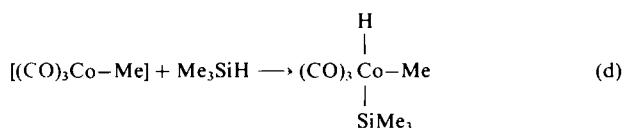
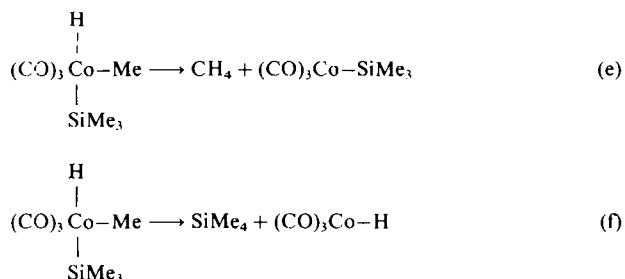


wart von  $R_3SiH$  folgt auf Schritt (7) vermutlich eine Reaktion von  $[(CO)_3Co-H]$  mit  $R_3SiH$ , wobei  $[(CO)_3Co-SiR_3]$  regeneriert wird und  $H_2$  entsteht. Um auch die Schritte (4) und (5) von Schema 2 plausibel zu machen, wandten wir uns  $[(CO)_4Co-Me]$  als Modellverbindung für den Alkylkomplex  $[(CO)_4Co-CH_2CH_2SiR_3]$  zu. Wegen der Labilität von Alkylcobalt-Komplexen gelang es nicht, die Reaktionen spektroskopisch zu verfolgen. Wir setzten deshalb  $[(CO)_4Co-Me]$  mit  $Me_3SiH$  um und analysierten die Produkte  $^1H$ -NMR-spektroskopisch<sup>[15]</sup>. Wahrscheinlich spaltet  $[(CO)_4Co-Me]$  thermisch CO ab und bildet  $[(CO)_3Co-Me]$ . Diese Zwischenstufe entspricht den Komplexen  $[(CO)_3Co-CH_2CH_2SiR_3]$  in Schema 2 und  $[(CO)_3Co-C_2H_5]$  in Schema 1. In beiden Fällen folgt, ebenso wie im Fall unseres Modellkomplexes, als nächster Schritt die oxidative Addition des Silans [Reaktion (d)].



Im Schema 2 schließt sich die Eliminierung von Alkyl- und Hydrido-Ligand an, die hier zu  $CH_4$  und  $[(CO)_3Co-SiMe_3]$  führen müßte [Reaktion (e)]. Im Gegensatz dazu würde man aufgrund von Schema 1 die Eliminierung von Silyl- und Alkyl-Ligand erwarten, die  $SiMe_4$  und  $[(CO)_3Co-H]$  geben sollte [Reaktion (f)].



$^1H$ -NMR-spektroskopisch beobachten wir  $CH_4$  ( $\delta=0.18$ ), nicht  $SiMe_4$ , und FTIR-spektroskopisch  $[(CO)_3Co-SiMe_3]$ . Daß auch etwas  $SiMe_4$  entsteht, ist nicht völlig auszuschließen, doch ist die Bildung von  $CH_4$  sicherlich die vorherrschende Reaktion.

Wir haben also alle in Schema 2 postulierten Teilreaktionen experimentell belegen können. Die Bildung von  $CH_4$  statt  $SiMe_4$  bei der Umsetzung von  $[(CO)_4Co-Me]$  mit  $Me_3SiH$  ist auf keinen Fall mit dem Chalk-Harrod-Mechanismus (Schema 1) zu vereinbaren. Wir schlagen deshalb den in Schema 2 präsentierten Mechanismus für die katalytische Hydrosilylierung vor, zumindest wenn Carbonylcobalt-Komplexe als Katalysatoren verwendet werden. Schlüsselschritt dieses Mechanismus ist die Insertion eines Olefins in eine Co-Si-Bindung.

Eingegangen am 23. September 1987 [Z 2439]

- [1] J. F. Harrod, A. J. Chalk in I. Wender, P. Pino (Hrsg.): *Organic Syntheses via Metal Carbonyls*, Vol. 2, Wiley, New York 1977, S. 673.
- [2] J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 407.
- [3] a) A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* 87 (1965) 16; b) J. F. Harrod, A. J. Chalk, *ibid.* 87 (1965) 1133.
- [4] a) G. W. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York 1980, S. 29; b) N. M. Doherty, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 2670; c) D. C. Roe, *ibid.* 105 (1983) 7770.
- [5] a) A. J. Blakeney, J. A. Gladysz, *Inorg. Chim. Acta* 53 (1980) L25; b) K. C. Brinkman, A. J. Blakeney, W. Krone-Schmidt, J. A. Gladysz, *Organometallics* 3 (1984) 1325.

