht, daß es sich dabei tatsächlich um die  $\beta$ -Eliminierung von Alkohol nach Reaktion (f) handelt und daß  $k(f) = (4.6 \pm 0.8) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Dies ist die erste Geschwindigkeitskonstante, die für die Spaltung einer Etherbindung unter  $\beta$ -Eliminierung gemessen worden ist. Diese Geschwindigkeitskonstante ähnelt derjenigen für die Eliminierung der  $\beta$ -Hydroxygruppe aus  $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{CrCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]^{2+}$  und verwandten Verbindungen<sup>[3,4]</sup>, so daß auf einen ähnlichen Übergangszustand der beiden Prozesse geschlossen werden kann. Möglicherweise ist auch die schnelle Zersetzung des Komplexes 3 keine Hydrolyse<sup>[1]</sup>, sondern ebenfalls eine  $\beta$ -Eliminierung [Reaktion (m)].



$$k(\text{m}) = 0.48 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1} [1]$$

Eingegangen am 17. Dezember 1984,  
in veränderter Fassung am 10. Mai 1985 [Z 1113]

- [1] H. Cohen, D. Meyerstein, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2434.  
[2] D. A. Ryan, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* 21 (1982) 527.  
[3] H. Cohen, D. Meyerstein, A. J. Shusterman, M. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1876.  
[4] D. Meyerstein, teilweise vorgetragen auf der 23. Int. Conf. Coord. Chem., Boulder, CO, August 1984, und unveröffentlichte Resultate.  
[5] C. E. Castro, W. C. Kray, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 2768; W. C. Kray, Jr., C. E. Castro, *ibid.* 86 (1964) 4603; C. E. Castro, W. C. Kray, Jr., *ibid.* 88 (1966) 4447.  
[6] W. Schmidt, J. H. Swinehart, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 1117.  
[7] J. H. Espenson, *Adv. Inorg. Bioinorg. Mech.* 1 (1982).  
[8] A. Bakac, J. H. Espenson, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 779.  
[9] M. Anbar, D. Meyerstein, P. Neta, *J. Chem. Soc. B* 1966, 742.  
[10] Y. Sorek, H. Cohen, W. A. Mulac, K. H. Schmidt, D. Meyerstein, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 3040.  
[11] M. Matheson, L. M. Dorfman: *Pulse Radiolysis*, M.I.T. Press, Cambridge, MA 1969.  
[12] M. Anbar, M. Banbenek, A. B. Ross, *Natl. Stand. Ref. Data Ser. (U.S. Natl. Bur. Stand.) NSRDS-NBS 43* (1973).  
[13] M. Anbar, Farhataziz, A. B. Ross, *Natl. Stand. Ref. Data Ser. (U. S. Natl. Bur. Stand.) NSRDS-NBS 51* (1975).  
[14] H. Cohen, D. Meyerstein, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1977, 1056.

## Stereoselektive nucleophile Addition an ein bicyclisches Keton; Steuerung des Reaktionsverlaufs durch eine entfernte Tricarbonyl(dien)eisen-Gruppe\*\*

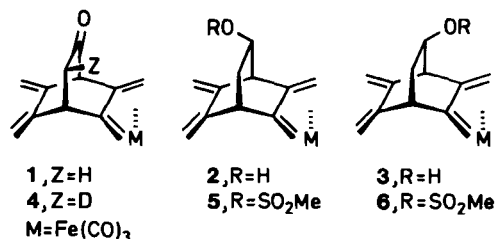
Von Jean-Christophe Zwick und Pierre Vogel\*

Nucleophile Additionen an chirale Carbonylverbindungen wurden intensiv im Hinblick auf die relative asymme-

[\*] Prof. Dr. P. Vogel, J.-C. Zwick  
Institut de chimie organique, Université de Lausanne  
rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, vom Fonds Herbetie (Lausanne) und von der Hoffmann-La Roche AG, Basel, unterstützt.

trische Induktion untersucht<sup>[1]</sup>. Für den Übergangszustand dieser Reaktion wurden zahlreiche Modelle, die sterische Faktoren<sup>[2]</sup> oder eine Wechselwirkung von  $\sigma$ -Orbitalen von  $\alpha$ -Substituenten mit dem  $\pi$ -Orbital der Ketogruppe berücksichtigen, vorgeschlagen<sup>[3]</sup>. Wir berichten über die Addition verschiedener Hydride an das Keton 1, bei der die Asymmetrie durch eine entfernte Tricarbonyl(dien)eisen-Gruppe induziert wurde<sup>[4]</sup>.



