

cm⁻¹ zeigen. Zur Synthese der photochromen Bis(dihydroindolizine) **10** wurden die elektrophilen Bis(cyclopropene) **8** mit sechsgliedrigen N-Heterocyclen im Molverhältnis 1:2 umgesetzt (Raumtemperatur, Ether). In allen Fällen traten die tief farbigen Betaine **9** (oder **9'**) als Zwischenprodukte auf, die thermisch zu den gelben Bis(dihydroindolizinen) **10** cyclisierten. Die Addukte **10** wurden säulenchromatographisch gereinigt und aus Ether umkristallisiert. Die Zuordnung der Strukturen von **10** gelang anhand von ¹H-NMR-, IR- und UV-Daten.

In den ¹H-NMR-Spektren von **10a, b** zeigte eine sechsfache Aufspaltung der charakteristischen Methylestersignale sowie eine komplizierte Aufspaltung der Dihydropyridin- bzw. Dihydropyridazin-Protonen, daß es sich offenbar um untrennbare Isomerengemische handelt. Aus dem Reaktionsgemisch der Umsetzung von **8c** mit Pyridazin konnten **10c** und **10c'** isoliert werden (Dihydropyridazin-ringe entweder *syn* oder *anti* zum planaren *trans*-Fluorencengerüst). Die Isomere **10c** und **10c'** lassen sich laut ¹H-NMR-Spektrum durch photochemische 1,5-elektrocyclische Ringöffnung und anschließende thermische Cyclisierung ineinander überführen.

Die Maxima von **10a-c** im UV/VIS-Bereich liegen zwischen 378 und 396 nm (Tabelle 3) und unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der analogen monofunktionellen Systeme **12**^[2a, b] (Tabelle 3). Die Extinktionskoeffizienten der Bisaddukte **10a-c** sind 1.5- bis 1.7mal größer als die der Monomere **12**. Die Verbindungen **10a-c** konnten in Lösung durch Bestrahlung mit polychromatischem Licht in die Farbformen **9a-c** übergeführt werden. Ein Vergleich der Bis(betaine) **9** mit den analogen Monobetainen **11** zeigt ebenfalls gute Übereinstimmung der Maxima. Von **9a** und **11a** wurden über den Konversionsgrad die ϵ -Werte bestimmt^[7] (Tabelle 3). Da das Bisaddukt **9a** einen 1.4mal höheren ϵ -Wert für die längstwellige Absorption als das Monomer **11a** hat, ist es wahrscheinlich, daß beide Ringe der Bisaddukte geöffnet werden können. Diese pho-

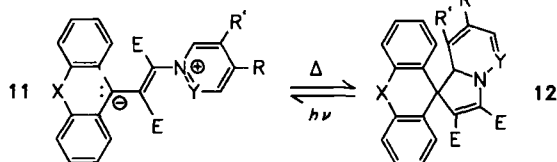


Tabelle 3. Einige Daten der Produkte **9** und **10** (**10'**) sowie zum Vergleich einige Daten von **11** und **12**.

9, 10	R, R'	X	Y	Ausb. [%]	Fp [°C]	λ_{\max} [nm] ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) [a]	$10^4 \lambda$ [s ⁻¹]
						9	10
a	Benzo	H, H	CH	13	210	577 (13) [b]	396 (14)
b	Benzo	H, H	N	4	180	481	378 (16)
c [c]	H, H	—	N	56	240	526	387 (15)
11, 12	R, R'	X	Y	Ausb. [%]		λ_{\max} [nm] ($\epsilon \cdot 10^{-3}$) [a]	$10^4 \lambda$ [s ⁻¹]
						11	12
a	Benzo	H, H	CH	52		574 (9) [b]	383 (9.0)
b	Benzo	H, H	N	39		478	378 (9.4)
c	H, H	—	N	74		525	388 (9.0)

[a] Bei 25°C in CH₂Cl₂. [b] Nach der Fischer-Methode bestimmt [7]. [c] Nur **10c** und **10c'** waren getrennt isolierbar.