- [6] M. A. Schroeder, M. S. Wrighton, *J. Organomet. Chem.* 128 (1977) 345.
- [7] R. G. Austin, R. S. Paonessa, P. J. Giordano, M. S. Wrighton, *Adv. Chem. Ser.* 168 (1978) 189.
- [8] C. L. Reichel, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 3858.
- [9] a) A. Millan, M. J. Fernandez, P. Bentz, P. M. Maitlis, *J. Mol. Catal.* 26 (1984) 89; b) A. J. Cornish, M. F. Lappert, *J. Organomet. Chem.* 271 (1984) 153; c) A. Onopchenko, E. T. Sabourin, D. L. Beach, *J. Org. Chem.* 49 (1984) 3389; d) A. Onopchenko, E. T. Sabourin, D. L. Beach, *ibid.* 48 (1983) 5101; e) Y. Seki, K. Takeshita, K. Kawamoto, S. Murai, N. Sonoda, *Angew. Chem.* 92 (1980) 974; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 928; f) A. N. Nesmeyanov, R. K. Freidlina, E. C. Chukovskaya, R. G. Petrova, A. B. Belyavsky, *Tetrahedron* 17 (1962) 61; g) B. Marcinec, J. Gulinski, *J. Organomet. Chem.* 253 (1983) 349.
- [10] C. L. Randolph, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 108 (1986) 3366.
- [11] F. R. Anderson, M. S. Wrighton, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 995.
- [12] IR-spektroskopische Daten (CO-Streckschwingungsbereich) für die wichtigsten Komplexe [ $\text{cm}^{-1}$ ]:  $[(CO)_4Co-SiEt_3]$ : 2089 m, 2026, 1995 s;  $[(CO)_3Co-SiEt_3]$ : 1957 s, 1953 s;  $[(CO)_3(C_2H_5)Co-SiEt_3]$ : 1968 sh, 1961 s;  $[(CO)_3Co-C(O)CH_2CH_3]$ : 2105 m, 2045 m, 2023 s, 2002 s.
- [13] Bei der Bestrahlung einer Lösung von  $[(CO)_4Co-SiEt_3]$  in  $[D_6]Toluol$ , das Ethylen enthält, werden Signale bei  $\delta=1.15$  (m) für Et<sub>2</sub>Si und 3.00 (s) für koordiniertes Ethylen beobachtet. Bezuglich des Signals von koordiniertem Ethylen vgl. Y.-M. Wu, J. G. Bentsen, C. G. Brinkley, M. S. Wrighton, *Inorg. Chem.* 26 (1987) 530.
- [14] Unter CO (1 atm) wurden bei 0°C 210 mg (0.3 mmol)  $[(Ph_3P)_2N][Co(CO)_4]$  in 2 mL THF zu 200 mg (1.1 mmol)  $[Et_3O][BF_4]$  gegeben. Nach 15 min Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt. Der Rückstand wurde in 1 mL Methylcyclohexan aufgenommen.  $[(Ph_3P)_2N][BF_4]$  und überschüssiges  $[Et_3O][BF_4]$  wurden abfiltriert; die Lösung wurde ohne weitere Aufarbeitung eingesetzt. Im FTIR-Spektrum wurden nur die Signale von  $[(CO)_3Co-C(O)CH_2CH_3]$  beobachtet; vgl. L. Marko, G. Bor, G. Almasy, P. Szabo, *Brennst. Chem.* 44 (1963) 184.
- [15] Bei 0°C wurden 45 mg (0.3 mmol) MeI zu einer Lösung von 70 mg (0.4 mmol)  $Na[Co(CO)_4]$  in 1 mL  $[D_6]THF$  gegeben. Nach 2 min wurde das entstandene  $[(CO)_3Co-Me]$  mit 100 mg (1.3 mmol)  $Me_3SiH$  umgesetzt. Es wurde 20 min bei 0°C gerührt und dann erwärmt. Unmittelbar nachdem die Lösung Raumtemperatur erreicht hatte, wurde ein  $^1H$ -NMR-Spektrum aufgenommen:  $\delta=0.18$  ( $CH_4$ -Signal). Bei der Synthese geht die Bildung von  $[(CO)_3Co-C(O)CH_3]$  mit der von  $[(CO)_3Co-Me]$  einher (siehe [14] zit. Lit.); die Thermolyse des  $[(CO)_4Co-Me]/[(CO)_3Co-C(O)CH_3]$ -Gemisches in Gegenwart von  $Me_3SiH$  liefert zusätzlich zu  $CH_4$  auch  $CH_3CHO$  (vgl. auch R. W. Wegman, *Organometallics* 5 (1986) 707, wo die Bildung von  $CH_3CHO$  bei der Reaktion von  $[(CO)_3(Ph_3P)_2Co-C(O)CH_3]$  mit  $Et_3SiH$  oder  $Ph_3SiH$  gezeigt wird).

