

Bestrahlt man matrixisoliertes **2** mit 230-nm-Licht (Einstrahlung in die intensive UV-Bande), wird CO abgespalten und eine neue Spezies mit IR-Absorptionen bei 2221.7 (1.00), 1922.7 (0.65), 1431.5 (0.04), 774.8 (0.01) und 484.0 (0.06) cm^{-1} (Abb. 1 unten) erzeugt. Es ist offenkundig, daß dieses Spektrum 1,2,3-Butatrien-1-on **3** zukommt. Das berechnete IR-Spektrum^[8] fordert für **3** – wie gefunden – zwei starke Banden, eine im Keten- [2549 (0.88)] und eine im Allenbereich [2208 cm^{-1} (1.00)]^[11].

Eingegangen am 11. Januar 1988 [Z 2569]

CAS-Registry-Nummern:

1: 33406-97-2 / 2: 51759-36-1 / 3: 112022-61-4 / 4: 1712-36-3.

- [1] G. Maier, H. P. Reisenauer, W. Schwab, P. Čásky, B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 5183.
 [2] P. Thaddeus, J. M. Vrilek, C. A. Gottlieb, *Astrophys. J.* **299** (1985) L63.
 [3] G. Winnewisser, E. Herbst, *Top. Curr. Chem.* **139** (1987) 119.
 [4] H. Balli, V. Müller, A. Sözen-Gezgin, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 104, zit. Lit.
 [5] L. D. Brown, W. N. Lipscomb, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 3968.
 [6] a) J. Cymerman Craig, M. Moyle, *J. Chem. Soc.* **1963**, 5356; b) W. Runge, J. Firl, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **79** (1975) 913.
 [7] Kohlenstoffdioxid C_2O_2 liefert ^{13}C -NMR-Signale bei $\delta = 129.7$ (C1/3) und -14.6 (C2); E. A. Williams, J. D. Cargioli, A. Ewo, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 366.
 [8] QCPE-Programm Nr. 506 (AMPAC). Das Spektrum ist auf der Basis einer linearen Struktur von **2** berechnet. – Ab-initio(SCF/4-31G)-Rechnungen weisen als Minimum ein nichtlineares Molekül mit IR-Banden bei 2506 (0.00), 2396 (1.00), 2232 (0.50), 1827 (0.00), 1216 (0.02), 781 (0.02), 726 (0.01), 615 (0.00), 605 (0.00), 586 (0.01), 568 (0.01), 181 (0.00), 61 (0.00) cm^{-1} aus (B. A. Hess, Jr., L. J. Schaad (Nashville, TN, USA), persönliche Mitteilung).
 [9] Nach vorläufigen Ergebnissen von F. Holland und M. Winnewisser, Gießen, ist sichergestellt, daß das Molekül inversionssymmetrisch ist, da der Abstand der Rotationslinien $4B$ (B = Rotationskonstante) beträgt. Die Entscheidung, ob das Molekül linear oder quasilinear ist, kann erst nach einer detaillierten Analyse des Rotations-Schwingungs-Spektrums getroffen werden.
 [10] Im Falle der eigentlich erwarteten, durch dreimalige Wolff-Umlagerung entstehenden Verbindung C_6O_3 (Dreiring mit einer Keteneinheit an jeder Ecke), dürfte man nur eine Ketenbande finden.
 [11] Ergänzung vom 17. Februar 1988: Laut ESR-spektroskopischer Analyse entsteht C_4O auch bei der Photoaddition von CO an matrixisolierten Graphitdampf: R. J. Van Zee, G. R. Smith, W. Weltner, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 609. Wir haben die Bestrahlung von **2** unter unseren Bedingungen wiederholt und dabei für unser Produkt **3** das gleiche ESR-Signal gemessen.

