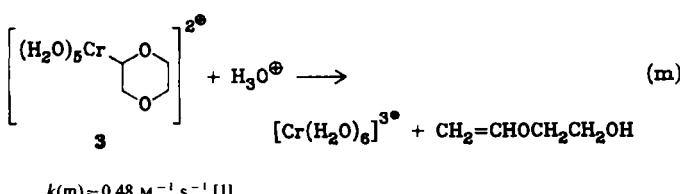


Drittens ist die prozentuale Absorptionsabnahme durch diesen Prozeß bei pH = 2 bis 4 nahezu pH-unabhängig, während die relativen Ausbeuten der Reaktionen (b) und (h) linear vom pH-Wert abhängen.

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 β -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 β -Eliminierung gemessen worden ist. Diese Geschwindigkeitskonstante ähnelt derjenigen für die Eliminierung der β -Hydroxygruppe aus $[(H_2O)_5CrCH_2C(CH_3)_2OH]^{2+}$ und verwandten Verbindungen^[3,4], so daß auf einen ähnlichen Übergangszustand der beiden Prozesse geschlossen werden kann. Möglicherweise ist auch die schnelle Zersetzung des Komplexes 3 keine Hydrolyse^[1], sondern ebenfalls eine β -Eliminierung [Reaktion (m)].



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

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, Farhatnaziz, 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*

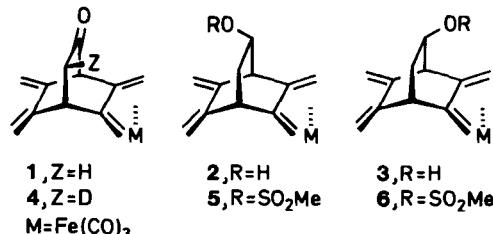
Nucleophile Additionen an chirale Carbonylverbindungen wurden intensiv im Hinblick auf die relative asymmetrische Induktion untersucht.

[*] Prof. Dr. P. Vogel, J.-C. Zwick

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

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

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



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 ₄	THF [b]	0.1 (3.5)	20	1020	2:1 (90)
NaBH ₄	THF/iPrOH 1:5	0.08 (35)	20	3	4:1 (93)
NaBH ₄	THF/H ₂ O 1:1	0.06 (15)	20	10	4:1 (90)
NaBH ₄	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 ₄	THF	0.07 (12)	-78	30	11.5:1 (90)
LiBH ₄	THF/Toluol 1:1	0.03 (14)	-78	360	7.7:1 (90)
LiBHEt ₃	THF	0.09 (12)	-78	180	20.7:1 (90)
DIBAH	THF/Toluol 1:1	0.05 (13.5)	-78	90	1.5:1 (90)

[a] $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (360 MHz) bestimmt. [b] Tetrahydrofuran. [c] Natriumbis(2-methoxyethoxy)aluminiumhydrid

Ketogruppe wird von H^\ominus bevorzugt von der *syn*-Seite, bezogen auf die $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -substituierte Dieneinheit, angegriffen; dabei entsteht **2**, dessen Struktur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch (360 MHz, Verschiebungsreagens) bestimmt wurde (Tabelle 2)^[5]. Auch der basekatalysierte H/D-Austausch in **1** ist stereoselektiv, wobei **4** ca. 100mal schneller gebildet wird als die entsprechende dideuterierte Spezies^[6].

Tabelle 2. Physikalische Daten von 2 [a].

Fp = 152°C

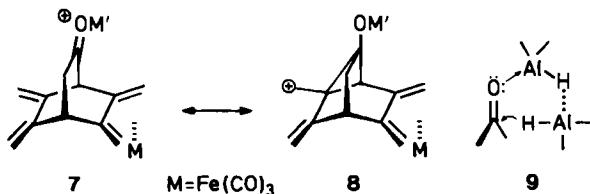
UV (EtOH): $\lambda = 215$ (sh, $\epsilon = 19\,400$), 282 (sh, 2200) nm

IR (KBr): $\nu = 3460, 3010, 2970, 2940, 2900, 2870, 2050$ (s), 2000 (s), 1970 (s), 1630 cm^{-1}

¹H-NMR (CDCl₃) [Eu(thd)₃] [b]: δ = 5.5 (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, *J* = 9.0, 3.0, 2.5 Hz, H-C(2) [100]), 3.25 (d, *J* = 3 Hz, H-C(1) [53.8]), 3.18 (t, *J* = 3 Hz, H-C(4) [21.3]), 2.49 (m, *J* = 13.0, 9.0, 3.0 Hz, H-C(3) *anti* bezüglich OH [36.2]), 1.8 (2d, *J* = 2.5 Hz, 2 H [9.4] und [10.4]), 1.71 (m, *J* = 13.0, 3.0, 2.5 Hz, H-C(3) *syn* bezüglich OH [68]), 0.25 und 0.20 (2d, *J* = 2.5 Hz, 2 H [8.5] und [9.0])