## Die zentrale Propellanbindung als polymerisationsfähige CC-Einfachbindung: Poly(tricyclo[4.2.0.0<sup>2,7</sup>]octan-1,7-diyyl) – ein „Poly([1.1.1]propellan)“\*\*

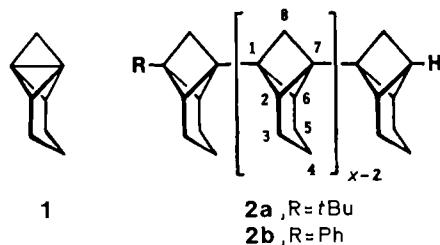
Von Arnulf-Dieter Schlüter\*

Kleinringpropellane<sup>[1]</sup> sind durch eine besondere Bindungsgeometrie („invertierte Tetraeder“<sup>[2]</sup>) an den Brückenkopf-C-Atomen ausgezeichnet. Sie haben eine hohe und auf wenige Bindungen konzentrierte Ringspannung<sup>[3]</sup>, eine ungewöhnliche Elektronenverteilung in der zentralen  $\sigma$ -Bindung<sup>[4]</sup> sowie eine beträchtliche Reaktivität<sup>[5,6]</sup>. Acceptor-substituierte Cyclopropane und Bicyclobutane polymerisieren unter Ringöffnung (Spaltung einer CC-Einfachbindung)<sup>[7]</sup>. Es stellte sich die Frage, ob sich nicht auch Kleinringpropellane ringöffnend polymerisieren lassen. Eine solche Polymerisation würde, eine ausschließliche Spaltung der zentralen  $\sigma$ -Bindung vorausgesetzt, zu einem neuartigen Polymer mit der Struktur eines steifen Stäbchens<sup>[8]</sup> führen. Polymerisationen von [n.1.1]Propellanen ( $n > 1$ ) wurden gelegentlich beobachtet<sup>[9]</sup>, doch wurde bisher weder die gezielte Synthese noch die Struktur eines

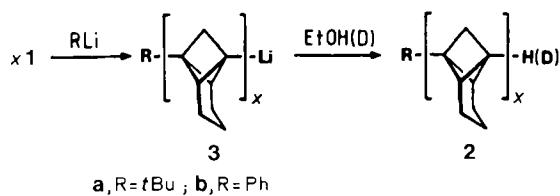
[\*] Dr. A.-D. Schlüter  
Max-Planck-Institut für Polymerforschung  
Postfach 3148, D-6500 Mainz

[\*\*] Prof. Dr. G. Wegner, Mainz, und Prof. Dr. W. J. Feast, Durham (Großbritannien), danke ich für Unterstützung, Frau Dr. C. Bößel für die Aufnahme der Festkörper-NMR-Spektren und Herrn K. Opitz für Hilfe bei einigen Experimenten.

„Polypropellans“ beschrieben<sup>[10]</sup>. Wir berichten hier über die erste, anionisch induzierte Polymerisation des [1.1.1]Propellans **1**<sup>[11]</sup>, bei der die Polymere **2** entstehen, deren Struktur durch Festkörper-<sup>13</sup>C-NMR-Spektroskopie geklärt wurde.