Erstes Beispiel einer interanularen, möglicherweise elektronisch übertragenen asymmetrischen Induktion in einer Organometallverbindung**

Von Roland Boese, Dieter Bläser, Ronald L. Halterman, und K. Peter C. Vollhardt*

Die enantio- und diastereofaciale Kontrolle organischer Reaktionen ist gegenwärtig von beträchtlichem Interesse^[1]. In den Fällen, in denen stereochemische Gegebenheiten die beobachteten Resultate unzureichend oder unzutreffend erklärten, wurden elektronische Effekte angeführt^[1, 2].

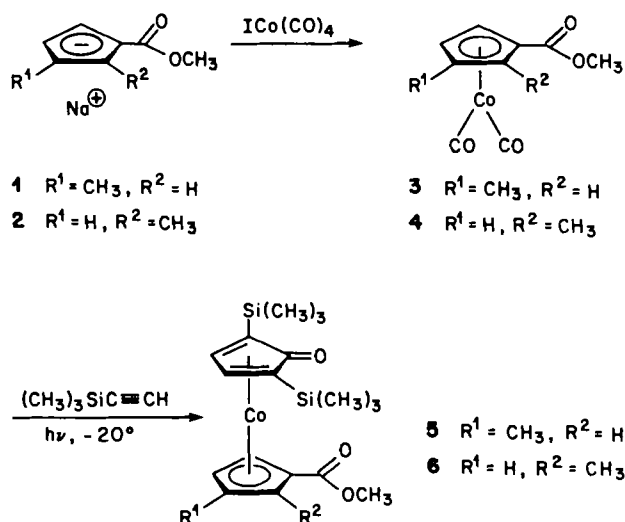
* Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, Dr. R. L. Halterman
 Department of Chemistry, University of California,
 and the Materials and Chemical Sciences Division,
 Lawrence Berkeley Laboratory
 Berkeley, CA 94720 (USA)

Dr. R. Boese, Dipl.-Ing. D. Bläser
 Institut für Anorganische Chemie der Universität-Gesamthochschule
 Universitätsstraße 5-7, Postfach 103764, D-4300 Essen 1

** Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health (GM 22479) gefördert. R. L. H. erhielt ein University of California Regents' Fellowship (1982-1984). K. P. C. V. war Miller Research Professor in Residence (1985-1986).

Obwohl theoretische und experimentelle Untersuchungen zur Postulierung einer Vielfalt von Phänomenen und Regeln zur Erklärung sterischer sowie elektronischer Effekte führten^[3], ist eine klare Unterscheidung zwischen diesen nach wie vor schwierig, insbesondere aufgrund des Mangels an Systemen, in denen das angreifende Reagens und das reagierende Zentrum vom chiralen Auxiliar weit entfernt sind. Zu den interessanteren Beispielen dafür gehören $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Re}(\text{NO})(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)(\text{C}\equiv\text{CR})]^{[4]}$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{NO})(\text{CO})(\text{allyl})]^{[5]}$, die beide stereoselektive elektro- und nucleophile Additionen eingehen, die anscheinend vom entfernten stereogenen Metallzentrum kontrolliert werden^[6].

Wir berichten hier vom ersten Fall einer interanularen (möglicherweise elektronisch bedingten) asymmetrischen Induktion in einem metallorganischen System; zugleich liegt eine neuartige Bildung einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Bindung an einen π -gebundenen Liganden vor, wobei Diastereoselektivität durch eine chirale Einheit induziert wird, deren Asymmetrie aus der Komplexierung eines heterodisubstituierten Cyclopentadienylringes an ein Metall resultiert, das dadurch zum stereogenen Zentrum wird^[7].



