

Trockne eingengt und der Rückstand in 100 mL Pentan aufgenommen. Aus der nochmals zentrifugierten, zur Hälfte eingengten Lösung kristallisiert bei  $-30^{\circ}\text{C}$  rotbraunes Dimer **1**, Ausbeute 3.35 g (4.54 mmol; 33.5%).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ , ext. TMS):  $\delta = 94.07, 86.84, 20.89, -82.29$ .

**3**: 0.573 g (0.76 mmol) **1** in 50 mL Diethylether werden unter CO (1 bar) bei  $-78^{\circ}\text{C}$  1 h, danach bei Raumtemperatur noch 12 h gerührt. Die tief rotbraune Lösung wird im Vakuum eingengt, das Rohprodukt in Pentan/Dichlormethan (3:1) aufgenommen und zentrifugiert. Bei  $-35^{\circ}\text{C}$  erhält man 0.404 g (0.95 mmol, 66%) rotbraune, glänzende Kriställchen vom Schmp.  $112-115^{\circ}\text{C}$  (Zers.).  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ext. TMS):  $\delta = 4.68$  (s, 1H, Ring-H), 2.85 (sept, br, 2H,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.73 (sept, br, 2H,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.37 (d, br, 12H,  $\text{CH}_3$ ), 1.21 (d, br, 12H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ext. TMS):  $\delta = 214.5$  (2C, CO), 109.1 (2C, Ring- $\text{CCHMe}_2$ ), 106.5 (2C, Ring- $\text{CCHMe}_2$ ), 77.6 (1C, Ring-CH), 25.2, 25.0, 23.8, 23.3, 22.9 (Alkyl-C-Atome; das Signal bei  $\delta = 25.2$  ist aufgrund der Überlagerung zweier Alkyl-C-Signale besonders intensiv); IR (Toluol):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2024$  (st), 1977 (st) (CO).

**4**: Zu einer auf  $-30^{\circ}\text{C}$  gekühlten Suspension von 4.82 g (15.8 mmol)  $[\text{FeBr}_2(\text{DME})]$  in 40 mL DME wird eine Lösung von 5.48 g (15.4 mmol)  $\text{LiC}_4(\text{CHMe}_2)_5$  in 80 mL DME innerhalb von 90 min zugegeben und 30 min bei dieser Temperatur gerührt. Dann wird die Mischung unter CO 30 min bei  $-30^{\circ}\text{C}$  gerührt und allmählich auf Raumtemperatur erwärmt, wobei von Zeit zu Zeit verbrauchtes CO ergänzt wird. Aufarbeitung wie unter **3** beschrieben ergibt 5.02 g (10.7 mmol, 70%) rotbraunes Produkt, welches sich oberhalb von  $120^{\circ}\text{C}$  zersetzt.  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , ext. TMS):  $\delta = 215.7$  (s, 2C, CO), 107.7 (s, br, 5C, Ring-C), 25.9 (d,  $^1J(\text{C,H}) = 127$  Hz, 5C,  $\text{CHMe}_2$ ), 24.5 (q,  $^1J(\text{C,H}) = 126$  Hz, 10C,  $\text{CH}_3$ ); IR (Toluol):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 2021$  (sst), 1974 (st) (CO).

**5**: Eine Lösung von 0.457 g (1.08 mmol) **3** in 20 mL THF wird mit 0.045 g (1.15 mmol) Kalium bei Raumtemperatur 20 h gerührt, danach im Vakuum zur Trockne eingengt. Extraktion mit 10 mL Diethylether und Abkühlen der zentrifugierten, auf  $-5$ – $6$  mL eingengten Lösung auf  $-30^{\circ}\text{C}$  ergibt 0.106 g (0.163 mmol, 30%) rotviolett, mikrokristallines Produkt, welches sich oberhalb von  $120^{\circ}\text{C}$  zersetzt.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 4.34$  (2s, überlagert, 3H, Ring-H), 3.15 (sept, 2H,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.78 (2sept, überlagert, 3H,  $\text{CHMe}_2$ ), 2.70 (sept, 2H,  $\text{CHMe}_2$ ), 1.62 (d,  $^3J = 7.1$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.36 (d,  $^3J = 6.6$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.32 (d,  $^3J = 7.1$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.21 (d,  $^3J = 6.7$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.15 (d,  $^3J = 6.8$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 1.05 (d,  $^3J = 6.7$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ ), 0.92 (d,  $^3J = 6.7$  Hz, 6H,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C-NMR}$  (100 MHz,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 215.1$  (s, 2C, CO), 214.4 (s, 2C, CO), 115.7 (s, 2C, Ring- $\text{CCHMe}_2$ ), 109.9 (s, 2C, Ring- $\text{CCHMe}_2$ ), 107.9 (s, 1C, Ring- $\text{CCHMe}_2$ ), 104.6 (s, 2C, Ring- $\text{CCHMe}_2$ ), 92.4 (d,  $^1J(\text{C,H}) = 165$  Hz, 2C, Ring-CH), 82.3 (d,  $^1J(\text{C,H}) = 172$  Hz, 1C, Ring-CH), 27.1, 26.9, 26.4, 25.8, 25.5, 25.4, 24.9, 24.1, 23.6, 23.2, 22.1 (Methin- und Methyl-C-Atome, überlagert). IR (Nujol):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1924$  (st), 1757 (st) (CO).

