

Ammoniumsalz (4), das in Dimethylsulfoxid – wie Leitfähigkeitsmessungen und NMR-Daten zeigen – im Gleichgewicht mit (2) vorliegt. Aus (4) und CoCl_2 bzw. ZnCl_2 entstehen in Methanol die Dreikernkomplexe (5) bzw. (6) mit zwei verschiedenen Metallen als Koordinationszentren, die den „Supersandwich“-Komplexen $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Co}_2\text{M}[\text{PO}(\text{OR})_2]_6$ an die Seite zu stellen sind^[7]. Die spirocyclische Struktur um die zentralen Metallatome gilt aufgrund der magnetischen Momente als erwiesen.

Die Darstellung des zu (5) und (6) analogen Komplexes $(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{Ni}_3[\text{PO}(\text{OCH}_3)_2]_4$ aus (4) und NiX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) gelang nicht, obwohl das entsprechende Molekül-Ion im Massenspektrum von (2) beobachtet wurde^[7]. Bei Umsetzung von (2) mit $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ in Ether erhält man den sehr stabilen Komplex $[\text{C}_5\text{H}_5\text{Ni}\{\text{P}(\text{OCH}_3)_2\text{O}\}_2]_2\text{Ni}(\text{NH}_3)_2$ (7), der auch beim Erhitzen im Hochvakuum kein Ammoniak verliert. Im Massenspektrum von (7) ist mit dem höchsten m/e-Wert das Fragment-Ion $[\text{M}-2\text{NH}_3]^+$ nachweisbar.

Tabelle 1. Daten der spirocyclischen Dreikernkomplexe (5) und (6).

(5): MS (70 eV): m/e (ab 2% I_{rel}) 741 (3; M^+), 342 (3; (2) ⁺), 232 (2; $-\text{HPO}(\text{OCH}_3)_2$), 188 (100; $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+$), 123 (92; NiC_5H_5^+). IR (KBr): $\nu(\text{PO}) = 1135 \text{ cm}^{-1}$. Magnetisches Moment (20°C): $\mu_{\text{eff}} = 5.67 \mu_{\text{B}}$ [8].
(6): MS (70 eV): m/e (ab 3% I_{rel}) 746 (3; M^+), 342 (29), 232 (50), 188 (60), 123 (100). IR (KBr): $\nu(\text{PO}) = 1120 \text{ cm}^{-1}$. ¹ H-NMR (δ-Werte, in C_6D_6 bei Raumtemperatur, 60 MHz): 5.12 (10H; s), 3.4 (24H; Pseudotriplett).

Arbeitsvorschriften

(2): 3.0 g (15.9 mmol) $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ und 10 ml (109.1 mmol) Dimethylphosphonat (1) werden 30 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Abtrennen des Überschusses an (1) (10^{-3} Torr) verbleibt ein schmieriger roter Rückstand, der in Aceton gelöst wird. Filtration, Abziehen des Solvens und Kristallisation aus Toluol/Hexan (-30°C) ergibt hellrote Kristalle, $\text{Fp} = 83^\circ\text{C}$; Ausbeute 2.07 g (38%).

(3): Zu 1.0 g (2.92 mmol) (2) in 5 ml Propionsäureanhydrid tropft man unter Eiskühlung und Rühren 3 ml HBF_4 (35%). Nach Zugabe von 10 ml Ether und Abkühlen auf -30°C bilden sich rote, luftbeständige Kristalle, $\text{Fp} = 116^\circ\text{C}$; Ausbeute 0.9 g (78%); M^+ : m/e = 390 (83%).

(4): In die Lösung von 353 mg (1.03 mmol) (2) in 5 ml Aceton leitet man langsam unter Rühren getrocknetes NH_3 . Der hellrote Niederschlag wird filtriert und mit Aceton gewaschen; Ausbeute 340 mg (92%).

(5): Zur Suspension von 108 mg (0.83 mmol) CoCl_2 in 2 ml CH_3OH gibt man eine Lösung von 435 mg (1.21 mmol) (4) in 10 ml CH_3OH . Es wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt, das Solvens entfernt und der Rückstand mit Toluol extrahiert. Nach Filtrieren, Einengen der Lösung und Abkühlen auf -78°C erhält man blaugrüne Kristalle, $\text{Fp} = 106^\circ\text{C}$ (Zers.); Ausbeute 389 mg (82%).

(6): Darstellung analog zu (5). Hellrote Kristalle, $\text{Fp} = 115^\circ\text{C}$; Ausbeute 89%.