Acylierung von Natriummethylcyclopentadienid ergab eine nahezu äquimolare Mischung der Salze **1** und **2**^[8], die durch Behandlung mit Tetracarbonyl(iod)cobalt in die Dicarbonylcobalt-Komplexe **3** und **4** (17.2%)^[8] überführt wurden. Die Mischung von **3** und **4** (0.03 M in THF) wurde in Gegenwart von Trimethylsilylethin bestrahlt (450-W-Hanovia-Hg-Dampfampe, -20°C , 10 h)^[10] und ergab die chiralen Cyclopentadienon-Komplexe **5** und **6** (73%, getrennt an Kieselgel)^[8]. Die Chiralität in diesen Verbindungen ist im unsymmetrisch substituierten Liganden begründet, der im folgenden als „unterer“ Ring bezeichnet wird. Das Substitutionsmuster des unteren Ringes in **6** wurde durch die FUCUP-NMR-Technik^[11, 12] bestätigt. In beiden Isomeren zeigen die an den oberen Ring gebundenen diastereotopen Protonen recht unterschiedliche chemische Verschiebungen^[8], welche Reaktivitätsunterschiede an diesen beiden Positionen erwarten lassen. Zur Erforschung der Ursache dieses Befundes und zur Bestätigung der Strukturzuordnung wurde eine Röntgenstrukturanalyse von **5** durchgeführt (Abb. 1)^[13].

In bezug auf die Orientierung der Estergruppe existieren zwei Rotamere in der Elementarzelle. Interessanterweise haben die relevanten Kohlenstoffatome C-3 und C-4 in dem in Abbildung 1 gezeigten Rotamer **5a** (innerhalb der

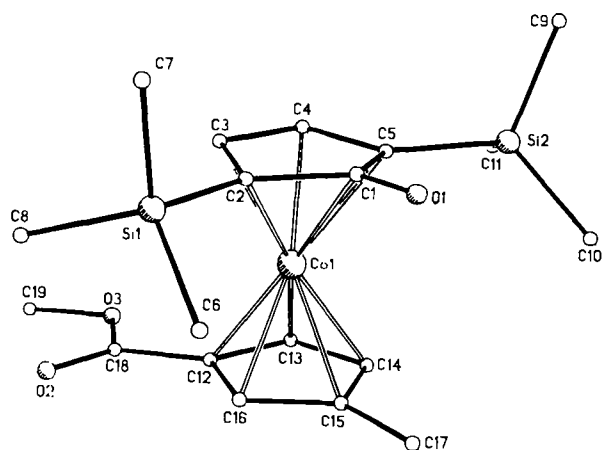
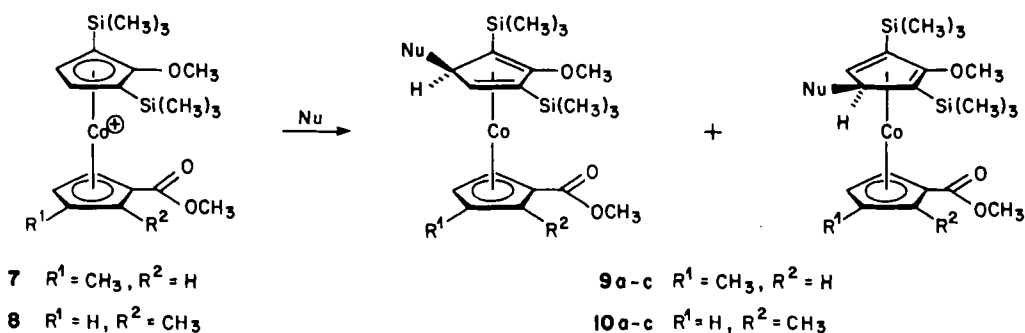