Setzt man das in Grammengen zugängliche Monomer **1** in wenig Hexan mit 0.15 Äquiv. *tert*-Butyllithium bei 20°C um, fällt in exothermer Reaktion ein weißer Niederschlag aus, dem wir Struktur **3a** zuordnen. Nach 30 min wird die Mischung mit Ethanol versetzt und der verbleibende Niederschlag abgefrittet sowie sorgfältig mit heißem Wasser und heißem Chloroform gewaschen, um anorganische bzw. oligomere Bestandteile zu entfernen. Anschließend trocknet man das weiße, pulvige Polymer **2a** bis zur Gewichtskonstanz bei 10<sup>-6</sup> Torr und 100°C (Massenbilanz: 50% polymeres, 46% oligomeres Material). Analog läßt sich mit Phenyllithium in 35% Ausbeute das Polymer **2b** erhalten.



Die CP-MAS-<sup>13</sup>C-NMR-Spektren<sup>[12]</sup> von **2b** (Abb. 1) und **2a** zeigen gut aufgelöst die erwarteten fünf Signale im Bereich  $\delta = 20$ –60, deren Zuordnung durch spezielle Puls-techniken, die eine Unterscheidung von C-Atomen je nach Zahl der an sie gebundenen H-Atome ermöglichen, gelang. Die in Abbildung 1 angegebene Zuordnung ist in Übereinstimmung mit den <sup>13</sup>C-NMR-Daten von **2a**,  $x = 1$ <sup>[13]</sup>. Mit sehr geringer Intensität finden sich die Signale der *t*Bu- und Ph-Endgruppen in **2a** bzw. **2b** bei  $\delta \approx 30$  bzw. 128<sup>[13]</sup>. Im Spektrum von **2a** finden sich keine Signale olefinischer C-Atome oder solche, die Bicyclobutanen zuzuordnen wären. Damit muß das Signal von **2b** bei  $\delta \approx 128$  tatsächlich von der Ph-Endgruppe stammen, und, was noch wichtiger ist, es muß ausschließlich die zentrale Bindung des Propellans **1** im Polymerisations schritt geöffnet worden sein.

Unter Ausnutzung der mit steigendem Polymerisationsgrad ( $P_n$ ) sinkenden Löslichkeit der Oligomere in THF ließ sich von **2a** eine Fraktion isolieren, deren  $P_n$ -Wert (Zahlenmittel) laut <sup>1</sup>H-NMR-Integration bei ca. 11 liegt. Die Signale von 2-H und 6-H einer der terminalen Wiederholungseinheiten bei  $\delta = 2.29$  sind nicht durch die breiten Signale des Oligomerengemisches<sup>[14]</sup> überdeckt, was einen Vergleich mit der Intensität des ebenfalls nicht überlager ten *t*Bu-Signals ermöglicht. Die <sup>1</sup>H- und <sup>13</sup>C-NMR-Spektren<sup>[14]</sup> sind in Übereinstimmung mit der angegebenen Oli gomerstruktur, wodurch die postulierte Polymerstruktur weiter abgesichert wird.

