

- [23] a) S. H. Bertz, E. H. Fairchild in *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, Vol. 2 (Hrsg.: L. Paquette), Wiley, New York, **1995**, S. 1312–1315 (CuBr), S. 1341–1343 (CuCN), S. 1346–1349 (CuI); b) S. H. Bertz, G. Dabbagh, L. M. Williams, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4414–4415 (CuOTf).
- [24] B. H. Lipshutz in *Advances in Metal-Organic Chemistry*, Vol. 4 (Hrsg.: L. S. Liebeskind), JAI Press, Greenwich, CT, **1995**, S. 1–64.
- [25] Zwei Klassen von echten Cupraten höherer Ordnung, die keine CN-Gruppen enthalten, sind bekannt: a) S. H. Bertz, G. Dabbagh, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3668–3670 (Aryl); b) F. Olbrich, J. Kopf, E. Weiss, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1136–1138; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1077–1079 (Alkinyl).

Analyse der Symmetrie von Kristallpackungskräften unter Nutzung des Tunnelns von Methylprotonen: eine Methode zum eindeutigen Nachweis des magnetischen Jahn-Teller-Effekts in Molekülen**

Upali A. Jayasooriya,* Roderick D. Cannon,
Christopher E. Anson, Elisha Karu,
Ahmed K. Saad, John P. Bourke, Gordon J. Kearley
und Ross P. White

Jüngere Arbeiten über mehrkernige Komplexe von Metallionen mit ungepaarten Elektronen scheinen eine vor einiger Zeit formulierte Hypothese zu bestätigen, nach der solche Komplexe zu struktureller Verzerrung neigen, die zu geringerer Symmetrie führt und auf Spinfrustration oder den magnetischen Jahn-Teller-Effekt zurückzuführen ist.^[1] So kristallisiert der Komplex $[\text{Cu}_4\text{OCl}_6(\text{OPPh}_3)_4]$ nach Röntgenbeugungsexperimenten in einem kubischen Gitter, in dem sich die Moleküle an Positionen mit Tetraedersymmetrie befinden, während neuere FTIR-Messungen eine geringere Symmetrie ergaben, die an der Aufspaltung der Schwingungsfrequenz des zentralen Sauerstoffatoms zu erkennen ist.^[2] Andere Systeme bilden trigonale Cluster, für die aus Messungen der inelastischen Neutronenstreuung folgt, daß sie bei tiefen Temperaturen nicht als gleichseitige Dreiecke vorliegen.^[3] Bevor man jedoch versucht, strukturelle Anomalien auf Kräfte innerhalb des Metallatomclusters zurückzuführen, sollte man klären, in welchem Maße sie von äußeren Einflüssen bestimmt sein könnten, die mit den elektronischen Kräften im Zentrum in keinem Zusammenhang stehen, wie Kristallpackungskräften oder sterischen Wechselwirkungen zwischen peripheren Ligandengruppen.

Klassisch geht man dabei so vor, daß man die Strukturen zweier Verbindungen vergleicht, die sich abgesehen von der

Asymmetrie der Elektronenkonfiguration chemisch soweit wie möglich ähneln. Dieses Vorgehen hat bei Untersuchungen des Jahn-Teller-Effekts in einkernigen Systemen zu guten Ergebnissen geführt, beispielsweise beim Vergleich der Strukturen von Kupfer(II)- und Zink(II)-Komplexen mit identischen Liganden und Gegenionen.^[4] Ein ähnliches Herangehen an das Phänomen der Spinfrustration oder des magnetischen Jahn-Teller-Effekts würde isostrukturelle Paare magnetischer und nichtmagnetischer mehrkerniger Komplexe erfordern, aber dafür geeignete Verbindungen sind bislang nicht bekannt. Eine weitere Möglichkeit ist die Einbettung des Clusters mit ungepaarten Elektronen in das Zentrum einer ausgedehnten Umgebung aus „weichen“ Liganden, wobei das Zentrum selbst auf einen Kristallgitterpunkt plaziert wird, der der idealisierten hohen Symmetrie nahekommt. Eine solche Methode erfordert eine Technik, die strukturelle Anomalien an der Peripherie eines Komplexes erkennen kann. Wenn solche Anomalien nicht gefunden werden, sich der zentrale Cluster aber dennoch als verzerrt darstellt, so ist dies eine starke Stütze für die Annahme, daß die Verzerrung ein intrinsisches Merkmal des Clusters ist.

