

absorbieren, die hell gelben THF-Lösungen der Schwefelanaloga **3** und **4** bei 302 bzw. 301 nm. Die energieärmsten Banden werden Charge-Transfer-Übergängen zwischen den Orbitalen der freien Chalcogenid-Elektronenpaare und dem niedrigsten unbesetzten d-Orbital der Tantalzentren zugeschrieben. Hierbei ist der Betrag der Rotverschiebung (0.46 eV), die beim Übergang von der Schwefel- zur Selenverbindung beobachtet wird, mit der Differenz der ersten Ionisierungspotentiale dieser Chalcogenide (0.59 eV) vergleichbar^[15].

Unsere Synthesen der Verbindungen **1** und **2** machen lösliche Tantal-selenide bequem zugänglich. Vielleicht können die selengebundenen Lithium-Kationen durch geeignete Heteroatome ersetzt werden, wodurch eine Vielzahl heteronuclearer Selenidcluster herstellbar wäre.

Eingegangen am 5. November 1992 [Z 5666]

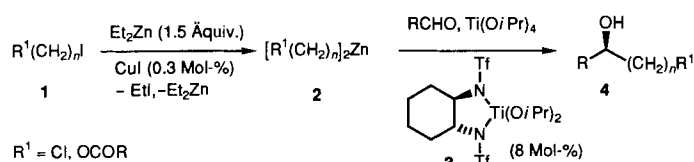
- [1] a) D. Fenske, J. Ohmer, J. Hachgenei, K. Merzweiler, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 1300; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 1277; b) *Superconductivity in Ternary Compounds I* (Hrsg.: O. Fischer, M. B. Maple), Springer, Berlin, **1982**; c) M. A. Ansari, J. A. Ibers, *Coord. Chem. Rev.* **1990**, *100*, 223; d) S. C. Lee, R. H. Holm, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 868; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 840; e) T. Saito, N. Yamamoto, T. Nagase, T. Tsuboi, K. Kobayashi, T. Yamagata, H. Imoto, K. Unoura, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 764.
- [2] a) C.-N. Chau, R. W. M. Wardle, J. A. Ibers, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2740; b) D. Kang, J. A. Ibers, *ibid.* **1988**, *27*, 549; c) S. Schreiner, L. E. Aleandri, D. Kang, J. A. Ibers, *ibid.* **1989**, *28*, 393; d) M. Latroche, J. A. Ibers, *ibid.* **1990**, *29*, 1503; e) Y.-j. Lu, J. A. Ibers, *ibid.* **1991**, *30*, 3317; f) A. C. Sutorik, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7754.
- [3] a) J.-H. Liao, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7400; b) *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 431.
- [4] a) „Li₂Se₂“ wird in einer stöchiometrischen Reaktion von Lithiummetall mit elementarem Selen in flüssigem Ammoniak hergestellt. Der flüssige Ammoniak wird mit einem wasser- und sauerstofffreien Argonstrom ausgetrieben unter Bildung eines rötlich braunen Pulvers. Vor seiner Verwendung wird dieses Pulver einige Male mit THF gewaschen, wodurch ein fleischfarbenes Pulver entsteht. Das Se/Li-Verhältnis der roten THF-Waschlösungen liegt vermutlich höher als in „Li₂Se₂“, und das erhaltene fleischfarbene Pulver enthält wahrscheinlich Li₂Se. b) „Li₂Se“ wird als weißes Pulver aus einem 1:1/16 Li/Se₈-Reaktionsgemisch in flüssigem Ammoniak hergestellt.