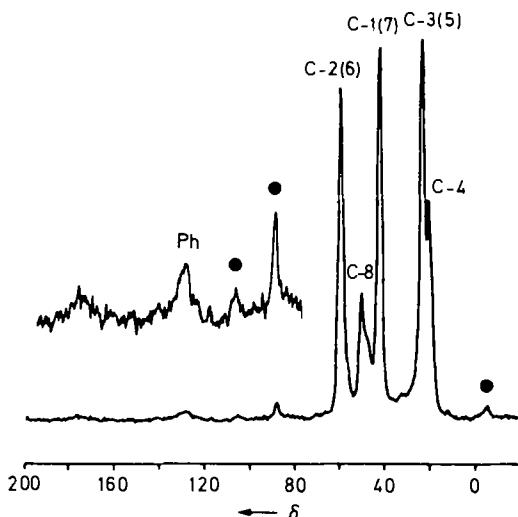


Abb. 1. CP-MAS-<sup>13</sup>C-NMR-Spektrum (75 MHz) [12] des Polymers **2b** mit verstärktem Tieffeldteil. Die Spinnseitenbanden sind durch schwarze Punkte gekennzeichnet; das breite Signal bei  $\delta \approx 180$  konnte noch nicht zugeordnet werden.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß diese steifen Stäbchen bei einem  $P_n$ -Wert von ca. 11 noch leicht in Chloroform gelöst werden können<sup>[15]</sup>. Die Rotation der einzelnen Wiederholungseinheiten um die Stäbchenachse und das Umklappen der Trimethylenbrücken dürften hierfür wichtig sein. Der für die Oligomeren gefundene  $P_n$ -Wert von 11 ist ein unterer Schwellenwert für den  $P_n$ -Wert des Polymers **2**. Direkte Information über den  $P_n$ -Wert von **2** erhielten wir durch quantitative Bestimmung des Lithiumanteils in **3**. Atomabsorptionsspektroskopie lieferte einen Lithiumgehalt von 0.38% ( $\pm 0.1\%$ ), der einem  $P_n$ -Mindestwert<sup>[16]</sup> von 17 entspricht. Dieser Befund und die geringe Intensität der Signale der *t*Bu- bzw. Ph-Endgruppen in den Festkörper-NMR-Spektren von **2a** bzw. **2b** sprechen für  $P_n$ -Werte über 20.

Die ringöffnende Polymerisation des Propellans **1** verläuft vermutlich nach einem anionischen Mechanismus. Hierauf deutet, daß bei der Aufarbeitung der lithiierten Spezies **3a** mit EtOD die monomeren und dimeren Verbindungen **2a**,  $x = 1$ , bzw. **2a**,  $x = 2$  entstehen, die jeweils in Position 7 – also den vormals Lithium tragenden Brückenköpfen – zu mehr als 96% deuteriert sind. Zudem geht aus den <sup>1</sup>H-NMR-Spektren aller Oligomere die Existenz zweier verschiedener Endgruppen hervor<sup>[17]</sup>, ebenfalls ein Indiz für den postulierten Mechanismus.

Eingegangen am 5. August 1987 [Z 2387]

CAS-Registry-Nummern:

1: 98577-41-4 / **1** (Homopolymer): 112347-61-2 / **1** (SRU): 112347-62-3 / *t*BuLi: 594-19-4 / PhLi: 591-51-5.

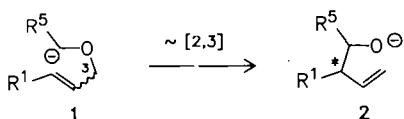
- [1] D. Ginsburg: *Propellanes*, Verlag Chemie, Weinheim 1975.
- [2] K. B. Wiberg, J. E. Hiatt, *Tetrahedron Lett.* 1968, 5855; K. B. Wiberg, G. B. Ellison, J. J. Wendoloski, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1212.
- [3] K. B. Wiberg, *Angew. Chem.* 98 (1986) 312; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 312.
- [4] D. Feller, E. R. Davidson, *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987) 4133, zit. Lit.
- [5] K. B. Wiberg, *Acc. Chem. Res.* 17 (1984) 379.
- [6] K. B. Wiberg, S. T. Waddell, K. Leidig, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1553; J. Morf, G. Szemies, *ibid.* 27 (1986) 5363.
- [7] H. K. Hall, Jr., L. G. Snow in K. J. Ivin, T. Saegusa (Hrsg.): *Ring-Opening Polymerization*, Vol. 1, Elsevier, London 1984.
- [8] Zu Polyamiden und Polyester, deren Steifheit auf mesomeren Effekten beruht, siehe z. B.: J.-I. Jin, S. Autoun, C. Ober, R. W. Lenz, *Br. Polym. J.* 12 (1980) 132, zit. Lit.

- [9] W. B. Scott, R. E. Pincock, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2040; P. G. Gassman, G. S. Proehl, *ibid.* 102 (1980) 6882; K. B. Wiberg, F. H. Walker, W. E. Pratt, J. Michl, *ibid.* 105 (1983) 3638.
- [10] Ich danke Dr. W. Marx, Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart, für eine CAS-online-Suche.
- [11] Die erste effiziente Synthese eines [1.1.1]Propellans findet sich in: K. Semmler, G. Szejmies, J. Belzner, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 6410.
- [12] Spinnerfrequenz 3.516 kHz; Kreuzpolarisationszeit 3 ms; in KBr; Raumtemp.; Standard: TMS extern.
- [13] Die Intensität des fünf C-Atome repräsentierenden Phenylsignals bei  $\delta = 128$  beträgt nur 5% von derjenigen des C-2/C-6-Signals.
- [14] **2a**,  $x \approx 11$ :  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50°C):  $\delta = 0.84$  (s;  $\text{CH}_3$ ), 1.15 (s; H(terminal(t)-8), 1.27 (H-8), 1.35 (s; H(t)-8), 1.43 (H-4), 1.59 (H-3(S), H(t)-3(S)), 2.16 (H-2(6)), 2.29 (schlecht aufgelöstes t; H(t)-2(6));  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 50°C):  $\delta = 17.92$  (t; C-4), 22.56 (t; C-3, C-5), 27.76 (q;  $\text{CH}_3$ ), 41.12 (s; C-1, C-7), 47.30 (t; C-8), 57.75 (d; C-2, C-6).
- [15] Zum Vergleich liegt die Löslichkeit von Quinquiphenyl, das ebenfalls eine steife Struktur hat, bereits unter 0.1 g/L: W. Kern, M. Seibel, H. O. Wirth, *Makromol. Chem.* 29 (1959) 165.
- [16] Wir vermuten, daß ein Teil des Initiators gemischte Aggregate mit den lithiierten Spezies **3** bildet. Außerdem dürfte der Initiator geringe Mengen des Hydrolyseproduktes Lithiumhydroxid enthalten. Beide Effekte führen zu einer Unterschätzung des wahren  $P_n$  von **2**.
- [17] Besonders indikativ sind die H-8-Signale: für beide Termini kleine, scharfe Singulett bei  $\delta = 1.15$  bzw. 1.35.