Hier zeigen wir an einer Testsubstanz, deren Struktur und Spektren gut erforscht sind, daß das Rotationstunneln von Protonen in Einheiten wie Methylgruppen als empfindliches Instrument für das Aufspüren struktureller Verzerrungen im Außenbereich eines Clusters dienen kann. Es ergab sich, daß im eingesetzten Cluster sechs periphere Methylgruppen in mindestens drei Strukturtypen eingeteilt werden können, die durch geringfügige Unterschiede in ihren lokalen Umgebungen gekennzeichnet sind.

Erste Untersuchungen zum Protonentunneln in Salzen des Komplex-Ions $[\text{CrO}_3(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]^+$ anhand von inelastischer Neutronenstreuung ergaben wenigstens zwei Banden für das Chlorid, eine breite, überlappende Bande für das Perchlorat und keine im Falle des Nitrats.^[5] Wir haben nun das Tunneln im Chlorid mit höherer Auflösung wieder untersucht und das normale Salz mit einer Probe verglichen, die eine statistische Mischung von CH_3 - und CD_3 -Gruppen enthielt. Das letztgenannte Experiment diente dem Auffinden eventueller Kopplungen zwischen benachbarten Methylrotoren, denn die verhältnismäßig großen Unterschiede in den Tunnelfrequenzen von CH_3 - und CD_3 -Gruppen werden zu einer Entkopplung dieser Rotoren führen. Eine detaillierte Einführung in die Anwendung der inelastischen Neutronenstreuung einschließlich des Rotationstunnels findet sich in einer Sonderausgabe der Zeitschrift *Spectrochimica Acta*.^[6]

$[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ wurde nach Literaturvorschrift^[7] synthetisiert, und das markierte Analogon wurde mit einer äquimolaren Mischung aus Essigsäure und perdeuterierter Essigsäure hergestellt. Die Spektren der inelastischen Neutronenstreuung (INS-Spektren) wurden an fein gepulverten Proben in Aluminiumgefäßen aufgenommen, deren Dicke so berechnet war, daß sie ca. 10% Gesamtstreuung ergab. Die Detektoren wurden anhand des Vanadiummetallspektrums kalibriert. Die Verarbeitung der Daten erfolgte mit den Standardprogrammen PRIME und CROSSX, die am Institut Laue-Langevin vorhanden sind.

[*] Dr. U. A. Jayasooriya, Dr. R. D. Cannon, Dr. C. E. Anson, Dr. E. Karu, Dr. A. K. Saad, J. P. Bourke, Dr. G. J. Kearley, Dr. R. P. White
School of Chemical Sciences, University of East Anglia
Norwich, NR4 7TJ (Großbritannien)
Telefax: Int. + 1603/259396
E-mail: u.jayasooriya@uea.ac.uk

[**] Diese Arbeit wurde durch den Science and Engineering Research Council, Großbritannien, gefördert. UAJ dankt dem Institut Laue-Langevin in Grenoble für die Gastfreundschaft. Dank gebührt auch Dr. Paul Wood für kristallographische Berechnungen.