- [5] Alle Umsetzungen werden unter Argonatmosphäre in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt. Die Komplexe **1** und **2** ergaben zufriedenstellende Elementaranalysen. a) [Cp*Ta(Se)₃LiCl(thf)₃] **1**: gelbe Kristalle; ¹H-NMR (270 MHz, [D₈] THF, 30 °C): δ = 2.40 (s, Cp*); UV/VIS (THF): λ_{max} (ε) = 341 nm (19000); Raman (Kristall): ν̃₂₆₅ cm⁻¹ (s, Ta = Se); b) [Cp*Ta(Se)₃Li₂(tmeda)₂] **2**: gelbe Kristalle; ¹H-NMR (270 MHz, C₆D₆, 30 °C): δ = 2.51 (s, 15H, Cp*), 2.34 (s, 24H, (CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂), 2.15 (s, 8H, (CH₃)₂NCH₂CH₂N(CH₃)₂); UV/VIS (Benzol): λ_{max} (ε) = 341 nm (21000); Raman (Kristalle): ν̃₂₆₃ cm⁻¹ (s, Ta = Se).
- [6] Ein Einkristall von **1** oder **2** wurde in eine dünnwandige Glaskapillare gesetzt und diese unter Argon abgeschmolzen. Der Datensatz wurde bei Raumtemperatur auf einem Rigaku-AFC5R-Diffraktometer mit der ω-2θ-Aufnahmetechnik aufgenommen. Korrekturen der Lorentz- und Polarisierungseffekte sowie empirische Absorptionskorrekturen der Datenintensitäten wurden angewandt. Die Struktur wurde mit einem TEXSAN-Programmpaket gelöst und verfeinert. a) Kristalldaten von **1**, monoklin, P₂₁/n (Nr. 14), a = 8.681(2), b = 16.600(9), c = 21.817(5) Å, β = 90.29(2)°, V = 3144(2) Å³, Z = 4, ρ_{ver} = 1.744 g cm⁻³, 2θ_{max}(MoKα) = 50.1°. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und mit den Vollmatrix- und Kleinst-Fehlerquadrat-Methoden für 2961 beobachtete Reflexe mit I > 3.0σ(I) (298 Variablen, GOF = 2.03) bis zu einem R-Wert von 0.051 und zu einem R_w-Wert von 0.056 verfeinert. b) Kristalldaten von **2**, orthorhombisch, Pna2₁ (Nr. 33), a = 23.484(5), b = 9.949(2), c = 13.676(2) Å, V = 3195(2) Å³, Z = 4, ρ_{ver} = 1.661 g cm⁻³, 2θ_{max}(MoKα) = 50.8°. Die Struktur wurde mit der Patterson-Methode gelöst und mit den Vollmatrix- und Kleinst-Fehlerquadrat-Methoden bis zu einem R-Wert von 0.034 und zu einem R_w-Wert von 0.043 für 2407 beobachtete Reflexe mit I > 3.0σ(I) (288 Variable, GOF = 1.83) verfeinert. Weitere Einzelheiten der Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Informationen mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-56887, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) K. Tatsumi, Y. Inoue, A. Nakamura, R. E. Cramer, W. VanDoorne, J. W. Gilje, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 782; b) K. Tatsumi, Y. Inoue, H.