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall. Wichtige Bindungslängen und Abstände [Å]: **5a**: Co1-C1 2.212(6), Co1-C2 2.057(6), Co1-C3 2.004(7), Co1-C4 2.010(7), Co1-C5 2.069(6), Si1-C2 1.875(6), Si2-C5 1.876(6), C1-O1 1.272(8), C1-C2 1.459(9), C1-C5 1.451(8), C2-C3 1.419(9), C3-C4 1.419(9), C4-C5 1.424(9), C1-C15 3.375, O1-C17 3.452, C2-C16 3.261, C3-C12 3.357, C4-C13 3.375, C5-C14 3.295, C6-O2 5.184, C6-C12 4.943, C6-C16 3.837, C8-O2 3.505, C8-C18 4.131, C8-O2 3.505; **5b**: Co2-C21 2.237(6), Co2-C22 2.059(6), Co2-C23 2.009(7), Co2-C24 2.005(6), Co2-C25 2.066(6), Si4-C22 1.864(6), Si3-C25 1.883(6), C21-O21 1.266(8), C21-C22 1.470(8), C21-C25 1.461(9), C22-C23 1.433(9), C23-C24 1.409(9), C24-C25 1.406(9), C21-C35 3.441, O21-C37 3.518, C22-C36 3.269, C23-C32 3.368, C24-C33 3.380, C25-C34 3.289, C26-O21 3.437, C28-O23 3.511, C28-C39 3.956, C28-C38 4.220.

Fehlergrenze) die gleiche Umgebung, nicht jedoch im Rotamer **5b**, obwohl nur geringe Strukturunterschiede bestehen. Es ist jedoch klar zu erkennen, daß die Substituenten am unteren Ring die Struktur des oberen Rings, verglichen mit $[\eta^4\text{-}2,5\text{-Bis}(\text{trimethylsilyl})\text{cyclopentadienon}]\text{-}(\eta^5\text{-cyclopentadienyl})\text{cobalt}^{[14]}$, deutlich verändern; wichtig ist insbesondere die Coplanarität der Ringkohlenstoffatome und die ekliptische Konformation trotz des Fehlens sterischer Wechselwirkungen^[15].



Methylierung von **5** oder **6** mit Dimethylsulfat ergab die (nicht isolierten) Cobaltoceniumsalze **7** bzw. **8**, die zur Überprüfung der Möglichkeit eines diastereoselektiven Angriffs benötigten Substrate. Es ist bekannt, daß nucleophile Additionen an solche Strukturen in bezug auf das Metall *exo* verlaufen, wobei eine sterische Hinderung durch den anderen Liganden klar vermieden wird^[16, 17]. Dessen ungeachtet wurde bei der Einwirkung der Nucleophile **11–13** (ausgewählt im Hinblick darauf, daß sie bevorzugt den oberen Ring angreifen)^[16] auf **7** mäßige, aber reproduzierbare Diastereoselektivität bei der Bildung von **9** beobachtet (Tabelle 1)^[8]. Die Ausbeuten bei der Addition (einschließlich 20% Angriff am unteren Ring) waren so hoch, daß Komplikationen durch denkbare (wenn auch unwahrscheinliche) Stabilitätsunterschiede der Produkte ausgeschlossen werden können. Die Ähnlichkeit der

¹H-NMR-Daten für die einander entsprechenden Isomere legt das bevorzugte Auftreten der Reaktion am gleichen diastereotopen Kohlenstoffatom in allen Fällen nahe. Die Addition an **8** (\rightarrow **10**) fand nicht nur bevorzugt am unteren Ring statt (60%), sondern sie verlief auch mit vernachlässigbarer Stereoselektivität.

Tabelle 1. Diastereoselektivitäten der Addition der Nucleophile **11–13** an **7** und **8** [a].

Nucleophil	Stereoselektivität [b] (Ausbeute [%] [c])	
	9	10
$(\text{CH}_3)_3\text{SiC}\equiv\text{CLi}$ 11	70:30 (73.0)	54:46 (87.4)
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{C}\equiv\text{CLi}$ 12	67:33 (91.3)	52:48 (94.6)
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}\equiv\text{CLi}$ 13	75:25 (90.7)	50:50 (90.6)

[a] Die Diastereoselektivitäten wurden durch Integration einiger charakteristischer ¹H-NMR-Signale (z. B. die der Cyclopentadienyl- und $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$ -Gruppen) bestimmt. [b] Verhältnis von Haupt- zu Nebenisomer. [c] Gesamtausbeute der Reaktion, einschließlich Addition am unteren Ring.