tochemische Ringöffnung **10** → **9'** → **9** sollte in zwei Einphotonenschritten verlaufen (vgl. auch ^[8]). Die Geschwindigkeitskonstante der Cyclisierung der Betaine **9** → **10** deutete in allen Fällen auf eine Reaktion 1. Ordnung hin; erwartet worden war eine komplizierte Kinetik. Die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion **9** → **10** waren gegenüber denen der monofunktionellen Systeme erhöht. Die Spirokammer in **9c** bewirkte eine drastische Vergrößerung der Geschwindigkeitskonstante gegenüber der beweglichen unverbrückten Spezies **9a** und **9b**. Die ΔH^\ddagger -Werte für die Cyclisierung von **9** lagen zwischen 14 und 19 kcal/mol, die ΔS^\ddagger -Werte zwischen -25 und -6 cal mol⁻¹ K⁻¹. Die ΔG^\ddagger_{298} -Werte betrugen somit für alle Verbindungen **9** ca. 20 kcal/mol. Die neuartigen Bis(dihydroindolizine) **10** weisen also photochrome Eigenschaften auf, die auf einer 1,5-Elektrocycloreversion zu den Betainen **9** beruhen.

Eingegangen am 10. Januar,
veränderte Fassung am 14. März 1986 [Z 1617/1618]

- [1] a) N. Y. C. Chu, *Proc. Xth Symp. Photochem.*, Interlaken 1984; b) R. C. Bertelson in H. G. Brown (Hrsg.): *Photochromism*, Wiley-Interscience, New York 1971; c) R. Dessauer, J. P. Paris, *Adv. Photochem.* 1 (1963) 275; d) H. Sixl, *Umschau* 83 (1983) 474.
- [2] a) G. Hauck, H. Dürr, *Angew. Chem.* 91 (1979) 1010; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 945; b) H. Groß, H. Dürr, *Angew. Chem.* 94 (1982) 204; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 216; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 559.
- [3] a) C. R. Hardy, *Adv. Heterocycl. Chem.* 36 (1984) 343; b) R. Huisgen, *Angew. Chem.* 92 (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 947; Heteroatome in 2,3-Position des Hetero-pentadien-Anions.
- [4] a) A. Meuwisen, R. Gössl, *Chem. Ber.* 92 (1959) 2521; b) Y. Tamura, J. Minamikawa, M. Ikeda, *Synthesis* 1977, 1; c) Y. Tamura, J. Minamikawa, Y. Miki, S. Matsugashita, M. Ikeda, *Tetrahedron Lett.* 1972, 4133; d) T. L. Gilchrist, C. W. Rees, *J. Chem. Soc. C* 1968, 779.
- [5] **4a**: ¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.51 (s, 3 H, CH₃), 4.62 (m, 1 H, H-4), 5.21 (m, 1 H, H-6), 5.56 (m, 1 H, H-3a), 5.79 (m, 1 H, H-5), 7.03 (m, 1 H, H-7), 7.22 (m, 1 H, arom.), 7.3-7.45 (m, 4 H, arom.), 7.50 (m, 1 H, arom.), 7.76 (m, 2 H, arom.).
- [6] a) R. W. Murray, A. M. Trozzolo, *J. Org. Chem.* 26 (1961) 3109; b) J. van Alphen, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 62 (1943) 483; c) L. Schrader, *Chem. Ber.* 104 (1971) 941.
- [7] E. Fischer, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 3704.
- [8] P. Spang, H. Dürr, *Angew. Chem.* 96 (1984) 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 241.

Sekundärer kinetischer Isotopeneffekt von Deuterium auf enantioselektive Hydroborierungen mit (+)-Diisopinocampheylboran**

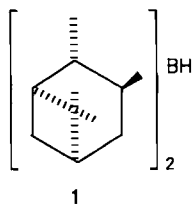
Von Brian E. Mann, Peter W. Cutts, James McKenna*,
Jean M. McKenna und Catriona M. Spencer

Hohe Regio- und/oder Stereoselektivität organisch-chemischer Reaktionen beruhen oft auf unterschiedlich starken Wechselwirkungen zwischen nicht direkt gebundenen Gruppen in den konkurrierenden Übergangszuständen, in denen die Anordnung reagierender Bindungen durch stereoelektronische Faktoren bestimmt ist. Wenn an einer solchen Wechselwirkung H-Atome beteiligt sind, sollte ihr Ersatz durch D-Atome bei hochselektiven Reaktionen zu einem großen inversen sekundären kinetischen Isotopeneffekt führen. Auf diese Weise läßt sich erkennen, welche Molekülteile einander sehr nahe kommen. Mit dieser Me-