- Kawaguchi, M. Kohsaka, A. Nakamura, R. E. Cramer, W. VanDoorne, G. J. Taogoshi, P. N. Richmann, *Organometallics* **1993**, *12*, im Druck.
- [8] a) W. A. Herrmann, R. Serrano, H. Bock, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 364; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 383; c) J. Okuda, E. Herdtweck, W. A. Herrmann, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1254.
- [9] A. H. Klahn-Oliva, D. Sutton, *Organometallics* **1984**, *3*, 1313.
- [10] A. L. Rheingold, C. M. Bolinger, T. B. Rauchfuss, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1986**, *42*, 1878.
- [11] D. Fenske, P. G. Maué, *Z. Naturforsch. B* **1989**, *44*, 531.
- [12] K. Gregory, P. von R. Schleyer, R. Snaith, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 47.
- [13] R. D. Shannon, *Acta Crystallogr. Sect. A* **1976**, *32*, 751.
- [14] a) A. Müller, K. H. Schmidt, K. H. Tytko, J. Bouwma, F. Jellinek, *Spectrochim. Acta Part A* **1972**, *28*, 381; b) A. Müller, E. Diemann, R. Jostes, H. Bögge, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 934.
- [15] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, National Bureau of Standards, Washington, **1949**.

Enantioselektive katalytische Addition funktionalisierter Dialkylzinkverbindungen an β-stannylierte Aldehyde; eine einfache Methode zur Herstellung nichtracemischer β- und γ-funktionalisierter sekundärer Alkohole**

Von Walter Brieden, Roswitha Ostwald und Paul Knochel*

Vor kurzem haben wir eine neue generelle Methode zur Herstellung von Dialkylzinkverbindungen des Typs **2** aus den entsprechenden Alkyljodiden **1** entwickelt^[1]. Diese funktionalisierten zinkorganischen Reagentien sind außerordentlich nützlich für die katalytische asymmetrische Addition an Aldehyde in Gegenwart des chiralen Katalysators **3**^[1, 2]. Die Methode ermöglicht den Zugang zu polyfunktionalen sekundären Alkoholen **4** in beiden enantiomeren Formen mit einer hohen Enantioselektivität^[2m]. Als wir jedoch

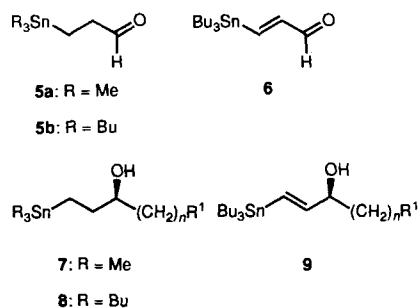


versuchten, die Reaktion an funktionalisierten Aldehyden durchzuführen, z.B. an einem in γ-Stellung Sauerstoff-substituierten Aldehyd, fanden wir, daß man stöchiometrische Mengen des Katalysators **3** benötigt^[1]. In diesen Fällen wurden auch nur dann gute Ausbeuten erzielt, wenn *unfunktionalisierte* Diorganozinkverbindungen eingesetzt wurden. Wir berichten nun, daß dieses Problem nicht auftritt, wenn β-stannylierte Aldehyde wie **5a, b**^[3] oder **6**^[4] verwendet werden, und daß mit diesen Aldehyden polyfunktionalisierte Alkohole, die in einem zweiten Schritt in polysauerstoffhaltige Moleküle überführt werden können, gut zugänglich sind.

Die Aldehyde **5** und **6** reagieren unter milden Bedingungen (–35 bis –25 °C, 16 h für **5a, b** und –60 bis –50 °C, 2 h für **6**) mit den Diorganozinkverbindungen **2** und liefern in guten bis sehr guten Ausbeuten (67–89 %) und Enantioselektivität

[*] Prof. Dr. P. Knochel, Dr. W. Brieden, R. Ostwald
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 260), dem Fonds der Chemischen Industrie sowie dem Petroleum Research Fund, der von der American Chemical Society verwaltet wird, gefördert. Dr. U. Klar und Dr. D. Ventur (Schering AG) danken wir für Chemikalienspenden.



ten (90–97% *ee*)^[5] die stanniierten Alkohole **7–9** (Tabelle 1). Alle Reaktionen können in Gegenwart katalytischer Mengen von **3** (ca. 8 Mol-%) durchgeführt werden.

Tabelle 1. Stanniierte sekundäre Alkohole des Typs **7–9**, die durch die katalytische asymmetrische Addition von $[\text{R}^1(\text{CH}_2)_n]_2\text{Zn}$ **2** an die Aldehyde **5** und **6** erhalten wurden.

