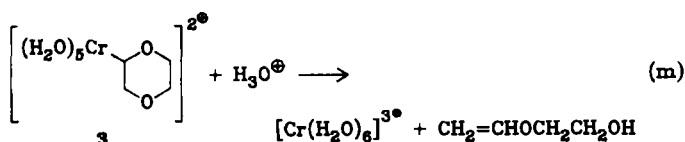


Drittens ist die prozentuale Absorptionsabnahme durch diesen Prozeß bei pH=2 bis 4 nahezu pH-unabhängig, während die relativen Ausbeuten der Reaktionen (b) und (h) linear vom pH-Wert abhängen.

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 $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{CrCH}_2\text{C}(\text{CH}_3)_2\text{OH}]^{2+}$ 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)].



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

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**

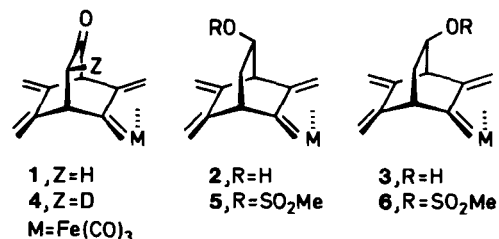
Von Jean-Christophe Zwick und Pierre Vogel*

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^[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)
DIBAL	THF/Toluol 1:1	0.05 (13.5)	-78	90	1.5:1 (90)

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

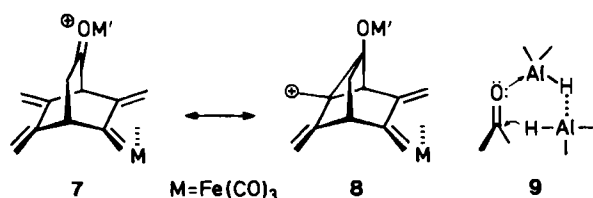
Ketogruppe wird von H⁺ bevorzugt von der *syn*-Seite, bezogen auf die Fe(CO)₃-substituierte Dieneinheit, angegriffen; dabei entsteht 2, dessen Struktur ¹H-NMR-spektroskopisch (360 MHz, Verschiebungsreagens) bestimmt wurde (Tabelle 2)^[5]. Auch der basekatalysierte H/D-Austausch in 1 ist stereoselektiv,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

Tabelle 2. Physikalische Daten von 2 [a].

<p>Fp = 152°C</p> <p>UV (EtOH): $\lambda = 215$ (sh, $\epsilon = 19400$), 282 (sh, 2200) nm</p> <p>IR (KBr): $\nu = 3460, 3010, 2970, 2940, 2900, 2870, 2050$ (s), 2000 (s), 1970 (s), 1630 cm^{-1}</p> <p>¹H-NMR (CDCl₃) [Eu(thd)₃] [b]: $\delta = 5.5$ (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) <i>anti</i> 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) <i>syn</i> bezüglich OH [68]), 0.25 und 0.20 (2d, $J = 2.5$ Hz, 2 H [8.5] und [9.0])</p> <p>MS (70 eV): m/z 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

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 LiBHEt₃ (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 Solvolysengeschwindigkeiten 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 / LiBH₄: 16949-15-8 / LiBHEt₃: 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;

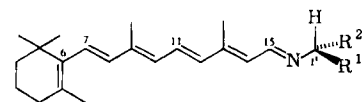
- N. T. Anh, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chim.* 1 (1977) 61; siehe auch: H. B. Bürgi, J. M. Lehn, G. Wipff, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 1956; J. Klein, *Tetrahedron* 30 (1974) 3349.
- [4] Zur Reduktion bicyclischer Ketone mit Fernwechselwirkungen siehe zum Beispiel H. C. Brown, J. Muzzio, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 2811; siehe auch J. Warkentin, *Can. J. Chem.* 48 (1970) 1391; P. G. Gassman, J. G. Schaffhausen, P. W. Reynolds, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 6408. Zu acyclischen Ketonen siehe: G. Solladié, C. Greck, G. Demailly, 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. Hännisch, 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 LiBHEt₃ ist bekannt; siehe zum Beispiel: R. W. Holder, M. G. Maturro, *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-Solvolysen (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 Circular dichroismus (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 (C(7)) genügend zwischen den bezüglich der C(6)–C(7)-Bindung entgegengesetzt verdrehten 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.