Die Reduktion von 1 mit einer Reihe von Hydriden ergibt die Alkohole 2 und 3, deren Verhältnis von Reagens, Lösungsmittel und Temperatur abhängt (Tabelle 1). Die

Tabelle 1. Stereoselektivitäten der Reduktion von 1 mit Hydriden.

Reagens	Solvens	Konz. [M] (Mol- verhältnis)	T [°C]	t [min]	2/3 [a] (Ausbeute [%])
NaBH <sub>4</sub>	THF [b]	0.1 (3.5)	20	1020	2:1 (90)
NaBH <sub>4</sub>	THF/iPrOH 1:5	0.08 (35)	20	3	4:1 (93)
NaBH <sub>4</sub>	THF/H <sub>2</sub> O 1:1	0.06 (15)	20	10	4:1 (90)
NaBH <sub>4</sub>	THF/iPrOH 1:1	0.055 (16)	-50	1800	5.2:1 (90)
Vitride [c]	THF/Toluol 1:1	0.01 (24)	-78	120	6.5:1 (95)
LiAlH <sub>4</sub>	THF	0.07 (12)	-78	30	11.5:1 (90)
LiBH <sub>4</sub>	THF/Toluol 1:1	0.03 (14)	-78	360	7.7:1 (90)
LiBHEt <sub>3</sub>	THF	0.09 (12)	-78	180	20.7:1 (90)
DIBAL	THF/Toluol 1:1	0.05 (13.5)	-78	90	1.5:1 (90)

[a] <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (360 MHz) bestimmt. [b] Tetrahydrofuran. [c] Natriumbis(2-methoxyethoxy)aluminiumhydrid.

Ketogruppe wird von H<sup>+</sup> bevorzugt von der *syn*-Seite, bezogen auf die Fe(CO)<sub>3</sub>-substituierte Dieneinheit, angegriffen; dabei entsteht 2, dessen Struktur <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch (360 MHz, Verschiebungsreagens) bestimmt wurde (Tabelle 2)<sup>[5]</sup>. Auch der basekatalysierte H/D-Austausch in 1 ist stereoselektiv, wobei 4 ca. 100mal schneller gebildet wird als die entsprechende dideuterierte Spezies<sup>[6]</sup>.

Tabelle 2. Physikalische Daten von 2 [a].

<p>Fp = 152°C</p> <p>UV (EtOH): <math>\lambda = 215</math> (sh, <math>\epsilon = 19400</math>), 282 (sh, 2200) nm</p> <p>IR (KBr): <math>\nu = 3460, 3010, 2970, 2940, 2900, 2870, 2050</math> (s), 2000 (s), 1970 (s), 1630 <math>\text{cm}^{-1}</math></p> <p><sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>) [Eu(thd)<sub>3</sub>] [b]: <math>\delta = 5.5</math> (s, 1 H [19.7]), 5.28 (s, 1 H [16.1]), 4.93 (s, 1 H [25]), 4.82 (s, 1 H [15.2]), 4.35 (m, <math>J = 9.0, 3.0, 2.5</math> Hz, H-C(2) [100]), 3.25 (d, <math>J = 3</math> Hz, H-C(1) [53.8]), 3.18 (t, <math>J = 3</math> Hz, H-C(4) [21.3]), 2.49 (m, <math>J = 13.0, 9.0, 3.0</math> Hz, H-C(3) <i>anti</i> bezüglich OH [36.2]), 1.8 (2d, <math>J = 2.5</math> Hz, 2 H [9.4] und [10.4]), 1.71 (m, <math>J = 13.0, 3.0, 2.5</math> Hz, H-C(3) <i>syn</i> bezüglich OH [68]), 0.25 und 0.20 (2d, <math>J = 2.5</math> Hz, 2 H [8.5] und [9.0])</p> <p>MS (70 eV): <math>m/z</math> 314 (1), 286 (23), 258 (60), 230 (100), 212 (8), 156 (18), 141 (11)</p>
--

[a] Korrekte Elementaranalyse. [b] thd = 2,2,6,6-Tetramethyl-3,5-heptandionat