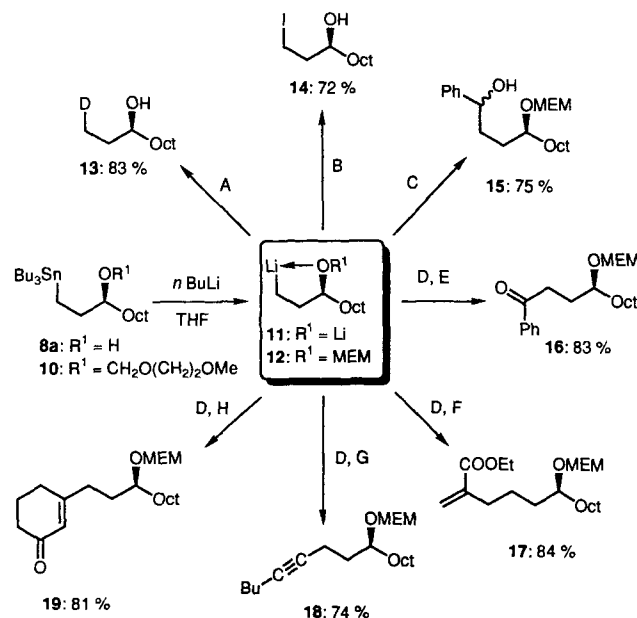
5/6	$\text{R}^1(\text{CH}_2)_n$ in 2	7–9	Ausb. [%] [a]	<i>ee</i> -Wert [%]	$[\alpha]_D^{20}$ [b]
5a	Et	7a	89	93	+3.1
5a	Octyl	7b	80	97	–0.74
5b	Octyl	8a	82	93	–1.0
5b	$(\text{CH}_2)_4\text{OAc}$	8b	85	93	–1.8
5b	$(\text{CH}_2)_5\text{OAc}$	8c	81	92	–1.4
5b	$(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$	8d	79	95	–2.0
6	Et	9a	87	90	–0.30
6	Pentyl	9b	88	92	–0.21
6	Octyl	9c	72	90	–0.23
6	$(\text{CH}_2)_5\text{OAc}$	9d	75	91	–0.15
6	$(\text{CH}_2)_4\text{Cl}$	9e	69	95	–1.75
6	$(\text{CH}_2)_3\text{OCO}t\text{Bu}$	9f	67	90	–1.50

[a] Die Ausbeuten beziehen sich auf isolierte Reinprodukte, die die erwarteten spektroskopischen Daten zeigten (^1H -NMR-, ^{13}C -NMR-, IR- und Massenspektren). [b] Die Drehwerte wurden in Benzol gemessen.

Eine Esterfunktion oder ein Halogenatom in der Zinkverbindung **2** wird toleriert, und selbst wenn die Estergruppe relativ nah am Metall (in γ -Stellung) ist, stört sie die Reaktion nicht (z.B. Bildung von **9f**). Diese Methode ermöglicht eine einstufige enantioselektive Synthese von **9b** (88%, 92% *ee*), einem Baustein für Prostaglandine und Leukotriene^[6].

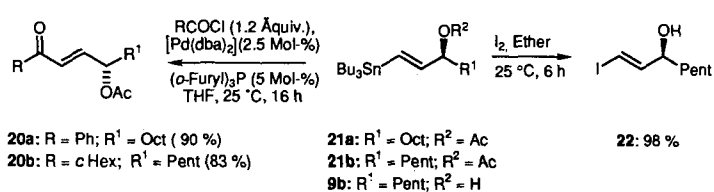
Die Alkohole **7–9** können auch leicht destanniiert werden und eröffnen damit den Weg zu anderen wichtigen Verbindungsklassen. Die Umsetzung von *n*-Butyllithium (3 Äquiv., THF, –25 °C, 12 h) mit **8a** liefert das γ -lithierte Lithiumalkoholat **11** ($\text{R}^1 = \text{Li}$) in guter Ausbeute (Schema 1). Eine Deuterolyse von **11** ergibt den deuterierten Alkohol **13** (83%, >95% Deuterierungsgrad), während eine Iodolyse zu 1-Iod-3-undecanol **14** (72%) führt. Aufgrund der geringen Reaktivität von **11**, die man mit einer Chelatisierung des γ -Lithiums mit der OLi-Gruppe^[7] erklären kann, konnte diese Verbindung nur mit wenigen Elektrophilen umgesetzt werden. Durch die Überführung von **8** in den Methoxyethoxymethyl(MEM)-ether **10** gelang die Herstellung der reaktiveren Lithiumverbindung **12**. Dessen Umsetzung mit Benzaldehyd führt zu dem 1,4-Diolderivat **15** (1:1-Gemisch der beiden Diastereomere, 75%). Die Ummetallierung von **12** mit dem THF-löslichen Kupfer-Salz $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ ^[8] ergibt ein Kupferreagens, welches mit unterschiedlichen Elektrophilen in guten Ausbeuten reagiert. Besonders interessant ist die Benzoylierung von **12**, die das chirale Homoaldolprodukt **16** (83%) liefert. Die Allylierung des Kupferreagens von **12** mit Ethyl- α -(brommethyl)-acrylat^[9] ergibt den ungesättigten Ester **17** (84%), während