Eingegangen am 3. März 1977 [Z 692]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 868-85-9 / (2): 62125-99-9 / (3): 62126-00-5 / (4): 62126-01-6 / (5): 62154-29-4 / (6): 62154-30-7 / $\text{Ni}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$: 1271-28-9.

- [1] Untersuchungen zur Reaktivität von Metall- π -Komplexen, 24. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 23. Mitteilung: H. Werner, B. Juthani, J. Organomet. Chem., im Druck.
- [2] V. Harder, E. Dubler, H. Werner, J. Organomet. Chem. 71, 427 (1974).
- [3] In $[\text{D}_6]$ -Aceton, rel. TMS int., 60 MHz.
- [4] In $[\text{D}_6]$ -Aceton, rel. H_3PO_4 ext., 100 MHz.
- [5] W. B. Beaulieu, T. B. Rauchfuss, D. M. Roundhill, Inorg. Chem. 14, 1732 (1975); K. R. Dixon, A. D. Rattray, Can. J. Chem. 49, 3996 (1971).

[6] A. Pidcock, C. R. Waterhouse, J. Chem. Soc. A 1970, 2080.

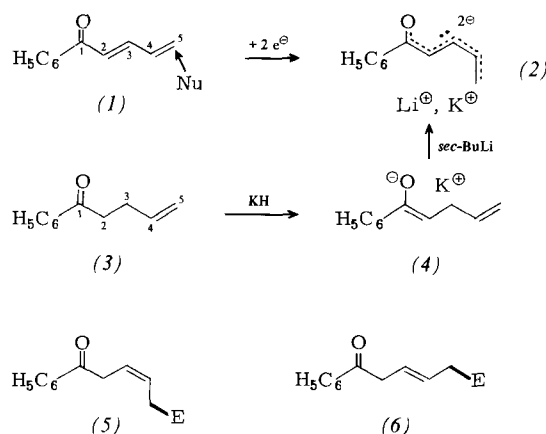
[7] H. Werner, Angew. Chem. 89, 1 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 1 (1977).

[8] Messungen von Dr. P. Köhler, Universität Marburg.

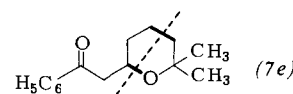
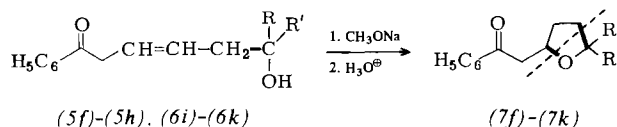
Doppelt deprotoniertes Allylacetophenon. Erstes Beispiel für einen „direkten“ E^5 -Synthesebaustein^[**]

Von Manat Pohmakotr und Dieter Seebach^[*]

Doppelt ungesättigte, konjugierte Carbonylverbindungen wie das Keton (1) reagieren am endständigen C-Atom 5 mit Nucleophilen (N^5 -Angriff)^[1]. Wir fanden jetzt, daß man diese Reaktivität – wie beim N^1 - und N^3 -Angriff^[2] – durch Übergang zum Dianion-Derivat (2) umpolen kann. Dieses erhielten wir aus dem um zwei Wasserstoffatome reicheren Allylacetophenon (3) durch doppelte Deprotonierung. Zunächst wurde ein α -Carbonylproton mit Kaliumhydrid (THF/45 min/ 0°C) unter Bildung von (4) abstrahiert^[3], dann mit *sec*-Butyllithium (2 Äquiv. Tetramethylethylen-diamin/4h/ -78 bis 0°C) die tief violett-rote Lösung von (2)



erhalten. Zugabe einer äquimolaren Mischung von Elektrophilen und Hexamethylphosphorsäuretriamid in wenig THF (3 bis 5 h/ -78°C bis Raumtemp.) gestattete nach wäßriger Aufarbeitung die Isolierung der Produkte (5) oder (6) (neu entstandene Bindungen sind hier und im folgenden fett gezeichnet), die durch Chromatographie an Silicagel in Ausbeuten zwischen 25 und 80% rein erhalten werden (siehe Tabelle 1). Die Konfiguration dieser β,γ -ungesättigten Ketone wird von der Art des Elektrophils bestimmt: Protonierung, Alkylierung



[*] M. Pohmakotr, M. Sc., Prof. Dr. D. Seebach^[+], Institut für Organische Chemie der Universität Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen

[*] Korrespondenzautor; Neue Anschrift: Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, Universitätstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz).