Die INS-Spektren der markierten und der unmarkierten Probe sind in Abbildung 1 wiedergegeben. Die Röntgen-Pulverbeugungsmuster der beiden Proben waren identisch,

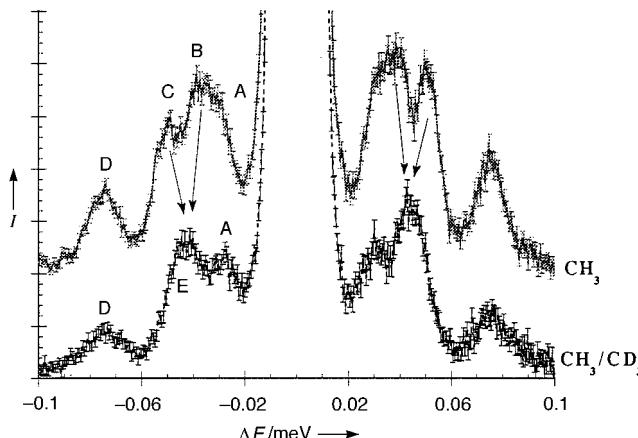


Abb. 1. INS-Spektren des Methylprotonentunnelns in $[Cr_3O(OOCCH_3)_6(H_2O)_3]Cl \cdot 6H_2O$ – bei $T = 2\text{ K}$ am Gerät IN5 des Institut Laue-Langevin in Grenoble, Frankreich, erhalten. Obere Kurve: $\text{Me} = \text{CH}_3$; untere Kurve: $\text{Me} = \text{statistische Verteilung von CH}_3\text{- und CD}_3\text{-Gruppen im Verhältnis } 1:1$.

d.h., sie hatten dieselben Kristall- und Molekülstrukturen. Die beiden INS-Spektren dagegen unterschieden sich auffällig: Zwei Banden, A und D, in der nur ^1H enthaltenden Probe, erscheinen mit nahezu unveränderter Frequenz als A und D auch im Spektrum der Probe, die ^1H und ^2H enthält. Dagegen fallen zwei Banden im Spektrum der reinen ^1H -Probe, nämlich B und C, in der gemischten $^1\text{H}/^2\text{H}$ -Probe zu einer breiten Bande E zusammen. Eine empirisch an das Spektrum der ^1H und ^2H enthaltenden Probe angepaßte Gauß-Verteilung ist vereinbar mit dem Intensitätsverhältnis $A:E:D = 1:4:1$.

Bei Raumtemperatur kristallisiert $[Cr_3O(OOCCH_3)_6(H_2O)_3]Cl \cdot 6H_2O$ in der Raumgruppe $P2_12_12$, wobei die vier Moleküle pro Elementarzelle kristallographisch allgemeine Lagen besetzen.^[8] Unterhalb eines Phasenübergangs bei ca. 211 K ändert sich die Raumgruppe in $P2_12_12_1$, die Elementarzelle wird doppelt so groß und enthält nun zwei nicht-äquivalente Sätze von vier dreikernigen Komplexkationen,^[9] d.h., es gibt zwölf strukturell unterschiedliche Methylgruppen. Die C-C-Abstände zwischen den Methylgruppen liegen in einer Größenordnung, in der intramolekulare Kopplungen vernachlässigt werden können; die kürzesten intermolekularen C-C-Abstände in der bei Raumtemperatur vorliegenden Kristallstruktur^[10] jedoch sind mit intermolekularen Kopplungen vereinbar: Pro Molekül haben vier Methyl-Kohlenstoffatome ihre nächsten Methyl-Kohlenstoffatomnachbarn in Abständen von 3.37–3.66 Å, die anderen beiden haben ihre nächsten Nachbarn in Abständen von 3.7 und 3.8 Å. Diese Werte ähneln den Abständen von etwa 3.5 Å in anderen acetathaltigen Substanzen, bei denen Kopplungen zwischen den Rotoren beobachtet wurden.^[11]

In der früheren Arbeit über das Chlorid wurden zwei mögliche Erklärungen für das beobachtete Spektrenprofil vorgeschlagen – ungleiche Umgebungen der Methylgruppen und Kopplungen zwischen Paaren von sehr ähnlichen Methylgruppen –, die sich allerdings nicht gegenseitig ausschließen.