Um mögliche Beteiligungen des Lösungsmittels an diesen Umsetzungen ausfindig zu machen, wurde **7** in THF/Hexamethylphosphorsäuretriamid mit **11** behandelt, ohne daß eine Veränderung der Produktverteilung eintrat. Ebenso wurde zwischen -78°C und 20°C keine Änderung der Selektivität beobachtet.

Es ist schwierig, eine klare Begründung für die beobachteten Selektivitäten zu geben. Eine mögliche Erklärung besteht in der Annahme einer bisher unbeobachteten, interanularen, elektronisch übertragenen asymmetrischen Induktion. In normalen Metallocenen sind elektronische Effekte zwischen den Ringen bekannt und können in ursächlichem Zusammenhang mit unseren Beobachtungen gesehen werden^[18]. Obwohl wir geringe Strukturunterschiede zwischen den beiden Übergangszuständen bei einer extre-

men Konformation, in der sich die Methylester-Wasserstoffatome in nächster Nachbarschaft zum reagierenden Kohlenstoffatom des oberen Rings befinden, nicht vollständig ausschließen können, erscheint es unwahrscheinlich, daß einem solchen Effekt große Bedeutung zukommt. Dies um so mehr, als im Produkt der komplexierte Cyclopentadienring in einer Briefumschlag-Konformation vorliegt, in der das sp^3 -Kohlenstoffatom noch weiter vom unteren Ring entfernt ist und sich das möglicherweise beeinflusste Wasserstoffatom in pseudo-äquatorialer Position befindet^[17]. Ungeachtet des Mechanismus, der den bevorzugten nucleophilen Angriff an **7** und **8** bewirkt, demonstrieren die vorliegenden Befunde erstmals die Möglichkeit einer „chiralen Differenzierung“ in solchen Systemen – ein Phänomen das, optimiert und richtig verstanden, in der Synthese von Nutzen sein könnte.

9a: Zu einer Lösung von 0.029 g (0.07 mmol) **5** in 0.5 mL Diethylether werden mit einer Spritze bei Raumtemperatur unter Stickstoffatmosphäre 0.030 g (0.24 mmol) Dimethylsulfat gegeben. Die rote Lösung wird 40 h gerührt, bis sie eine klare, hellgelbe Farbe zeigt. Das Lösungsmittel wird im Stickstoffstrom entfernt, und zurück bleibt ein gelbes Öl des Cobaltocenium-Salzes **7**. Nach Zugabe von 5 mL THF wird die Lösung auf -78°C gekühlt. Eine THF-Lösung von **11**, die durch Zugabe von Methylolithium (1.0 mL, 1.4 M in Diethylether/Hexan, 1.4 mmol) zu 0.147 g (1.5 mmol) Trimethylsilyl-ethin in 5 mL THF bei -78°C und Erwärmen auf 0°C innerhalb von 20 min dargestellt wurde, wird nun bei -78°C tropfenweise zugegeben. Die Reaktionsmischung verfärbt sich sofort tiefrot. Nach 1 h Rühren bei -78°C wird 1 mL Wasser zugegeben, und man läßt die Mischung auf Raumtemperatur erwärmen. Die tiefrote Lösung wird mit Diethylether extrahiert (3×5 mL), die vereinigten organischen Phasen werden mit Wasser gewaschen (1×1 mL), über MgSO_4 getrocknet und die flüchtigen Bestandteile im Rotationsverdampfer entfernt. „Filtration“ des zurückbleibenden roten Öls durch Aluminiumoxid (2 g, Aktivitätsstufe 3, Fluens: Diethylether) und anschließende Umkehrphasen-HPLC (zwei $10 \text{ mm} \times 25 \text{ cm}$ -ODS-Säulen, CH_3CN , 2.8 mL min^{-1} , Lösungsmittelfront 10 min) ergibt eine Fraktion von **9a** nach 35 min [8].