**6**: Eine Lösung von **7** ergab beim Rühren mit Quecksilber im Überschuss in THF **6** als gelbes, sehr schwerlösliches Pulver in nahezu quantitativer Ausbeute. IR (Nujol):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1932$  (st), 1894 (st) (CO).

**7**: Eine Lösung von 679 mg (1.45 mmol) **4** in 20 mL THF wird mit 115 mg (2.90 mmol) kleingeschnittenem Kalium 20 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird im Vakuum entfernt und der Rückstand dreimal mit je 10 mL Pentan gewaschen. Ausbeute: 441 mg (0.90 mmol, 62%) orangefarbenes Kaliumsalz **8**. IR (Nujol):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1820$  (st, br), 1807 (st, br), 1722 (st, br) [18]. 500 mg (1.17 mmol) **8** und 228 mg (1.17 mmol) Silbertetrafluoroborat werden bei  $-30^{\circ}\text{C}$  unter Rühren mit 15 mL gekühltem THF versetzt. Das Reaktionsgemisch wird auf Raumtemperatur aufgetaut und noch 1 h gerührt. Die dunkelgrüne Lösung wird über Celite filtriert und zur Trockne eingengt. Man erhält 409 mg (1.06 mmol, 90%) olivgrünes Pulver, welches bei  $10^{-2}$  mbar ab  $70^{\circ}\text{C}$  sublimiert.  $^1\text{H-NMR}$  (400 MHz,  $343$  K,  $\text{C}_6\text{D}_6$ ):  $\delta = 8.67$  (br, 15H,  $\text{CH}_3$ , vermutlich proximal), 6.51 (br, 5H, CH), 4.50 (br, 15H,  $\text{CH}_3$ , vermutlich distal). IR (Toluol):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1975$  (st), 1901 (st); IR (KBr):  $\tilde{\nu} [\text{cm}^{-1}] = 1916$  (sst), 1759 (br, st). Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus Petrolether bei  $-30^{\circ}\text{C}$  erhalten.

Eingegangen am 17. Mai 1996 [Z 9125]

**Stichworte:** Cyclopentadienylkomplexe · Eisenverbindungen · High-spin-Komplexe · Radikale

- [8] Cyclopentadienylkomplexe mit High-spin-Elektronenkonfiguration sind bislang unseres Wissens nur von Mangan bekannt: a) C. G. Howard, G. S. Girolami, G. Wilkinson, M. Thornton-Pett, M. B. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2033–2040; b) J. Heck, W. Massa, P. Weinig, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 699–700; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *23*, 722–723; c) N. Hebenanz, F. H. Köhler, G. Müller, J. Riede, *ibid.* **1986**, *108*, 3281–3289; d) Übersicht über offenschalige Übergangsmetallkomplexe: R. Poli, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2135–2204.
- [9] H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1994**, *127*, 1335–1342.
- [10] Dieser Komplex ist lange bekannt: E. O. Fischer, W. Hafner, H. O. Stahl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1955**, *282*, 47.
- [11] B. D. Moore, M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1819–1822.
- [12] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2007.
- [13] I. Kuksis, M. C. Baird, *Organometallics* **1994**, *13*, 1551–1553.
- [14] Kristallstrukturdaten von **7**:  $\text{C}_{22}\text{H}_{15}\text{FeO}_2$ ;  $T = 193$  K, triklin, Raumgruppe  $P\bar{1}$ ,  $a = 1.0392(2)$ ,  $b = 1.0489(2)$ ,  $c = 1.0536(2)$  Å,  $\alpha = 105.44(3)$ ,  $\beta = 106.30(3)$ ,  $\gamma = 101.22(3)^{\circ}$ ,  $V = 1016.5(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.265$  g cm<sup>-3</sup>,  $F(000) = 418$ ,  $\lambda = 71.073$  pm,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.754$  mm<sup>-1</sup>. Die Datensammlung erfolgte auf einem Stoe-Siemens-AED-Diffraktometer. Die Intensitätsmessungen wurden an einem schockgeköhlten Kristall ( $0.3 \times 0.1 \times 0.05$  mm) im Öltropfen [19] nach der  $2\theta/\omega$ -Methode in einem Bereich von  $8^{\circ} \leq 2\theta \leq 45^{\circ}$  durchgeführt. Von 2660 gesammelten Reflexen waren 2660 unabhängig; 2659 wurden zur Verfeinerung von 296 Parametern (84 restraints) benutzt; Maximum und Minimum der Differenz-Fourier-Synthese 0.534 bzw. 0.477 e Å<sup>-3</sup>,  $R1 [F > 2\sigma(F)] = 0.0595$ ,  $wR2$  (alle Daten) = 0.1281 mit  $R1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$  und  $wR2 = (\sum W(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum W(F_c^2)^2)^{0.5}$ . Die Struktur wurde mit Direkten Methoden (SHELXS92) [20] gelöst und mit Vollmatrix nach dem Kleinst-Fehlerquadrat-Verfahren gegen  $F^2$  (SHELXL-93) [21] verfeinert. Die Wasserstoffatompositionen wurden nach dem Reitermodell verfeinert. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-121“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: teched@chemcrs.cam.ac.uk).
- [15] a) E. D. Jemmis, A. R. Pinhas, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2576–2585, zit. Lit.; b) L. F. Dahl, E. R. de Gil, R. D. Feltham, *ibid.* **1969**, *91*, 1653–1664; c) C. F. Putnik, J. J. Welter, G. D. Stucky, M. J. D'Aniello, Jr., B. A. Sosinsky, J. F. Kirner, E. L. Muetterties, *ibid.* **1978**, *100*, 4107–4116.
- [16] A. Mitschler, B. Rees, M. S. Lehmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3390–3397.
- [17] M. V. Andreocci, M. Bossa, C. Cauletti, R. Paolesse, G. Ortaggi, T. Vondrak, M. N. Piancastelli, M. Casarin, M. Dal Colle, G. Granozzi, *J. Organomet. Chem.* **1989**, *366*, 343–355.
- [18] Das Auftreten von drei Banden im IR-Spektrum von **8** könnte möglicherweise mit dem Auftreten zweier unterschiedlicher Konformationen des Pentaisopropylcyclopentadienyl-Ringes zusammenhängen: siehe dazu: H. Sitzmann, *Chem. Ber.* **1990**, *123*, 2311–2315.
- [19] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, *26*, 615.
- [20] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1990**, *46*, 467.
- [21] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Programm zur Kristallstrukturverfeinerung, Göttingen, **1993**.