Die beobachteten Intensitätsverhältnisse legen den Schluß nahe, daß beide Möglichkeiten verwirklicht sind. Das bedeutet, daß alle zwölf Methylgruppen am Tunneln beteiligt sind: Vier von ihnen rotieren unabhängig, aber gruppiert in zwei Paare mit ähnlichen Potentialen und verursachen die nicht verschobenen Banden A und D. Die anderen acht Methylgruppen sind intermolekular paarweise gekoppelt und haben ähnliche Wechselwirkungspotentiale, was zu einer Reihe von überlappenden Banden – B und C – führt. Im Spektrum der Probe, die alle möglichen Moleküle der Form $[Cr_3O(OOCCH_3)_n(OOCDD_3)_{6-n}(H_2O)_3]^+$ enthält, sind die Banden der unabhängigen Methylgruppen (abgesehen von einer zahlenmäßigen Verringerung um 50%) unverändert, während die ursprünglich paarweise gekoppelten Methylgruppen nun entkoppelt sind und zu der einen Bande E Anlaß geben.^[*]

An der Breite und Form der Signale in Abbildung 1 ist klar zu erkennen, daß diese aus vielen nahezu identischen überlappenden Signalen bestehen. Möglicherweise kann man die Signale noch weiter auflösen, wenn man bei noch tieferer Temperatur arbeitet; mit den vorliegenden Daten können wir aber schon versuchen, die Rotationspotentiale der Methylgruppen und die Kopplungspotentiale zwischen den Rotoren abzuschätzen. Solche Zwei-Rotoren-Systeme sind ausführlich beschrieben,^[11] allerdings meist für einfache Kristallstrukturen, in denen die Rotorpaare coaxial sind. Nach Clough et al.^[12] ist der Hamilton-Operator für ein Paar koaxial gekoppelter Methylgruppen-Rotoren durch Gleichung (1) gegeben. Dabei

$$\mathcal{H} = B \left(\frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{\partial^2}{\partial \phi^2} \right) + V(\theta) + V'(\phi) + W(\theta, \phi) \quad (1)$$

ist B eine Konstante, θ und ϕ sind die Rotationskoordinaten der beiden Rotoren, $V(\theta)$ und $V'(\phi)$ die Potentiale für die Rotation der Methylgruppen an ihren jeweiligen Positionen, und $W(\theta, \phi)$ ist der Kopplungsterm, den man bei Berücksichtigung einer nur dreizähligen Symmetrie gemäß Gleichung (2) schreiben kann. $V(\theta)$ und $V'(\phi)$ werden durch Fourier-Reihen beschrieben [Gl. (3)], wobei W und V_{3n} Konstanten sind und $N \leq 2$ gilt. In dem hier verwendeten vereinfachten Modell wird angenommen, daß $V'(\phi)$ mit $V(\theta)$ gleichgesetzt werden kann.

$$W(\theta, \phi) = \frac{W}{2} \{1 - \cos 3(\theta - \phi)\} \quad (2)$$

$$V(\theta) = \sum_{n=0}^N V_{3n} \cos 3n\theta \quad (3)$$

Das sich daraus ergebende Energieniveaudiagramm zeigt Abbildung 2, die auch die erlaubten Übergänge und ihre theoretischen relativen Intensitäten enthält. Eine Anpassung dieses Modells an das Spektrum der nur ^1H enthaltenden Probe führt zu den Bandenergien und Zuordnungen in Tabelle 1. Die berechneten und gemessenen Spektren der ^1H -Probe sind in Abbildung 3 einander gegenübergestellt. Für

[*] Ein weiterer Faktor, der bei Isotopensubstitutionsexperimenten berücksichtigt werden muß, ist eine Kompression des Gitters, die zu Blauverschiebung führen kann. Doch das Fehlen von signifikanten Verschiebungen bei den Banden A und D und die bei Bande C erkennbare Rotverschiebung legen den Schluß nahe, daß die Gitterkompression hier keine bedeutende Rolle spielt.