die Reaktion mit 1-Iodhexin den acetylenischen Ether **18** (74%) liefert. Über eine Additions-Eliminierungs-Sequenz mit dem Kupferderivat von **12** und 3-Iod-2-cyclohexanon^[10] ist das ungesättigte Keton **19** (81%) zugänglich. Diese Reaktionen zeigen, daß das chirale stanniierte Alkoholderivat **10** für die Herstellung einer Reihe von hochfunktionalisierten sekundären Alkoholen in optisch aktiver Form eingesetzt werden kann^[11].



Schema 1. A: D_2O , –25 °C; B: 1) MgBr_2 ; 2) I_2 , –25 °C; C: PhCHO (2 Äquiv.), –25 °C; D: $\text{CuCN} \cdot 2\text{LiCl}$ (2 Äquiv.), –20 bis 20 °C; E: PhCOCl (2.5 Äquiv.), –25 °C, 1 h; F: Ethyl- α -(brommethyl)acrylat (3 Äquiv.), –25 °C, 0.5 h; G: 1-Iodhexin (2.5 Äquiv.), –25 °C, 8 h; H: 3-Iod-2-cyclohexen-1-on (2.5 Äquiv.), –25 °C, 1 h.

Auch der ungesättigte Alkohol **9** eignet sich als Vorläufer einer Reihe interessanter *hochfunktionalisierter* Alkohole. So liefert die Reaktion des Acetates **21a** mit Benzoylchlorid in Gegenwart von Bis(dibenzylidenacetone)palladium $[\text{Pd}(\text{dba})_2]$ (2.5 Mol-%)^[12] und Tri-*o*-furylphosphan (5 Mol-%)^[13] das γ -Acetoxyketon **20a** in 90% Ausbeute ($[\alpha]_D^{20} = -8.5$), während **21b** mit Cyclohexancarbonsäurechlorid zum Keton **20b** (83%); E: *Z*-Gemisch ca. 9:1) reagiert. γ -Alkoxy- α,β -ungesättigte Carbonylderivate wie **20** addieren mit guter Diastereoselektivität eine Reihe von Nucleophilen, und unser hochenantioselektiver Zugang zu diesen Verbindungsklassen eröffnet neue Möglichkeiten^[14]. Eine Iodolyse des Alkohols **9b** (I_2 , Ether, 20 °C, 5 h)^[15] liefert das Iodid **22** in exzellenter Ausbeute (98%, $[\alpha]_D^{20} = +4.0$).



Fazit: Die enantioselektive Addition von Dialkylzinkverbindungen an die stanniierten Aldehyde **5** und **6** ergibt chirale Alkohole, die sich durch Standardumwandlungen der Kohlenstoff-Zinn-Bindung leicht in chirale polyfunktionelle Alkohole überführen lassen.