### Asymmetrische Induktion bei der [2,3]-Wittig-Umlagerung durch chirale Substituenten im Allylteil\*\*

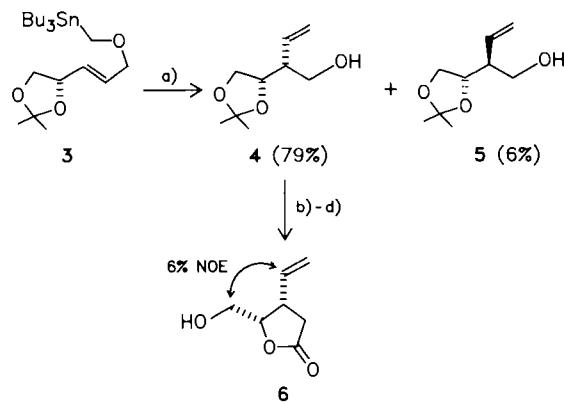
Von Reinhard Brückner\* und Henning Priepe

Im Hinblick auf die Entwicklung von Methoden zur stereoselektiven C-C-Verknüpfung findet die Wittig-Umlagerung von Allyloxy-carbanionen (**1** → **2**) seit wenigen Jahren erneut Beachtung<sup>[1]</sup>. Die relative Konfiguration der neu entstehenden stereogenen Zentren („Stereozentren“) wird durch die Konfiguration der Doppelbindung im Allylether **1** und durch den Rest  $R^5$  beeinflußt; die absolute Konfiguration der neu entstehenden Stereozentren wurde bisher durch ein Stereozentrum an C-3 des Edukts oder durch einen chiralen Rest  $R^5$  gesteuert<sup>[1,2]</sup>. Wir beschreiben nun zwei Beispiele hoher asymmetrischer Induktion durch ein Stereozentrum im Rest  $R^1$ .



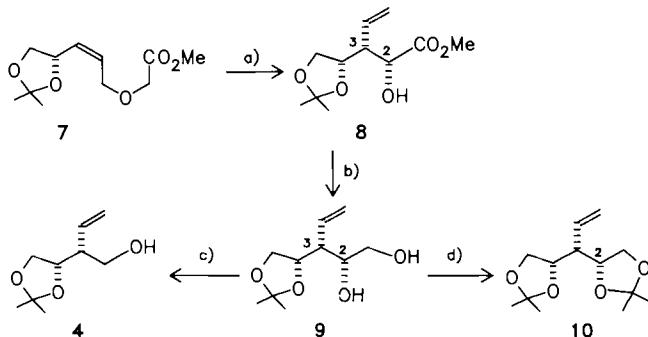
Im ersten Beispiel wurde der Allylether **3** mit *trans*-konfigurierter Doppelbindung lithiiert und umgelagert (Schema 1)<sup>[3]</sup>. Das neue Stereozentrum wurde unter dem Einfluß des chiralen Dioxolanringes mit einer Diastereoselektivität von 86% gebildet. Die Konfiguration dieses Stereozentrums im Hauptprodukt **4**<sup>[4]</sup> wurde nach Umwandlung in das Lacton **6**  $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch bestimmt. Bei Einstrahlen in die  $\text{CH}_2\text{OH}$ -Resonanz von **6** fanden wir einen Kern-Overhauser-Effekt (NOE) von 6% für das  $\text{CH}_2=\text{CH}$ -Signal, was für eine *cis*-Anordnung von Vinyl- und Hydroxymethylgruppe spricht. Im isomeren *trans*-Lacton trat kein entsprechender NOE auf<sup>[5]</sup>.