[*] Dr. J. McKenna, Dr. B. E. Mann, Dr. P. W. Cutts, Dr. J. M. McKenna, Dr. C. M. Spencer
Chemistry Department, The University
GB-Sheffield S3 7HF (England)

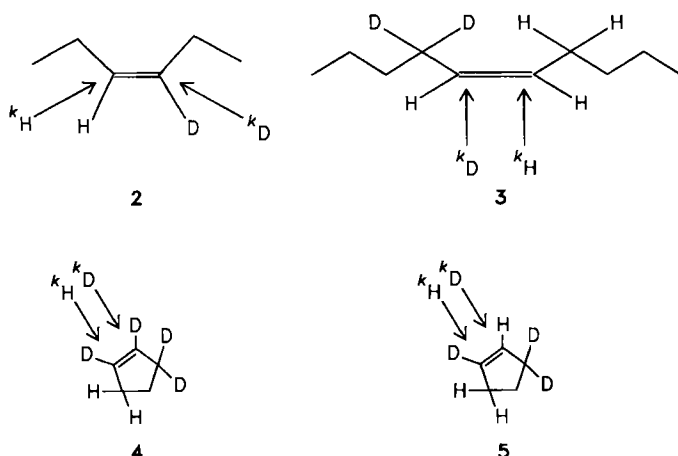
[**] Diese Arbeit wurde vom Science and Engineering Research Council gefördert.

thode konnten wir nun wichtige Charakteristika des Übergangszustands der enantioselektiven Hydroborierung von Alkenen mit (+)-Diisopinocampheylboran **1** (aus (–)- α -Pinen) ermitteln.

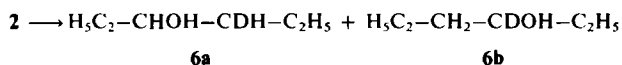


Mehrere Modelle wurden für diese Reaktion vorgeschlagen^[1], bei der bemerkenswerterweise schon mit einfachen, acyclischen (Z)-Alkenen (nicht mit endständiger Doppelbindung) hohe Enantioselektivität beobachtet wird^[2]. In allen Modellen werden starke sterische Wechselwirkungen zwischen Alkylgruppen oder anderen Gruppen im Alken und im Hydroborierungsmittel als Gründe für unterschiedliche freie Energien der diastereomeren Übergangszustände angenommen.

Wir berichten nun über neue und aussagekräftige experimentelle Ergebnisse, mit denen jedes befriedigende Modell übereinstimmen muß.



Die deuterierten (Z)-Alkene **2–5** wurden synthetisiert, bei -10°C in Diglyme mit **1** hydroboriert und anschließend mit wäßrigem Na_2O_2 bei $25\text{--}40^{\circ}\text{C}$ oxidiert. Die Reaktionslösungen werden in Gegenwart des Verschiebungsreagens $\text{Eu}(\text{fod})_3$ ^[3] ^1H -NMR-spektroskopisch untersucht, um das jeweilige Verhältnis der isomeren sekundären Alkohole zu ermitteln. (Beispiel: Aus **2** entstehen **6a** und **6b**.) Die Enantiomerenreinheit der Isomere wurde nicht bestimmt. Die Produktverhältnisse werden dem Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k_D/k_H gleichgesetzt, wobei k_D und k_H die Gesamtgeschwindigkeitskonstanten für die Anlagerung des B-Atoms von **1** an das jeweils mit einem Pfeil gekennzeichnete Alken-C-Atom sind. Der kinetische Isotopeneffekt k_D/k_H (mit Standardabweichung) beträgt für **2** 1.00 ± 0.17 , für **3** 2.86 ± 0.24 , für **4** 1.45 ± 0.16 und für **5** 1.41 ± 0.35 .