## Diastereoselektive Addition von *n*-Butyllithium an 2-Phenylpropanal – Lösungsmittel- und Temperatureinflüsse: eine neue Beurteilung\*\*

Gianfranco Cainelli\*, Daria Giacomini\*, Paola Galletti und Andrea Marini

Der Mechanismus der asymmetrischen Induktion bei der Reaktion  $\alpha$ -chiraler Aldehyde und Ketone ist seit der richtungsweisenden Arbeit von Cram und Kopecky<sup>[1]</sup> Gegenstand an-

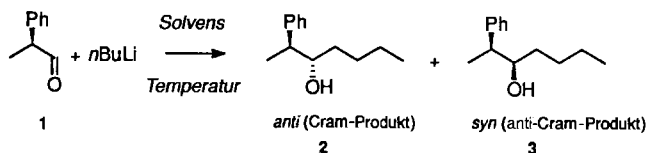
[\*] Prof. Dr. G. Cainelli, Dr. D. Giacomini, P. Galletti, A. Marini  
Dipartimento di Chimica „G. Ciamician“  
Via Selmi, 2, I-40126 Bologna (Italien)  
Telefax: Int. + 51/25-9456  
E-mail: cainelli@ciam01.unibo.it

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Ministero dell'Università e della Ricerca Scientifica e Tecnologica (MURST) und von der Universität Bologna unterstützt. Wir danken Micaela Fabbri für die HPLC-Analysen.

dauernder Spekulationen. Unter den vielen Faktoren, die die Diastereoseitenselektivität beeinflussen, hat man die Rolle des Lösungsmittels bisher unterschätzt. Wir konnten vor kurzem zeigen, daß bei der nucleophilen Addition an O-geschützte (2*S*)-Milchsäurealdehyde<sup>[2]</sup> und deren korrespondierende *N*-(Trimethylsilyl)imine<sup>[3]</sup> die Diastereoselektion stark vom Lösungsmittel und der Temperatur abhängt. In diesen  $\alpha$ -Oxo-Substraten wurde oft die Chelatbildung zur Erklärung des stereochemischen Verlaufs bei Reaktionen mit metallorganischen Reagentien herangezogen, so daß über die Diastereoselektion häufig im Sinne einer Gegenüberstellung des Mechanismus mit und ohne Chelatbildung diskutiert wurde<sup>[4]</sup>.

Hier konzentrieren wir uns auf den Einfluß von Lösungsmittel und Temperatur auf die Diastereoseitenselektivität bei nucleophilen Additionen an racemisches 2-Phenylpropanal **1**<sup>[5]</sup>. Reetz et al.<sup>[6]</sup> berichteten schon früher über die hohe Cram-Selektivität dieses Substrates (90–94%) bei Reaktionen mit *n*-Butyllithium unter Standardbedingungen (THF, –78 °C), während die Reaktion bei Verwendung von *n*-Pentan weniger selektiv verlief. Wir beschreiben hier eine systematische Studie über die Diastereoseitenselektivität bei Reaktionen von **1** mit *n*-Butyllithium unter Verwendung von Kohlenwasserstoffen und Ethern als Lösungsmitteln.