MS (70 eV): m/z 314 (1), 286 (23), 258 (60), 230 (100), 212 (8), 156 (18), 141 (11)

Nach ersten röntgenographischen Untersuchungen von 1^[7] ist der Angriff auf die Carbonylgruppe von beiden Seiten sterisch im gleichen Maß gehindert. Die Selektivität der Reaktionen 1 → 2 und 1 → 4 kann also nicht von sterischen Faktoren des Grundzustands herrühren. Wenn man annimmt, daß das bicyclische Gerüst von 1 in Lösung keine besondere Verzerrung zeigt^[6], dann bleiben zur Erklärung nur elektronische Faktoren. Die Fe(CO)₃-Gruppe in 1 könnte durch ihren „Feldeffekt“^[8] den *syn*-Angriff (1 → 2) begünstigen. Die Stereoselektivität sollte bei der Reaktion am höchsten sein, bei der das Dipolmoment des Übergangszustands am größten ist. Dies ist in Einklang mit der Beobachtung, daß die Reduktion von 1 mit LiAlH₄ und LiBH₃ (Übergangszustand mit hohem Dipolmoment, fast ionisch^[9]) stereoselektiver ist als die mit Diisobutylaluminiumhydrid (DIBAH) (Übergangszustand mit kleinerem Dipolmoment^[10]) (Tabelle 1).



Die Ladung im Übergangszustand könnte auch unter Einbeziehung der unkomplexierten Diengruppe in 1 delokalisiert sein (7 → 8). Je polarer der Übergangszustand, desto höher der Beitrag von 8 und desto stärker wird die Reaktion 1 → 2 bevorzugt. Auch dieses Modell erklärt unsere Befunde. Die geringe Stereoselektivität der Reaktion von 1 mit DIBAH kann auf die geringere Ladungstrennung im Übergangszustand zurückgeführt werden (siehe 9^[10])^[11]. Durch Vergleich der Solvolysegeschwindigkeiten der Methansulfonate 5 und 6 (S_N1-Reaktion) konnte abgeschätzt werden, welchen Beitrag unkomplexierte und komplexierte Dieneinheiten zur Ladungsdelokalisation in 7 leisten. 6 wird in (CF₃)₂CHOH/H₂O (2:1, 2,6-Lutidin als Puffer, 25°C) fast 2000mal so schnell hydrolysiert wie 5.

Gegenwärtig kann keine der beiden Hypothesen, die wir zur Erklärung der Stereoselektivität der Reduktion von 1 herangezogen haben, ausgeschlossen werden. Sicher ist jedoch, daß eine Tricarbonyl(dien)eisen-Gruppe die Stereoselektivität einer nucleophilen Addition an eine Carbonylgruppe beeinflußt, allerdings sind sterische Faktoren dabei ohne Bedeutung.

Eingegangen am 8. März,
in veränderter Fassung am 3. Mai 1985 [Z 1211]

CAS-Registry-Nummern:

1: 87224-67-7 / 2: 97134-71-9 / 3: 87134-56-3 / 5: 97102-74-4 / 6: 97134-72-0 / DIBAH: 1191-15-7 / NaBH₄: 16940-66-2 / LiAlH₄: 16853-85-3 / LiBH₃: 16949-15-8 / LiBH₃: 22560-16-3 / Vitrid: 22722-98-1.

- [1] H. S. Mosher, J. D. Morrison, *Science* 221 (1983) 1013; P. A. Bartlett, *Tetrahedron* 36 (1980) 2.
- [2] D. J. Cram, D. R. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* 85 (1963) 1245; J. W. Cornforth, R. H. Cornforth, K. K. Mathew, *J. Chem. Soc.* 1959, 112; G. J. Karabatsos, *J. Am. Chem. Soc.* 89 (1967) 1367; M. Chérest, H. Felkin, N. Prudent, *Tetrahedron Lett.* 1968, 2199; O. Arjona, R. Pérez-Ossorio, A. Pérez-Rubalcaba, M. L. Quiroga, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1981, 597.
- [3] K. Fukui: *Theory of Orientation and Stereoselection*, Springer, Heidelberg 1975; K. Fukui, H. Fujimoto, S. Inagaki, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 4054; M. N. Paddon-Row, N. G. Rondan, K. N. Houk, *ibid.* 104 (1982) 7162; E. M. Burgess, C. L. Liotta, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1703;

N. T. Anh, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.* 1 (1977) 61; siehe auch: H. B. Bürgi, J. M. Lehn, G. Wipff, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1956; J. Klein, *Tetrahedron* 30 (1974) 3349.