Experimentelles:

In einem 100-mL-Dreihalskolben, der mit Thermometer, Argon-Einlaß und Septum ausgestattet ist, werden 3.8 mL (13 mmol) $\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4$ und 0.2 g (0.53 mmol) (1*R*,2*R*)-1,2-Bis(trifluorsulfonamido)cyclohexan in 3 mL trockenem Toluol vorgelegt. Das Reaktionsgemisch wird auf 40–45 °C während 0.5 h erwärmt und danach auf –60 °C abgekühlt. Bis(4-chlorbutyl)zink (ca. 15 mmol; hergestellt aus 8.2 g (38 mmol) 1-Chlor-4-iodbutan, 6.0 mL (59 mmol) Et_2Zn und einer katalytischen Menge (20 mg, 0.11 mmol) CuI ; 50 °C, 16 h) [1] wurden in 16 mL trockenem Toluol gelöst und zu der gekühlten Reaktionslösung gegeben. Nach 5 min wird der Aldehyd **5b** (1.96 g, 5.65 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird 16 h bei –35 °C gerührt (ca. 2 h bei –60 °C im Fall von **6**) und wie üblich aufgearbeitet. Das entstandene Öl wird durch Flash-Chromatographie gereinigt (Hexan-Ether = 4:1) und liefert den reinen Alkohol **8d** als farbloses Öl (1.97 g, 79% Ausbeute; $[\alpha]_D^{20} = -2.0$ ($c = 8.95$, C_6H_{12})). Im Falle des Aldehydes **6** wird nur ein Überschuß von zwei Äquivalenten $[\text{R}^1(\text{CH}_2)_2]_2\text{Zn}$ benötigt.

Eingegangen am 10. Dezember 1992 [Z. 5742]