Eingegangen am 12. Oktober 1987,
veränderte Fassung am 15. Januar 1988 [Z 2472]

- [1] M. Nogradi: *Stereoselective Synthesis*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim 1986; J. W. ApSimon, T. L. Collier, *Tetrahedron* 42 (1986) 5157; L. A. Paquette in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis*, Vol. 3, Academic Press, New York 1984, S. 455; H. B. Kagan, *ibid.*, Vol. 5, 1984, S. 1; K. E. Koenig, *ibid.*, Vol. 5, 1984, S. 71; W. Oppolzer, *Angew. Chem.* 96 (1984) 840; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 876; H. B. Kagan in G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel (Hrsg.): *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Vol. 8, Pergamon Press, New York 1982, S. 463; B. Bosnich, M. D. Fryzuk, *Top. Stereochem.* 12 (1981) 119; J. W. ApSimon, R. P. Seguin, *Tetrahedron* 35 (1979) 2797; D. Valentine, Jr., J. W. Scott, *Synthesis* 1978, 329.
- [2] Siehe zum Beispiel a) N. S. Crossley, A. C. Darby, H. B. Henbest, J. J. McCullough, B. Nicholls, M. F. Stewart, *Tetrahedron Lett.* 1961, 398; b) M. G. Combe, H. B. Henbest, *ibid.* 1961, 404; c) G. Bellucci, F. Marioni, A. Marsili, *Tetrahedron* 28 (1972) 3393; d) J. Klein, *ibid.* 30 (1974) 3349; e) E. C. Ashby, J. R. Boone, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 2890; f) M. Chérest, H. Felkin, P. Tacheau, J. Jacques, D. Varech, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 372; g) A. Vasella, *Helv. Chim. Acta* 60 (1977) 426, 1273; h) D. Horton, T. Machinami, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 88; i) D. Liotta, M. Saindanc, C. Barnum, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 3224; j) R. W. Franck, T. V. John, K. Olejniczak, J. F. Blount, *ibid.* 104 (1982) 1106; k) R. L. Funk, W. E. Zeller, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 180; l) L. A. Paquette, K. E. Green, R. Gleiter, W. Schäfer, J. C. Gallucci, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 8232; m) L. A. Paquette, K. S. Learn, *ibid.* 108 (1986) 7873; n) L. A. Paquette, P. F. T. Schirch, S. J. Hathaway, L.-Y. Hsu, J. C. Gallucci, *Organometallics* 5 (1986) 490; o) L. A. Paquette, S. J. Hathaway, P. F. T. Schirch, J. C. Gallucci, *ibid.* 5 (1986) 500.