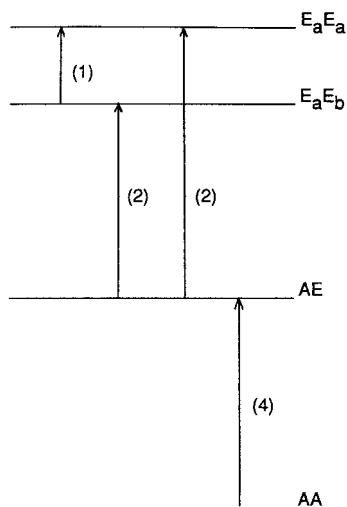


Abb. 2. Energieniveaudiagramm für zwei unter einem Potential mit dreizähleriger Symmetrie gekoppelte Methylgruppen und erlaubte Übergänge. Die Energieniveaus sind in Anlehnung an Lit.^[11] mit ihrer Symmetrieklasse bezeichnet. Die Zahlen in Klammern geben die relativen Intensitäten an, die für das INS-Spektrum erwartet werden.

Tabelle 1. Tunnelenergien ΔE [μeV] für $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und sein partiell deuteriertes Analogon.^[a]

	Me = CH_3		Me = CH_3/CD_3	
	gemessene Werte ^[a] $\Delta E^{[b]}$	berechnete Werte ^[c] $I_{\text{rel}}^{[b]}$	gemessene Werte ^[a] $\Delta E^{[b]}$	$I_{\text{rel}}^{[b]}$
27 (A)	1 ^[d]	3	1	
	2.25		26 (A)	1
38 (B)	2 ^[d]	39	2	
	40		43 (E)	4
50 (C)	4 ^[d]	50	4	
	2.25		77 (D)	1

[a] In Klammern sind die Bandenbezeichnungen aus Abb. 1 angegeben. Zur genauen Anpassungsmethode siehe Lit.^[14]. [b] Aus einer empirischen Anpassung an die in Abb. 1 dargestellten Kurven. [c] Ergebnis der besten Anpassung an die obere in Abb. 3 dargestellte Kurve. [d] Fixierter Wert.

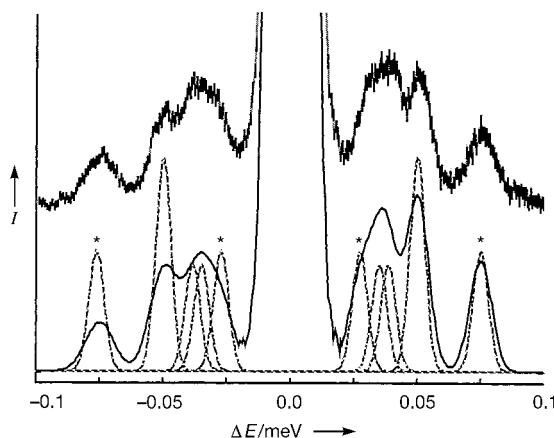


Abb. 3. INS-Spektrum des Methylprotonentunnelins in $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bei einer Probentemperatur von 2 K (oben) und die mit dem im Text beschriebenen Modell erreichte Anpassung (unten). Mit Sternen gekennzeichnete Banden sind Tunnelübergänge der Protonen nichtgekoppelter Methylgruppen.

den Übergang $E_a E_a \leftarrow E_a E_b$ wurde ein ΔE -Wert von ca. 3 μeV berechnet; entsprechend ist dieser Übergang in der Bande der elastischen Streuung verborgen. Obwohl das hier verwendete

Modell sehr vereinfacht ist, bietet es ein quantitatives Maß für die Potentiale, die, hauptsächlich aufgrund der Packungskräfte im Festkörper, auf die peripheren Methylgruppen wirken.