**1** wurde in wasserfreien Solventien mit einer stöchiometrischen Menge *n*-Butyllithium umgesetzt (1.6 M Lösung in Hexan). Die Reaktionstemperatur wurde über den Bereich zwischen Schmelz- und Siedepunkten der Lösungsmittel variiert (Schema 1). Der *de*-Wert der Produkte **2** und **3** wurde HPL-



Schema 1. Synthese von **2** und **3**. Lösungsmittel: THF, *tert*-Butylmethylether, 1,4-Dioxan, Propan, *n*-Pentan, *n*-Hexan, *n*-Octan, *n*-Decan, *n*-Dodecan, Cyclohexan und Cyclopentan.

chromatographisch unter Verwendung der rohen Reaktionslösung bestimmt<sup>[7]</sup>. Die mit den Lösungsmitteln THF, *t*BuOMe, 1,4-Dioxan und *n*-Hexan erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Mit der modifizierten Eyring-Gleichung<sup>[8]</sup> [Gl. (a)] wurde die Temperaturabhängigkeit der *de*-Werte bestimmt (Abb. 1).

$$\ln P = -(\Delta\Delta H^\ddagger/RT) + (\Delta\Delta S^\ddagger/R) \quad (\text{a})$$

$$P = k_{\text{anti}}/k'_{\text{syn}} = I/I'; \quad k, k' = \text{Bruttogeschwindigkeitskonstanten}$$

$$I, I' = \text{Flächenprozentage in den HPL-Chromatogrammen von 2 bzw. 3}$$

Bei niedrigen Temperaturen führt die Verwendung von THF zu den besten Diastereoselektivitäten, während Reaktionen in *t*BuOMe und 1,4-Dioxan niedrigere *de*-Werte liefert. Bei allen Ethern konnte eine kontinuierliche, lineare Korrelation zwischen dem  $\ln(\text{anti/syn})$ -Wert und der reziproken Temperatur festgestellt werden; im Gegensatz dazu tritt bei der in *n*-Hexan durchgeführten Reaktion eine Inversionstemperatur  $T_{\text{inv.}}$  auf<sup>[9]</sup>. Nur 5% THF in *n*-Hexan reichten aus, um ähnliche Ergebnisse wie bei Verwendung von reinem THF zu erhalten. Dies konnte einer direkten THF-Lithium-Wechselwirkung zugeschrieben werden, in der das Donorlösungsmittel als Ligand in der Koordinationssphäre des Lithiumzentrums wirkt<sup>[10]</sup>. Die Eyring-Diagramme für die mit linearen und cyclischen Kohlenwasser-

Tabelle 1. Temperatur- und Lösungsmiteleinfluß auf die Diastereoselektivität der nucleophilen Addition von *n*-Butyllithium an 2-Phenylpropanal. Die *de*-Werte wurden HPL-chromatographisch bestimmt.

Solvens	<i>T</i> [°C]	<i>de</i> [%]	<i>anti/syn</i>	Ausb. [%]
THF	–91	86	93:7	76
THF	–79	78	89:11	73
THF	–60	78	89:11	75
THF	–50	74	87:13	83
THF	–40	64	82:18	83
THF	–30	66	83:17	81
THF	–14	60	80:20	65
THF	2	46	73:27	80
<i>t</i> BuOMe	–86	82	91:9	78
<i>t</i> BuOMe	–69	82	91:9	60
<i>t</i> BuOMe	–60	74	87:13	76
<i>t</i> BuOMe	–40	70	85:15	73
<i>t</i> BuOMe	–31	70	85:15	60
<i>t</i> BuOMe	–15	66	83:17	96
<i>t</i> BuOMe	2	62	81:19	83
<i>t</i> BuOMe	23	56	78:22	78
<i>t</i> BuOMe	54	50	75:25	52
1,4-Dioxan	15	52	76:24	68
1,4-Dioxan	34	48	74:26	75
1,4-Dioxan	54	44	72:28	78
1,4-Dioxan	69	42	71:29	68
1,4-Dioxan	79	38	69:31	65
<i>n</i> -Hexan	–93	66	83:17	86
<i>n</i> -Hexan	–80	66	83:17	96
<i>n</i> -Hexan	–69	64	82:18	76
<i>n</i> -Hexan	–60	64	82:18	96
<i>n</i> -Hexan	–50	64	82:18	78
<i>n</i> -Hexan	–32	60	80:20	86
<i>n</i> -Hexan	–17	56	78:22	70
<i>n</i> -Hexan	–9	56	78:22	81
<i>n</i> -Hexan	4	54	77:23	81
<i>n</i> -Hexan	31	46	73:27	78
<i>n</i> -Hexan	54	42	71:29	76