- [3] Siehe a) N. T. Anh, O. Eisenstein, J.-M. Lefour, M. E. Trán Huu Dâu, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 6146; b) S. Inagaki, K. Fukui, *Chem. Lett.* 1974, 509; c) N. T. Anh, O. Eisenstein, *Nouv. J. Chem.* 1 (1977) 61; d) N. T. Anh, *Top. Curr. Chem.* 88 (1980) 145; e) N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, P. Caramella, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 2436; f) P. Caramella, N. G. Rondan, M. N. Paddon-Row, K. N. Houk, *ibid.* 103 (1981) 2438; g) G. A. Jeffrey, K. N. Houk, M. N. Paddon-Row, N. G. Rondan, J. Mitra, *ibid.* 107 (1985) 321.
- [4] A. Wong, J. A. Gladysz, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 4948.
- [5] Siehe a) J. W. Faller, K.-H. Chao, *Organometallics* 3 (1984) 927; b) J. W. Faller, C. Lambert, *Tetrahedron* 41 (1985) 5755; c) W. E. VanArsdale, R. E. K. Winter, J. K. Kochi, *Organometallics* 5 (1986) 645, zit. Lit.
- [6] Bezüglich einer theoretischen Behandlung der durch die Asymmetrie an einem Übergangsmetallatom verursachten elektronischen Effekte auf die Reaktivität der Liganden siehe B. E. R. Schilling, R. Hoffmann, J. W. Faller, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 592. Für eine allgemeinere Diskussion siehe A. Gutiérrez, J. E. Jackson, K. Mislow, *ibid.* 107 (1985) 2880.
- [7] K. Mislow, J. Siegel, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 3319.
- [8] Alle neuen Verbindungen lieferten zufriedenstellende analytische und/oder spektroskopische Daten. Zum Beispiel 1: $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CD_3CN): $\delta = 6.13$ (br.s., 1 H), 5.48 (br.s., 2 H), 3.52 (s, 3 H), 2.04 (s, 3 H). 3: IR (Film): $\tilde{\nu} = 2020, 1965, 1720 \text{ cm}^{-1}$. 5: $\text{Fp} = 89-90^{\circ}\text{C}$; IR (Film): $\tilde{\nu} = 1724, 1575 \text{ cm}^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 5.37$ (br.s., 1 H), 5.18 (d, $J = 2.8 \text{ Hz}$, 1 H), 5.12 (dd, $J = 2.3, 1.5 \text{ Hz}$, 1 H), 4.99 (d, $J = 2.8 \text{ Hz}$, 1 H), 4.96 (br.s., 1 H), 3.78 (s, 3 H), 2.08 (s, 3 H), 0.24 (s, 9 H), 0.22 (s, 9 H). 9a: 73%, rotes Öl, IR (Film): $\tilde{\nu} = 2958, 1707, 1438, 1353, 1250, 836 \text{ cm}^{-1}$; MS (70 eV): m/z 532 (M^+ , 16), 517 (5), 473 (13), 459 (100), 73 (40); HRMS: m/z 532.1678 (berechnet: 532.1695); $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, C_6D_6) für das Hauptisomer: $\delta = 5.15$ (br.s., 1 H), 5.09 (br.s., 1 H), 4.85 (br.s., 1 H), 3.63 (s, 6 H), 3.24 (d, $J = 2.7 \text{ Hz}$, 1 H), 2.26 (d, $J = 2.7 \text{ Hz}$, 1 H), 1.57 (s, 3 H), 0.45 (s, 9 H), 0.42 (s, 9 H), 0.19 (s, 9 H); für das Neben-