Das Schwingungsspektrum von $[\text{Cr}_3\text{O}(\text{OOCCH}_3)_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{Cl}\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in der Region von 100–150 cm^{-1} stützt diese Interpretation. Wie das INS-Spektrum^[5] zeigt es vier Signale: ein intensives bei ca. 150 cm^{-1} und drei weitere zwischen 100 und 130 cm^{-1} . Durch eine anschließende Einkristall-Raman-Untersuchung konnte das Signal bei 150 cm^{-1} als A_1 -Schwingung des sauerstoffzentrierten Metallatom-Dreiecks identifiziert werden.^[13] Daher können die anderen drei Signale auf Torsionsbewegungen der Methylgruppen zurückgeführt werden, wobei – in Einklang mit den oben präsentierten Überlegungen zu den Umgebungen der Methylgruppen – ein stärkeres und breiteres Signal zwischen zwei kleinen Seitensignalen auftritt.

Die hier vorgestellten Untersuchungen illustrieren deutlich, wie empfindlich das Rotationstunneln von Methylprotonen auf die lokale Umgebung reagiert. Molekulare Mehrkernkomplexe mit Liganden wie Carbonsäuren eignen sich daher gut für Untersuchungen von Verzerrungen, die auf Einflüsse wie den magnetischen Jahn-Teller-Effekt zurückzuführen sind. Wie schon gezeigt wurde,^[3] sind die trigonalen Cr_3 -Einheiten im hier untersuchten Komplex ungleichseitig in dem Sinne, daß alle drei antiferromagnetischen Cr-Cr-Kopplungskonstanten verschieden sind. Anhand der inelastischen magnetischen Neutronenstreuung und durch IR-Spektroskopie sind präzise Aussagen zur Symmetrie des zentralen Metallatomgerüsts möglich, während das Rotationstunneln der Protonen Informationen über die Symmetrie der externen Packungskräfte liefert. Weitere Arbeiten, darunter eine Tieftemperatur-Strukturaufklärung, werden erforderlich sein, um die Frage zu beantworten, ob es bei diesem Molekül einen Zusammenhang gibt zwischen zentraler und peripherer Geometrie. Andere Systeme mit Gruppen, bei denen Protonentunneln auftreten kann (z. B. NH_3), sind ebenfalls aussichtsreiche Kandidaten für derartige Untersuchungen.

Eingegangen am 7. Juli 1997 [Z 10644]

Stichwörter: Carboxylatkomplexe • Chrom • Jahn-Teller-Verzerrung • Neutronenstreuung • Packungskräfte

[1] T. Murao, *Phys. Lett. A* **1974**, *49*, 33.

[2] C. E. Anson, S. K. arapKoske, U. A. Jayasooriya, R. D. Cannon, *Spectrochim. Acta A* **1992**, *48*, 151.

[3] Siehe beispielsweise: U. A. Jayasooriya, R. D. Cannon, R. P. White, G. J. Kearley, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 923; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 930; U. A. Jayasooriya, R. D. Cannon, R. P. White, J. A. Stride, R. Grinter, G. J. Kearley, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 9303; R. D. Cannon, U. A. Jayasooriya, R. Wu, S. K. arapKoske, J. A. Stride, O. F. Nielsen, R. P. White, G. J. Kearley, D. Summerfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11869.

[4] C. J. Simmons, B. J. Hathaway, K. Amornjarusiri, B. D. Santarsiero, A. Clearfield, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 1047.

[5] S. K. Bollen, N. Chaisa-ard, E. Karu, R. P. White, R. D. Cannon, U. A. Jayasooriya, C. J. Carlile, S. T. Robertson, U. Steigenberger, J. Tomkinson, *Spectrochim. Acta A* **1990**, *46*, 911.

[6] *Spectrochim Acta A* **1992**, *48*, 379ff.