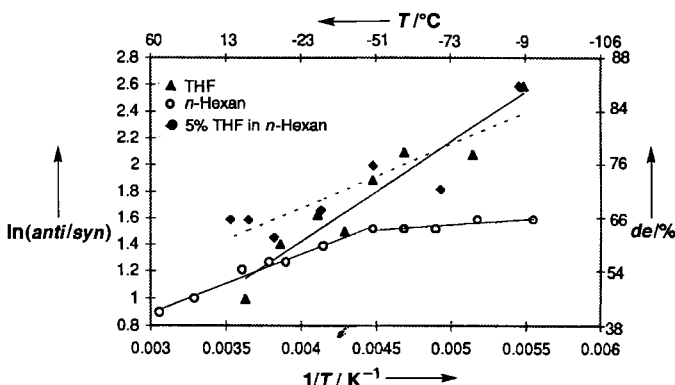
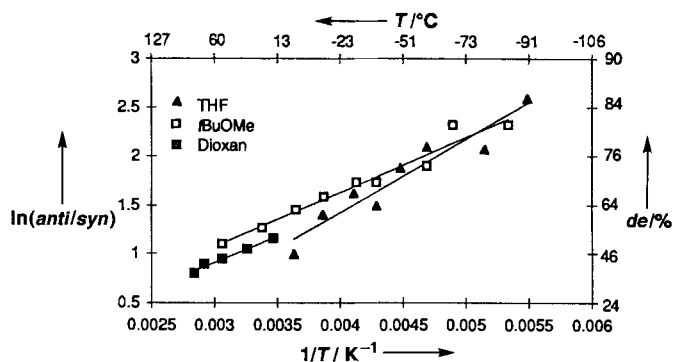


Abb. 1. Eyring-Diagramme für die bei der nucleophilen Addition von *n*BuLi an **1** bei unterschiedlichen Temperaturen in mehreren Lösungsmitteln erhaltenen *de*-Werte.

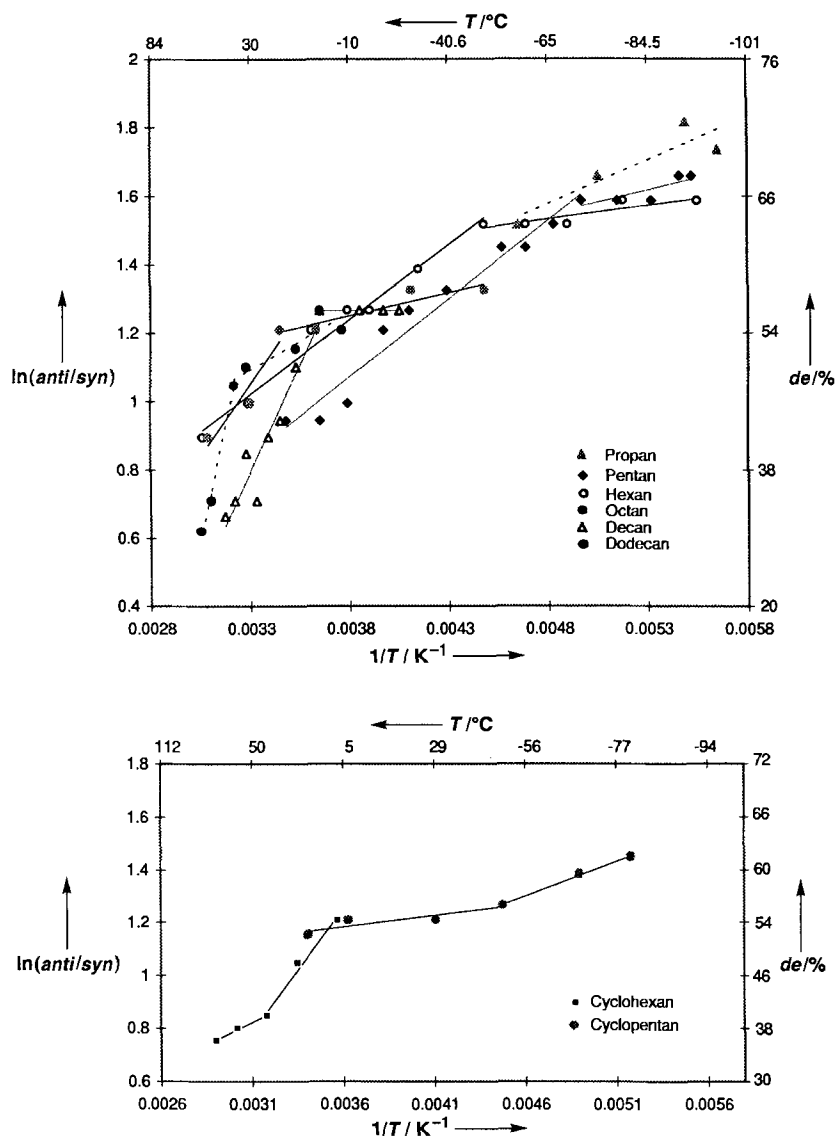


Abb. 2. Eyring-Diagramme für die bei der nucleophilen Addition von  $n\text{BuLi}$  an **1** bei unterschiedlichen Temperaturen in mehreren Lösungsmitteln erhaltenen  $de$ -Werte.