- [1] M. J. Rozema, S. Achyutha Rao, P. Knochel, *J. Org. Chem.* **1992**, *57*, 1956–1958.
- [2] Der Katalysator **3** wurde für die enantioselektive Addition von Et_2Zn an unfunktionalisierte Aldehyde schon eingesetzt: a) M. Yoshioka, T. Kawakita, M. Ohno, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 1657–1660; b) H. Takahashi, T. Kawakita, M. Yoshioka, S. Kobayashi, M. Ohno, *ibid.* **1989**, *30*, 7095–7098; c) H. Takahashi, T. Kawakita, M. Ohno, M. Yoshioka, S. Kobayashi, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5691–5700. Andere Ti-katalysierte enantioselektive Additionen von R_2Zn an Aldehyde wurden beschrieben: d) A. K. Beck, B. Bastani, D. A. Plattner, W. Petter, D. Seebach, H. Braunschweiger, P. Gysi, L. LaVecchia, *Chimia* **1991**, *45*, 238–244; e) B. Schmidt, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 100–101; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 99–101; f) D. Seebach, L. Behrendt, D. Felix, *ibid.* **1991**, *103*, 991–992 bzw. **1991**, *30*, 1008–1009; g) B. Schmidt, D. Seebach, *ibid.* **1991**, *103*, 1383 bzw. **1991**, *30*, 1321; h) J. L. v. d. Bussche-Hünnefeld, D. Seebach, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5719–5730. Ausgezeichnete Übersichtsartikel, die die enantioselektive Addition von Et_2Zn an Aldehyde diskutieren: i) D. A. Evans, *Science* **1988**, *240*, 420–426; j) R. Noyori, M. Kitamura, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 34–55; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 49–70; k) K. Soai, S. Niwa, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 833–856; l) R. O. Duthaler, A. Hafner, *ibid.* **1992**, *92*, 807–852. m) Sowohl (1*R*,2*R*)- als auch (1*S*,2*S*)-1,2-Diaminocyclohexan sind durch eine einfache Racematspaltung mit (*R,R*)- oder (*S,S*)-Weinsäure leicht erhältlich: F. Galsbol, P. Steenbol, B. Sondergaard-Sorensen, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 3605–3611.
- [3] Y. Ueno, M. Ohta, M. Okawara, *Tetrahedron Lett.* **1982**, *23*, 2577–2580.
- [4] a) P. A. Wender, S. McN. Sieburth, J. J. Petraitis, S. K. Singh, *Tetrahedron* **1981**, *37*, 3967–3975; b) I. Beaudet, J.-L. Parrain, J.-P. Quintard, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 6333–6336; c) I. Marek, A. Alexakis, J. F. Normant, *ibid.* **1991**, *32*, 6337–6340; d) B. H. Lipshutz, E. L. Ellsworth, S. H. Dimock, D. C. Reuter, *ibid.* **1989**, *30*, 2065–2068; e) H. Imanieh, D. McLeod, P. Quayle, Y. Zhao, *ibid.* **1992**, *33*, 405–408.
- [5] Der Enantiomerenüberschuß (*ee*-Wert) wurde durch die Umwandlung der Alkohole in die entsprechenden Mandelsäureester mit (*S*)-(+)-*O*-Acetylmandelsäure ($[\alpha]_D^{25} = +153$ ($c = 2$, CH_2COCH_3)) und anschließende ^1H -NMR-Untersuchung (300 und 500 MHz) ermittelt. Zum Vergleich wurden in allen Fällen die racemischen Alkohole hergestellt: D. Parker, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1983**, 83–88.
- [6] a) R. Noyori, M. Suzuki, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 854–882; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 847–876; b) M. Suzuki, A. Yanagisawa, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3348–3349; c) Y. Morita, M. Suzuki, R. Noyori, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1785–1787; d) R. Noyori, S. Suga, K. Kawai, S. Okada, M. Kitamura, *Pure Appl. Chem.* **1988**, *60*, 1597–1606; e) P. W. Collins, C. J. Jung, A. Gasielki, R. Pappo, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 3187–3190; f) R. F. Newton, D. P. Reynolds, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1983**, 683–685; g) B. H. Lipshutz, E. L. Ellsworth, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7440–7441; h) K. A. Babiak, J. R. Behling, J. H. Dygos, K. T. McLaughlin, J. S. Ng, V. J. Kalish, S. W. Kramer, R. L. Shone, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7441–7442; i) Übersichtsartikel: F. Sato, Y. Kobayashi, *Synlett* **1992**, 849–857.
- [7] Ähnlich niedrige Reaktivitäten von Lithiumverbindungen, die ebenfalls eine OLi-Gruppe haben, wurden schon beschrieben: a) B. Mudryk, T. Cohen, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1866–1867; b) *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5760–5761.
- [8] P. Knochel, M. C. P. Yeh, S. C. Berk, J. Talbert, *J. Org. Chem.* **1988**, *53*, 2390–2392.
- [9] J. Villieras, M. Rambaud, *Synthesis* **1982**, 924–926.
- [10] E. Piers, I. Nagakura, *Synth. Commun.* **1975**, *5*, 193–201.
- [11] Alle Reaktionen wurden mit den racemischen Zinnderivaten **8a** und **10** (Addition von Octylmagnesiumiodid an **5b**) durchgeführt. Jedoch überprüfen wir, daß keine Racemisierung während der Herstellung der Lithiumverbindung oder der folgenden Umsetzung mit Elektrophilen auftritt. Von **8a** (93% *ee*) wurde die Lithiumverbindung hergestellt und mit

einem Überschuß Me_2SiCl behandelt. Man erhielt nach wäßriger Aufarbeitung 1-Trimethylsilyl-3-undecanol (79% Ausbeute, 93% *ee*; $[\alpha]_D^{20} = -4.0$ ($c = 6.69$, C_6H_6)).