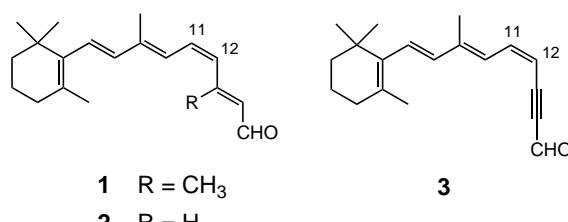
[7] M. K. Johnson, D. B. Powell, R. D. Cannon, *Spectrochim. Acta A* **1981**, *37*, 995.

[8] S. C. Chang, G. A. Jeffrey, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1970**, *26*, 673.

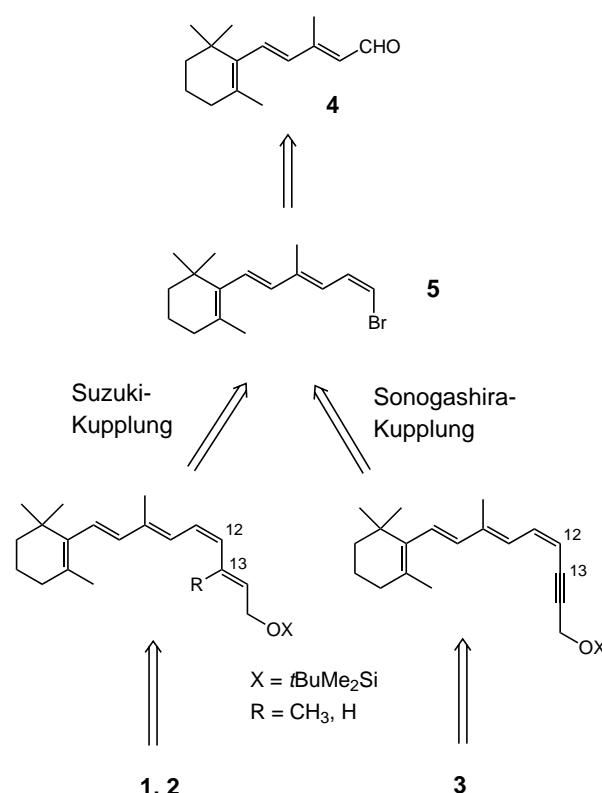
- [9] M. Sorai, M. Tachiki, H. Suga, S. Seki, *J. Phys. Soc. Jpn.* **1971**, *30*, 750; K. J. Schenk, H. U. Gudel, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2253.
 [10] C. E. Anson, J. P. Bourke, R. D. Cannon, U. A. Jayasoorya, M. Molinier, A. K. Powell, *Inorg. Chem.*, eingereicht.
 [11] A. Heidemann, S. Clough, P. P. McDonald, A. J. Horsewill, K. Neumaier, *Z. Phys. B* **1985**, *58*, 141; F. Fillaux, C. J. Carlile, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 188; A. Prager, A. Heidemann, W. Hausler, *Z. Phys. B* **1986**, *64*, 447; G. J. Kearley, H. Blank, J. K. Cockcroft, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 5989; H. Blank, G. J. Kearley, *ibid.* **1987**, *87*, 6809.
 [12] S. Clough, A. Heidemann, A. J. Horsewill, M. N. J. Paley, *Z. Phys. B* **1984**, *55*, 1.
 [13] J. P. Bourke, R. D. Cannon, R. Grinter, U. A. Jayasoorya, *Spectrochim. Acta A* **1993**, *49*, 685.
 [14] Anpassung: Ausgehend von den aufgenommenen Spektren wurde das im Text erläuterte Kopplungsschema angewendet. Dies ergab das in Abb. 2 dargestellte Energieniveaudiagramm und vier Banden mit Übergangswahrscheinlichkeiten im Verhältnis 1:2:2:4. Diese wurden folgenden Übergängen zugeordnet: einem (nicht beobachteten) Übergang mit geringer Energie, zwei überlappenden Übergängen (Bande B) und einem vierten Übergang (Bande C). Durch Diagonalisierung der Hamilton-Matrix innerhalb eines Verfeinerungszyklus wurden *V* und *W* für die Beschreibung der beobachteten Übergänge optimiert; die relativen Intensitäten wurden dabei konstant gehalten. Dies lieferte die Werte *V*=62 meV und *W*=21 meV und die in Tabelle 1 aufgelisteten Energien.