stoffen erhaltenen Ergebnisse sind in Abbildung 2 gezeigt. Jede Aldehyd-Lösungsmittel-Kombination weist zwei lineare Bereiche auf, und in allen Fällen konnten wir eine charakteristische Inversionstemperatur feststellen<sup>[11]</sup>. Interessanterweise sind die Inversionspunkte von linearen und cyclischen Kohlenwasserstoffen Scheitelpunkte mit entgegengesetzter Orientierung. Die Ergebnisse korrelieren direkt mit der Kettenlänge des Lösungsmittels. Beim Vergleich von Propan mit  $n$ -Dodecan fällt eine niedrigere Diastereoseitenselektivität bei längerer Kettenlänge auf. Deshalb scheint es so, als könne trotz der geringen Wechselwirkung apolarer, aprotischer Solventien mit dem gelösten Stoff – da nur die nichtspezifisch gerichteten, die Induktions- und die Dispersionskräfte wirken können – die Diastereoselektivität durch Verwendung eines kurzkettigen Lösungsmittels verdoppelt werden. Dies wurde unseres Wissens bei der Diskussion diastereofacialer Selektivität nie in Erwägung gezogen. Die Steigungen der Regressionsgeraden, die den enthalpischen Beitrag darstellen, sind in beiden Temperaturbereichen nicht sehr verschieden. Auf der anderen Seite sind die Unterschiede in den Achsenabschnitten ( $\Delta\Delta S^\ddagger$ ) bedeutend. So könnte der Einfluß der Kettenlänge einer entropischen Kontrolle über die Selektivität

tät dieser Art metallorganischer Additionen zugeschrieben werden.

Beträchtliche Aufmerksamkeit wurde auch der Bedeutung des Unterschieds  $\delta\Delta\Delta H^\ddagger = \Delta\Delta H_1^\ddagger - \Delta\Delta H_2^\ddagger$  ( $\Delta\Delta H_1^\ddagger$ ,  $T > T_{\text{inv}}$ , und  $\Delta\Delta H_2^\ddagger$ ,  $T < T_{\text{inv}}$ ) geschenkt. Trägt man  $\delta\Delta\Delta H^\ddagger$  und den Entropieterm  $\delta\Delta\Delta S^\ddagger$  für alle Kohlenwasserstoffe in ein Enthalpie/Entropie-Diagramm ein, stellt man eine streng lineare Korrelation fest. Aus der Steigung der Geraden (Abb. 3) läßt sich die Isoinversionstemperatur  $T_i$  zu 299 K (21 °C) bestimmen.

Im Gegensatz zu den mit dem  $N$ -(Trimethylsilyl)iminderivat von Milchsäurealdehyd erhaltenen Ergebnissen<sup>[3]</sup>, konnten wir mit **1** bei Reaktionstemperaturen nahe  $T_i$  keine optimale Selektivität erreichen, und darüber hinaus lieferten Lösungsmittel, deren Inversionstemperatur nahe der Isoinversionstemperatur liegt – etwa  $n$ -Decan und  $n$ -Dodecan – niedrigere Diastereoselektivitäten. Die Inversionstemperaturen aller linearen und cyclischen Kohlenwasserstoffe liegen zwischen 205 und 317 K, und  $T_{\text{inv}}$  nimmt bei linearen Kohlenwasserstoffen von  $n$ -Pentan zu  $n$ -Dodecan zu (Tabelle 2)<sup>[12]</sup>.

Sieht man die Inversionstemperatur als Eigenschaft jedes Substrat-Lösungsmittel-Paares an, so versagen alle Versuche,  $T_{\text{inv}}$  mit klassischen Solvenseigenschaften wie Dielektrizitätskonstante und Viskosität zu korrelieren. Interessanterweise konnten wir zwischen den Schmelzpunkten sowohl linearer als auch cyclischer Kohlenwasserstoffe und der Inversionstemperatur eine nichtthermodynamische Korrelation feststellen, deren Regressionsgerade eine Konfidenz von 0.96 aufwies (Abb. 4). Dies legt eine Beziehung zwischen Inversionstemperatur und dem beim Schmelzen auftretenden Phasenübergang nahe, und es könnte auch damit übereinstimmen, daß am Inversionspunkt ein Übergang zwischen zwei „Phasen“ stattfindet. Bei Lösungen könnte es sich um zwei unterschiedliche Sol-

vatisierungszustände handeln – einen geordneteren im Nieder-temperaturbereich –, die unterschiedliche  $k$ - und  $k'$ -Werte und daher unterschiedliche Diastereoselektivitäten aufweisen.