isomer: $\delta = 5.73$ (br.s., 1 H), 5.07 (br.s., 1 H), 4.21 (br.s., 1 H), 3.63 (s, 3 H), 3.53 (s, 3 H), 3.22 (d, $J = 2.7 \text{ Hz}$, 1 H), 2.27 (d, $J = 2.7 \text{ Hz}$, 1 H), 1.98 (s, 3 H), 0.47 (s, 9 H), 0.41 (s, 9 H), 0.19 (s, 9 H).

- [9] P. Hart, D. W. Macomber, M. D. Rausch, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 1196.
- [10] E. R. F. Gesing, J. P. Tane, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 92 (1980) 1057; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 1023.
- [11] Das vollständig gekoppelte (FUCOUP) $\delta(^{13}\text{C}/^1\text{H})$ -korrelierte 2D-NMR-Spektrum^[12] von **6** zeigt $^3J_{\text{C-H}}$ -Kopplungen der Methylgruppen-Wasserstoffatome mit einem quartären und mit einem wasserstofftragenden Cyclopentadienid-Kohlenstoffatom. Diese Ergebnisse sprechen dafür, daß es sich bei **6** um das 1,2-disubstituierte Isomer handelt. Das 1,3-Isomer würde $^3J_{\text{C-H}}$ -Kopplungen zwischen der CH_3 -Gruppe und den zwei wasserstofftragenden Cyclopentadienid-Kohlenstoffatomen zeigen.
- [12] a) A. A. Maudsley, R. R. Ernst, *Chem. Phys. Lett.* 50 (1977) 368; b) G. Bodenhausen, R. Freeman, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 320; c) H. Bleich, S. Gould, P. Pitner, J. Wilde, *J. Magn. Reson.* 56 (1984) 515; d) R. L. Halterman, N. H. Nguyen, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 107 (1985) 1379; e) A. L. Waterhouse, I. Holden, J. E. Casida, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1985, 1011.
- [13] Kristallsystem: Monoklin $P2_1$ (Polarität nicht bestimmt), $a = 13.061(2)$, $b = 7.342(1)$, $c = 23.151(5) \text{ Å}$, $\alpha = \gamma = 90$, $\beta = 92.34(2)^{\circ}$, $V = 2218.4(7) \text{ Å}^3$, $Z = 4$, $\rho = 1.259 \text{ g cm}^{-3}$, $\mu = 8.90 \text{ cm}^{-1}$, keine Absorptionskorrektur; MoK_α -Strahlung (Graphitmonochromator); Scan-Bereich $3^{\circ} \leq 2\theta \leq 45^{\circ}$; 5769 gemessene Reflexe; 5307 beobachtet [$F_0 \geq 3.5 \sigma(F)$], $R = 0.055$, $R_w = 0.058$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52700, der Autoren, und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [14] J. H. Bieri, A. S. Dreiding, T. C. C. Gartenmann, E. R. F. Gesing, R. W. Kunz, R. Prewo, *J. Organomet. Chem.* 306 (1986) 241.
- [15] Diese Feststellung gilt ebenfalls für Kristallpackungseffekte: die kleinsten intermolekularen Abstände C13-O21 (2.417 Å) und C33-O1 (2.374 Å) sind zu schwach, um solche Veränderungen hervorzurufen. Siehe auch P. Dauber, A. T. Hagler, *Acc. Chem. Res.* 13 (1980) 105.
- [16] J. P. Tane, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 94 (1982) 642; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 617; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1360.
- [17] a) J. E. Sheats, *J. Organomet. Chem. Libr.* 7 (1979) 461; siehe auch b) H. Lehmkuhl, H. F. Nehl, *Chem. Ber.* 117 (1984) 3443.
- [18] D. W. Slocum, C. R. Ernst, *Adv. Organomet. Chem.* 10 (1972) 79.

Diastereo- und enantioselektive Aldolreaktionen via α -Silylketone, asymmetrische Synthese des Aggregationspheromons Sitophilur**

Von Dieter Enders* und Braj Bhushan Lohray

Professor Helmut Dörfel zum 60. Geburtstag gewidmet

Diastereo- und enantioselektive Aldolreaktionen sind in den letzten Jahren intensiv bearbeitet worden^[1]. Während bei aldolartigen Prozessen, die zu β -Hydroxycarbonsäuren und deren Derivaten führen, ausgezeichnete Diastereo- und Enantioselektivitäten erreicht wurden^[2], sind direkte Aldolsynthesen von β -Hydroxyketonen weniger weit entwickelt und bezüglich der Enantiomerenüberschüsse zum Teil noch unbefriedigend^[3]. Kürzlich berichteten wir über einen einfachen Zugang zu hoch enantiomerenreinen α -Trialkylsilylketonen und -aldehyden^[4]. Wir haben jetzt gefunden, daß α -Silylketone des Typs **1** als chirale Methylgruppenkomponente in Aldolreaktionen eingesetzt werden können und die stereoselektive Synthese von *syn*-konfigurierten β -Hydroxyketonen **4** in hohen Diastereo- und Enantiomerenüberschüssen ermöglichen.

Hierzu haben wir (*R*)-2-(*tert*-Butyldimethylsilyl)pentan-3-on (*R*)-**1** mit Di-*n*-butylboryltriflat in Dichlormethan in Gegenwart von Hünig-Basis in das Borenolat (*R*)-**2** überge-

* Prof. Dr. D. Enders, Dr. B. Bhushan Lohray
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

** Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von den Firmen BASF AG, DEGUSSA AG, Bayer AG und Wacker Chemie GmbH gefördert.