Isomerisierung, Kondensation oder Polymersiation gefördert werden. Mehrere Synthesen von (11Z)-Retinal und dessen Analoga sind bekannt, wenngleich bei allen die Stereoisomeren im Verlauf der Synthese getrennt werden müssen,^[3] da es bislang keine geeignete Methode zur Kontrolle der (Z)-Alkenyleinheit an der C11-Position im konjugierten Pentaen-System gab.

Aufbauend auf unserer erfolgreichen Synthese konjugierter Polyene mit einer (Z)-Alkenylkomponente,^[4] erschien uns (11Z)-Retinal als naheliegendes Ziel für unsere Polypensynthese. Zudem sollte diese Methode es ermöglichen, zahlreiche Derivate des (11Z)-Retinals in stereochemisch reiner Form zu synthetisieren. Hier beschreiben wir die erste vollständig stereoselektive Synthese von (11Z)-Retinal **1** und dessen Analoga **2** und **3**.



Schema 1 faßt die Retrosynthese von (11Z)-Retinalen zusammen. Der Bindungsbruch zwischen C12 und C13 führt zu der wichtigen und vielseitig einsetzbaren Zwischenstufe **5**, die mit einer geeigneten Alkenylboronsäure oder einem Alkin in einer palladiumkatalysierten Kreuzkupplungsreaktion zu **1**, **2** und **3** unter Retention der Doppelbindungsgeo-



Schema 1. Retrosynthese von **1–3**. X = Schutzgruppe.

Stereoselektive Synthese von (11Z)-Retinal und -Analoga**

Jun'ichi Uenishi,* Reiko Kawahama, Osamu Yonemitsu, Akimori Wada und Masayoshi Ito

(11Z)-Retinal ist ein Schlüsselchromophor des Sehsystems in der Netzhaut. Mit Opsin, einem Apoprotein, bildet es Rhodopsin,^[1] das durch Photonen in einen angeregten Zustand angehoben wird. Dadurch wird über eine Enzymkaskade ein Bleichprozeß induziert und so das Signal über Synapsen an das Gehirn geleitet und das Sehen ermöglicht.^[2] Obwohl bereits ein Teil des Mechanismus aufgeklärt wurde, gibt es noch viele ungeklärte Wechselwirkungen bei den Sehpigmenten; insbesondere die Funktionsweise der Farberkennung muß noch geklärt werden. Für die Untersuchung dieser Mechanismen sind reines (11Z)-Retinal und dessen Analoga erforderlich.^[3] Die stereoselektive Synthese von reinen (11Z)-Retinalen ist problematisch, denn sie sind gegenüber Licht, Wärme, Säuren und Basen instabil, wodurch

[*] Prof. Dr. J. Uenishi, Dr. R. Kawahama, Prof. Dr. O. Yonemitsu

Department of Chemistry, Faculty of Science
 Okayama University of Science
 Ridaicho, Okayama 700 (Japan)
 Telefax: Int. + 86/254-2891
 E-mail: juenishi@chem.ous.ac.jp

Prof. Dr. A. Wada, Prof. Dr. M. Ito
 Kobe Pharmaceutical University
 Motoyama, Higashinada, Kobe 658 (Japan)
 Telefax: Int. + 78/441-7562
 E-mail: m-ito@kobepharma-u.ac.jp

[**] Diese Arbeit wurde vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur (Grant-in-Aid for Scientific Research on Priority Area No. 08245101) und durch einen Special Grant for Cooperative Research von der Japan Private School Promotion Foundation gefördert.