- [12] a) Y. Takahashi, T. Ito, S. Sakai, Y. Ishii, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1970**, 1065–1066; b) M. F. Rettig, P. M. Maitlis, *Inorg. Synth.* **1977**, *17*, 134–137; c) G. Mignani, F. Leising, R. Meyrueix, H. Samson, *Tetrahedron Lett.* **1990**, *31*, 4743–4746; d) Y. Tamaru, H. Ochiai, T. Nakamura, Z. Yoshida, *ibid.* **1986**, *27*, 955–958; e) E. Negishi, V. Bagheri, S. Chatterjee, F.-T. Luo, J. A. Miller, A. T. Stoll, *ibid.* **1983**, *24*, 5181–5184.
- [13] a) J. K. Stille, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 504–519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, *25*, 508–524; b) V. Farina, S. R. Baker, D. A. Behigni, S. I. Hauck, C. Sapinoe, *J. Org. Chem.* **1990**, *55*, 5833–5847; c) V. Farina, B. Krishnan, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9585–9595; d) V. Farina, G. P. Roth, *Tetrahedron Lett.* **1991**, *32*, 4243–4246.
- [14] a) Y. Yamamoto, Y. Chounan, S. Nishii, T. Ibuka, H. Kitahara, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7652–7660; b) Übersichtsartikel: T. Ibuka, Y. Yamamoto, *Synlett* **1992**, 769–777.
- [15] G. A. Tolstikov, M. S. Miftakhov, N. A. Danilova, Y. L. Verl'der, *Synthesis* **1986**, 496–499.

Struktur und Symmetrie des Benzol-Kations**

Von Reiner Lindner, Hiroshi Sekiya, Bernhard Beyl und Klaus Müller-Dethlefs*

Struktur und Symmetrie des Benzolmoleküls, bereits eine Fragestellung der frühen Organischen Chemie, waren trotz vielfältiger Ansätze bis vor kurzem nicht vollständig geklärt. Insbesondere die Symmetrie der Gleichgewichtsstruktur im elektronischen Grundzustand gab immer wieder zu Diskussionen Anlaß^[1, 2]. Vor ein paar Jahren erst hat Ermer^[1] verdeutlicht, daß die D_{6h} -Symmetrie zwar durch eine Vielzahl experimenteller Ergebnisse und durch ab-initio-Rechnungen belegt ist, eine D_{3h} -Symmetrie aber nicht mit Sicherheit ausgeschlossen werden kann. Für den elektronischen Grundzustand $S_0\ ^1A_{1g}$ von Benzol wurde die D_{6h} -Symmetrie erst mit Hilfe von rotationsaufgelösten Mikrowellenspektren (von einfach und von zweifach deuteriertem Benzol) in der Gasphase bewiesen, da deren Analyse klar einer D_{3h} -Symmetrie entgegensteht^[3]. Auch für den ersten elektronisch angeregten Zustand, $S_1\ ^1B_{2u}$, wurden alle Spekulationen über eine Abweichung von der hexagonalen, planaren Struktur erst durch die hochauflösende Spektroskopie in der Gasphase, in diesem Fall durch dopplerfreie, rotationsaufgelöste Fluoreszenz-Anregungsspektren des $S_1 \leftarrow S_0$ -Übergangs, überzeugend widerlegt^[4].

Für das Benzol-Kation könnte man wegen der Störung des π -Elektronensystems durch Entfernen eines Elektrons eine Abweichung von der Struktur und der Symmetrie des neutralen Moleküls erwarten. Denkbar wäre etwa eine Reduktion zu einer dreizähligen Symmetrie, die einer „Lokalisierung“ der Doppelbindungen entsprechen würde, entweder nach D_{3h} unter Beibehaltung der planaren Struktur oder nach C_{3v} mit einer sesselförmigen Struktur (ähnlich der Sesselform von Cyclohexan). Vorstellbar ist aber auch eine Symmetriereduktion in der Ebene nach D_{2h} , wie sie aus theoretischen Überlegungen geschlossen wird^[5]. Die Analyse von Rydberg-Serien, die zum elektronischen Grundzustand

[*] Dr. K. Müller-Dethlefs, Dipl.-Phys. R. Lindner, Dr. H. Sekiya^[+], Dipl.-Phys. B. Beyl

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, W-8046 Garching

[+] Ständige Adresse: Institute of Advanced Material Study, Kyushu University, Fukuoka (Japan)

[**] Diese Arbeit wurde von der Kommission der Europäischen Gemeinschaften gefördert (Contract No. SC1-CT90-0462-(BRMD)). H. S. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für das einjährige Forschungstipendium 1991–1992.