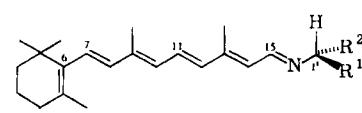
- [4] Zur Reduktion bicyclischer Ketone mit Fernwechselwirkungen siehe zum Beispiel H. C. Brown, J. Muzzio, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 2811; siehe auch J. Warkentin, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 1391; P. G. Gassman, J. G. Schaffhausen, P. W. Raynolds, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6408. Zu acyclischen Ketonen siehe: G. Soiladié, C. Greck, G. Demaillly, A. Solladié-Cavallo, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 5047; M. Tramontini, *Synthesis* 1982, 605.
- [5] Herstellung und Struktur von 1 und 3 siehe: R. Gabioud, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 1134; siehe auch: E. Tagliaferri, P. Campiche, R. Roulet, R. Gabioud, P. Vogel, G. Chapuis, *ibid.* 68 (1985) 126.
- [6] R. Gabioud, P. Vogel, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1983.
- [7] A. A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, R. Gabioud, P. Vogel, unveröffentlicht; siehe auch: A. A. Pinkerton, G. Chapuis, P. Vogel, U. Hänisch, P. Narbel, T. Boschi, R. Roulet, *Inorg. Chim. Acta* 35 (1979) 197.
- [8] C. Barras, L. G. Bell, R. Roulet, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2841, zit. Lit.
- [9] D. C. Wigfield, *Tetrahedron* 35 (1979) 449. Die leichte Ionisierbarkeit von LiBH₃ ist bekannt; siehe zum Beispiel: R. W. Holder, M. G. Matturo, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 2166; A. Chollet, P. Vogel, *Helv. Chim. Acta* 61 (1978) 732.
- [10] G. E. Heinsohn, E. C. Ashby, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 4232.
- [11] Die Wechselwirkung homokonjugierter Methylen-Gruppen mit dem Reaktionszentrum ist bei Diels-Alder-Reaktionen nachgewiesen worden, bei denen schwach polarisierte Übergangszustände angenommen werden (siehe zum Beispiel: J. Tamariz, P. Vogel, *Tetrahedron* 40 (1984) 4549), ferner auch bei S_N1-Solvolyse (siehe zum Beispiel: J.-M. Sonney, P. Vogel, U. Burger, *Helv. Chim. Acta* 63 (1980) 1016).

UV- und CD-spektroskopischer Nachweis der Selbstassoziation einer Schiff-Base von all-trans-Retinal*

Von Ute Wingen, Lothar Simon, Michael Klein und Volker Buß*

Während die strukturellen Auswirkungen von Wasserstoffbrücken in Feststoffen der direkten Untersuchung zugänglich sind, ist man bei Wasserstoffbrücken-gebundenen Assoziaten in Lösung meist nur auf Vermutungen angewiesen. Wir haben gefunden, daß bestimmte Schiff-Basen von all-trans-Retinal in aprotischen Lösungsmitteln assoziieren, wobei die Chromophore nach Ausweis der Spektren eine streng fixierte Lage zueinander einnehmen.

Der Circulardichroismus (CD) der Schiff-Base 1a ist in allen untersuchten Lösungsmitteln bis 113 K praktisch Null; offensichtlich vermag die chirale Gruppe am Stick-



1a: R¹ = CH(CH₃)₂, R² = CH₃
1b: R¹ = CH₂OH, R² = CH(CH₃)₂

stoff nicht genügend zwischen den bezüglich der C(6)–C(7)-Bindung entgegengesetzt verdrillten Konformationen zu diskriminieren. Dagegen zeigt 1b in einem Gemisch aus 2,2-Dimethylbutan und *n*-Pentan einen ausgeprägten temperaturabhängigen CD. In einer 2.45 · 10⁻⁴ M Lösung (Abb. 1, links) ist bereits bei Raumtemperatur ein Bandenpaar mit Extremwerten bei 345 und 390 nm erkennbar. Mit sinkender Temperatur wachsen die Amplitu-

[*] Prof. Dr. V. Buß, Dipl.-Chem. U. Wingen, Dipl.-Lab.-Chem. L. Simon, Dipl.-Chem. M. Klein
Fachgebiet Theoretische Chemie der Universität
Lotharstraße 63, D-4100 Duisburg

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