Die Bestimmung der Inversionstemperatur macht eine unerwartete Eigenschaft der Lösungsmittel deutlich, die deren eigentümlichen Einfluß auf die Diastereoseitenselektivität bestätigt.

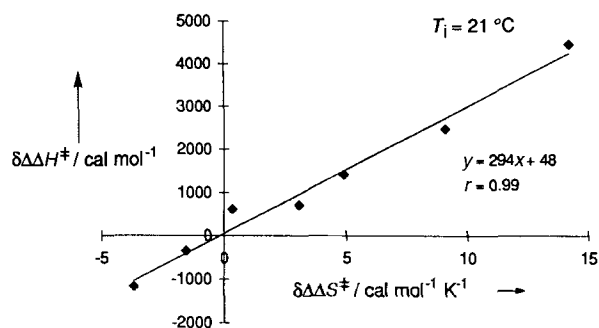


Abb. 3.  $\delta\Delta\Delta H^\ddagger/\delta\Delta\Delta S^\ddagger$ -Diagramm zur Bestimmung der Isoinversionstemperatur  $T_{\text{inv}}$ .

Tabelle 2. Schmelzpunkte [K] einiger Lösungsmittel und Inversionstemperaturen  $T_{inv}$  [K] der Reaktion von 1 zu 2 und 3 in diesen Lösungsmitteln.

Solvens	Schmp. [K]	$T_{inv}$ [K]
<i>n</i> -Pentan	143	205.3
<i>n</i> -Hexan	178	227.8
Cyclopentan	179	225.1
<i>n</i> -Octan	216	287
<i>n</i> -Decan	243	271.7
<i>n</i> -Dodecan	261	309.6
Cyclohexan	279.5	317

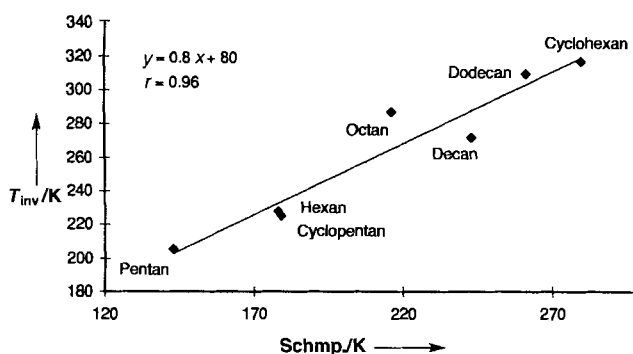


Abb. 4. Korrelation zwischen Schmelzpunkten und Inversionstemperaturen von Kohlenwasserstoffen.

### Experimentelles

In einem typischen Experiment wurde 1 (0.268 g, 2 mmol) in wasserfreiem Lösungsmittel (20 mL) unter Schutzgas gelöst und die Lösung auf die gewünschte Temperatur abgekühlt; dann wurden 2.2 mmol *n*BuLi (1.37 mL einer 1.6 M Lösung in *n*-Hexan) zugegeben. Nachdem der Aldehyd umgesetzt war (GC-Kontrolle) wurde die Reaktion bei 0 °C durch Zugabe einer gesättigten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung abgebrochen, mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 × 50 mL) extrahiert und die vereinigten Extrakte über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Die HPLC-Analyse dieses Produktgemisches lieferte das *anti/syn*-Verhältnis und den *de*-Wert. Nach säulenchromatographischer Reinigung an Kieselgel erhielt man eine Mischung der Alkohole 2 und 3, so daß die Ausbeute berechnet werden konnte.

Eingegangen am 27. Juni 1996 [Z9264]

**Stichworte:** Aldehyde · Asymmetrische Reaktionen · Inversionstemperatur · Lithiumverbindungen · Solvenseffekte

- 1993, 105, 1417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1329; J. Muzart, F. Hénin, J.-P. Pète, A. M'boungou-M'Passi, *Tetrahedron Asymmetry* **1993**, 4, 2531; J. Táth, I. Guo, B. E. Hanson, *Organometallics* **1993**, 12, 477.
- [10] C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, 2. Aufl., VCH, Weinheim, 1990.
- [11] Unserer Meinung nach gilt dieses Verhalten bei diastereoselektiven Reaktionen in Lösung recht allgemein. Immer dann, wenn es keine Inversionstemperatur gab, ließ sich dies mit einem begrenzten Temperaturbereich (die  $T_{inv}$ -Ergebnisse außerhalb des beobachtbaren Bereichs) oder damit erklären, daß die beiden Steigungen der linearen Korrelationen sich zu wenig unterscheiden, um den Scheitelpunkt erkennbar werden zu lassen.
- [12] Die Auftragung des  $\ln(\text{anti/syn})$ -Wertes über der reziproken Temperatur wies für Propan keine Inversionstemperatur auf, da bei dieser Reaktion die Inversionstemperatur niedriger sein könnte als die niedrigste Versuchstemperatur. In diesem Lösungsmittel war der Aldehyd bei  $T \leq -100^\circ\text{C}$  schlecht löslich und wurde kaum umgesetzt.