Da für einfache (Z)-Alkene aus anderen Untersuchungen die Hydroborierung mit **1** als hoehenantioselektiv ($\geq 98\%$) bekannt ist^[1,2], kann zur Interpretation unserer Er-

gebnisse für **2** und **3** sowie **4** und **5** durch Extrapolation von dem Übergangszustand ausgegangen werden, der zum voraussichtlich bevorzugten^[4] Enantiomer führt. Die beiden wichtigsten Schlüsse sind: 1. Während der Reaktion werden die Vinyl-H-Atome nicht nennenswert sterisch belastet, wie aus dem Fehlen eines sekundären kinetischen Isotopeneffekts bei **2** und einander ähnlichen Werten für diesen Effekt bei **4** und **5** folgt. 2. Allyl-H-Atome werden während der Reaktion sterisch stark belastet, wie der ungewöhnlich große inverse kinetische Isotopeneffekt für **3** zeigt. Die Werte für **4** und **5** sind kleiner (aber noch signifikant), vermutlich weil die Allyl- CH_2 (oder CD_2)-Gruppen durch die Einbindung in einen Cyclopentenring aus dem Bereich der Reaktion weggebogen sind.

Die Untersuchung der enantioselektiven Hydroborierung einiger deuterierter Alkene mit endständiger Doppelbindung hatte ergeben^[5], daß bei der Reaktion von **1** mit (E)- und (Z)-1-Deuterio-1-hexen und anschließender Oxidation die isomeren 1-Deuterio-1-hexanole in 86 bzw. 42% Enantiomerenreinheit gebildet wurden. Die Enantiomerenverhältnisse wurden sowohl biochemisch als auch durch asymmetrische Synthese mit (Ethylphenyl)essigsäureanhydrid bestimmt. Wir haben diese Versuche wiederholt, jedoch die Enantiomerenreinheit NMR-spektroskopisch in Gegenwart des chiralen Verschiebungsreagens $\text{Eu}(\text{hfbc})_3$ ^[3] bestimmt. Wir fanden 65 bzw. 46%. Dieser Unterschied beruht sicherlich auf einer Kombination mehrerer kinetischer Isotopeneffekte, doch können hier keine Absolutwerte berechnet werden, die Aussagen über die Enantioselektivität der Hydroborierung erlauben.

Eingegangen am 5. Februar,
veränderte Fassung am 24. März 1986 [Z 1659]

- [1] Übersichten: H. C. Brown, P. K. Jadhav, A. K. Mandal, *Tetrahedron* **37** (1981) 3547; K. N. Houk, N. G. Rondau, Y.-D. Wu, J. T. Metz, M. N. Paddon-Row, *ibid.* **40** (1984) 2257.
- [2] H. C. Brown, N. R. Ayyangar, G. Zweifel, *J. Am. Chem. Soc.* **86** (1964) 397.
- [3] $\text{Eu}(\text{fod})_3$: Tris(6,6,7,7,8,8,8-heptafluor-2,2-dimethyl-3,5-octandionato)europium(III); $\text{Eu}(\text{hfbc})_3$: Tris[3-(heptafluorbutyryl)-(+)-camphorato]europium(III); zu chiralen Lanthanoid-Verschiebungsreagentien siehe G. R. Sullivan, *Top. Stereochem.* **10** (1978) 287.
- [4] Für die enantioselektive Addition des chiralen Borans **1** an jedes der Alkene wird ein stereochemischer Verlauf wie für die Addition von **1** an einfache, acyclische Alkene angenommen [1, 2], der nach Oxidation zu (S)-Alkoholen sehr hoher optischer Reinheit führt.
- [5] H. Weber, P. Loew, D. Arigoni, *Chimia* **19** (1965) 595; D. Arigoni, persönliche Mitteilung.

Übergangsmetallcluster als Katalysatoren unkonventioneller Reaktionen: Reduktive C-N-Kupplung von Alkylisocyanaten**

Von Georg Süß-Fink* und Gerhard Herrmann

Trotz der großen Erwartungen, die in das katalytische Potential von Übergangsmetallclustern gesetzt werden^[1], ist der Einsatz solcher Verbindungen bisher fast ausschließlich auf konventionelle katalytische Reaktionen beschränkt^[2]. Eine ungewöhnliche Anwendung hatten wir erstmals in der durch das Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}]^-$

[*] Priv.-Doz. Dr. G. Süß-Fink [*], Dipl.-Chem. G. Herrmann
Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität
Universitätsstraße 30, D-8580 Bayreuth

[*] Neue Adresse:
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
Templergraben 55, D-5100 Aachen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Johnson Matthey Chemicals Limited gefördert.