Das andere Beispiel für die neuartige asymmetrische Induktion fanden wir bei dem Allylether **7**<sup>[6]</sup> mit *cis*-konfigu-



Schema 1. a) 0.2 M in THF; + 2 Äquiv. 1.5 M  $n\text{BuLi}$  in Hexan,  $-78^\circ\text{C}$ , 1 h. b)  $n\text{Bu}_3\text{P}$ ,  $\text{Ph}_3\text{S}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , Raumtemp., 4 h; 84%. c) LiNaphth/THF, dann  $\text{CICO}_2\text{Me}$ , jeweils  $-78^\circ\text{C}$ , 30 min; 29%. d) Lit. [5]; 49%.

rierter Doppelbindung: Die Wittig-Umlagerung des Lithium-Enolats von **7** ergab in 40% Ausbeute nur *einen* Homallylalkohol, **8**<sup>[7]</sup>, neben <2% der anderen drei möglichen Stereoisomere (Schema 2). Die Konfiguration der Stereozentren von **8** wurde nach Umwandlung in das Diol **9** ermittelt. Glykolspaltung und Reduktion führen zu dem oben beschriebenen Alkohol **4**, d.h. C-3 muß in **9** und **8** (*S*)-konfiguriert sein. Die Konfiguration an C-2 von **8** ergab sich nach Überführung des Diols **9** in das Bisacetonid **10**; dieses ist optisch inaktiv und zeigt sowohl im  $^1\text{H}$ - als auch im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum nur *einen* Signalsatz für zwei Dioxolanringe. **10** enthält also eine Spiegelebene, was die (*R*)-Konfiguration von C-2 in **8** beweist.



Schema 2. a) 0.2 M in THF zu 1.25 Äquiv. 0.2 M Lithiumdiisopropylamid,  $-78^\circ\text{C}$ , 30 min; dann 5.5 Äquiv. Tetramethylethylene diamin,  $-40^\circ\text{C}$ , 3 h; 40%. b)  $\text{LiAlH}_4/\text{THF}$ ; 92%. c) 1.  $\text{NaIO}_4$ /währ.  $\text{MeOH}$ , 2.  $\text{NaBH}_4/\text{EtOH}$ ; 58%. d)  $\text{Me}_2\text{C}(\text{OMe})_2$ , Aceton, *p*-TsOH, 76%.

Bei den Wittig-Umlagerungen **3** → **4** und **7** → **8** beobachteten wir mithin die gleiche 1,2-asymmetrische Induktion: Die Vinylgruppe des bevorzugten Umlagerungsprodukts steht *syn* zu der C–O-Bindung am ursprünglich vorhandenen Stereozentrum. Dieser Befund ist verständlich, wenn man im Grenzorbitalbild den Reaktionspfad mit dem energetisch niedrigsten Übergangszustand aufspürt. Dazu betrachtet man die Wittig-Umlagerung als  $\text{S}_{\text{N}}2$ -Reaktion an einem Allylether. Die entscheidende Orbitalwechselwirkung besteht zwischen dem  $\text{HOMO}_{\text{Anion-Teil}}$  und dem  $\text{LUMO}_{\text{Allylether-Teil}}$ , wobei letzteres mit dem  $\pi_{\text{C}=\text{C}}^*$ -Orbital gleichgesetzt werden kann. Die Energie des  $\pi_{\text{C}=\text{C}}^*$ -Orbitals wird durch benachbarte *parallel* angeordnete  $\sigma^*$ -Orbitale gesenkt<sup>[8]</sup>, wie sie im Dioxolanring von **3** und **7** vorhanden sind. Je energieärmer das  $\pi_{\text{C}=\text{C}}^*$ -Orbital dadurch wird, de-

[\*] Dr. R. Brückner, H. Priepe  
Fachbereich Chemie der Universität  
Hans-Meerwein-Straße, D-3550 Marburg

[\*\*] Diese Arbeit wurde zum Teil von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Br 881/2-1) gefördert. R. B. dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für ein Liebig-Stipendium.