## Aggregatbildung durch Zink-Chlorine in unpolare Lösung – Bacteriochlorophyll-*c*-Modellverbindungen mit vertauschten Hydroxy- und Carbonylfunktionen\*\*

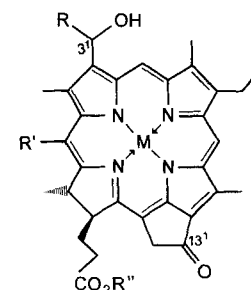
Aldo Jesorka, Teodor Silviu Balaban, Alfred R. Holzwarth\* und Kurt Schaffner

Das zentrale Metallatom und die 3<sup>1</sup>-Hydroxy- und 13<sup>1</sup>-Carbonylfunktionen sind von ausschlaggebender Bedeutung bei der Selbstorganisation des Zink-Chlorins 1 in unpolare Lösung (Hexan mit  $\leq 1$  Vol.-%  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) unter Bildung großer Aggregate<sup>[1]</sup>. Wir zeigen im folgenden, daß die Randbedingungen für solche Aggregatbildungen vertauschte Anordnungen dieser Hydroxy- und Carbonylfunktionen tolerieren. Dieser Befund ist von erheblicher Bedeutung angesichts der experimentellen – und durch Molecular-Modeling-Rechnungen gestützten – Erfahrung, daß das Ausmaß der Selbstorganisation sowie Art und Stabilität der Aggregate von Struktur Faktoren der Monomere insbesondere von einer diastereoselektiven Kontrolle durch die Konfiguration an C3<sup>1</sup> (z.B. in 2<sup>[2]</sup>) nebst sterischer Hinderung durch Substituenten<sup>[3]</sup> und Länge der Esterseitenkette beeinflußt werden<sup>[4]</sup>. Funktionell „inverse“ Zink-Chlorine (wie

- [1] D. J. Cram, K. R. Kopecky, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 5828.
- [2] G. Cainelli, D. Giacomini, F. Perciaccante, *Tetrahedron Asymmetry* **1994**, 5, 1913.
- [3] G. Cainelli, D. Giacomini, M. Walzl, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2336; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2150.
- [4] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **1984**, 96, 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, 23, 556.
- [5] Für die Untersuchungen der Diastereoseitenselektivität wurde racemischer Aldehyd eingesetzt. Es ist nur ein willkürlich gewähltes Enantiomer gezeigt.
- [6] M. T. Reetz, S. Stanchev, H. Haning, *Tetrahedron* **1992**, 48, 6813.
- [7] Die Diastereoselektivität der Produktbildung erhält man aus dem *de*-Wert des *anti*-Produkts, der aus dem Rohprodukt HPLC-chromatographisch ermittelt wurde (Accubond-OVS-SV-Säule, 25 × 4.6 cm,  $T = 35^\circ\text{C}$ , Fließgeschwindigkeit 1.5 mL min<sup>-1</sup>, Eluens  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$ . Gradient von 10 bis 100%  $\text{H}_2\text{O}$  in 45 min).
- [8] a) H. Eyring, *J. Phys. Chem.* **1935**, 3, 107; b) S. Glasstone, K. J. Laidler, H. Eyring, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York, **1941**, Kap. 4.
- [9] H. Buschmann, H.-D. Scharf, N. Hoffmann, P. Esser, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 480; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 477; K. J. Hale, J. H. Ridd, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 357; M. Palucki, P. J. Pospisil, W. Zhang, E. N. Jacobsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 9333; J. Brunne, N. Hoffmann, H.-D. Scharf, *Tetrahedron* **1994**, 50, 6819; T. Göbel, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.*

- 1, R = R' = H; R'' = CH<sub>3</sub>; M = Zn  
 2, R = R'' = CH<sub>3</sub>; R' = H; M = Zn  
 3, R = R' = CH<sub>3</sub>; R'' = C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>;  
 M = Mg (Bchl c<sub>2</sub>)

Schema 1. Die Zink-Chlorin-Modellverbindungen 1 und 2 [1, 2] und Bacteriochlorophyll (Bchl) c<sub>2</sub> (Stearylester) 3.



[\*] Prof. Dr. A. R. Holzwarth, Dipl.-Chem. A. Jesorka, Dr. T. S. Balaban, Prof. Dr. K. Schaffner  
 Max-Planck-Institut für Strahlenchemie  
 Postfach 10 13 65, D-45413 Mülheim an der Ruhr  
 Telefax: Int. + 208/306-3952  
 E-mail: holzwarth@mpi-muelheim.mpg.de

[\*\*] Wir danken Dr. D. Müller, Universität Bochum, für hochauflösende FAB-Massenspektren sowie M. Trinoga, J. Bitter und K. Sand für experimentelle Unterstützung.