[**] Teil der geplanten Dissertation von M. P., Universität Gießen. – M. P. dankt dem DAAD für ein Stipendium. Die Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Tabelle 1. Produkte (5), (6) und (7) aus dem Dianion (2) und Elektrophilen. Sämtliche IR- und ¹H-NMR-spektroskopischen Daten sind mit den angegebenen Strukturen vereinbar. Die *cis*- und *trans*-Kopplungen in (5) bzw. (6) wurden durch Entkopplungsmessungen bestimmt. Alle Verbindungen ergaben innerhalb von 0,3% korrekte Elementaranalysen. (7f), (7g), (7i) und (7j) fallen als Gemische zweier Diastereomere an (laut ¹³C-NMR-Analyse).

mit (2) umgesetztes Elektrophil	Nr.	E	Produkte (5) und (6)		J _{cis} (5) oder J _{trans} (6) [Hz]	Nr.	R	Produkt (7)	R'	Ausb. [%]	Physik. Daten n _D ²⁰ / Fp [°C]
H ₂ O	(5a)	H	78	n _D ²¹ = 1.5392	8						
D ₂ O	(5b)	D	76	n _D ²¹ = 1.5410	7.5						
CH ₃ I	(5c)	CH ₃	60–72	n _D ²² = 1.5362	8						
n-C ₄ H ₉ Cl	(5d)	n-C ₄ H ₉	59	n _D ^{21,5} = 1.5288	8						
Isobutylene- oxid	(5e)	(CH ₃) ₂ C(OH)CH ₂	32	n _D ²² = 1.5350	8	(7e)				71	1.5196
Propanal	(5f)	CH ₃ CH ₂ CH(OH)	20–35	Fp = 36–37°C	8.5	(7f)	H		C ₂ H ₅	68	1.5206
2-Methyl- propanal	(5g)	(CH ₃) ₂ CH–CH(OH)	35	n _D ^{20,5} = 1.5312	8	(7g)	H		(CH ₃) ₂ CH	72	1.5168
Cyclo- hexanon	(5h)	(CH ₂) ₅ C(OH)	25	Fp = 54–55°C	9	(7h)		–(CH ₂) ₅ –		85	1.5342
Benzaldehyd	(6i)	C ₆ H ₅ CH(OH)	38–53	Fp = 93–95°C	16.5	(7i)	H		C ₆ H ₅	94	49–53
Allylacet- phenon	(6j)	CH ₂ =CH–(CH ₂) ₂ –C(C ₆ H ₅)(OH)	48	Fp = 64°C	16.0	(7j)	CH ₂ =CH–(CH ₂) ₂		C ₆ H ₅	65	1.5573
Benzo- phenon	(6k)	(C ₆ H ₅) ₂ C(OH)	40–65	Fp = 111–112°C	16.0	(7k)	C ₆ H ₅		C ₆ H ₅	86	84–85

[a] Bezogen auf (5) oder (6).

mit Halogeniden und Epoxid sowie α -Hydroxyalkylierung mit aliphatischem Aldehyd und Keton ergab ausschließlich *cis*-Verbindungen (5)^[4], während die Umsetzung von (2) mit aromatischen Carbonyl-Derivaten (Benzaldehyd, Allylacetophenon, Benzophenon) nur *trans*-Addukte (6) lieferte (siehe Tabelle 1, NMR-Kopplungskonstanten). Wir beobachteten in keinem Fall Mischungen von Konfigurationsisomeren (5)/(6); Strukturisomere, die aus dem Angriff des Elektrophils an einem anderen Atom von (2) als C-5 resultierten, wurden bei den chromatographischen Produktanalysen ebenfalls nicht entdeckt. Neben (5) oder (6) identifizierten wir bei den meisten Ansätzen das Dimer (6j) (5 bis 10%) des Ausgangsketons (3) und ein Gemisch (15 bis 45%) von 1-Phenyl-2-, -3- und -4-penten-1-onen, also von (3) und seinen Isomeren.

Behandelt man die Addukte von (2) an Aldehyde und Ketone oder Isobutyleneoxid in 0,1 M Lösung (THF : CH₃OH (1 : 1)/6h/Raumtemp.) mit 1 Äquivalent Natriummethanolat und arbeitet mit wässriger Säure auf, so erhält man die Tetrahydrofurane oder -pyrane (7) in hohen Ausbeuten (siehe Tabelle 1). Die Doppelbindung rückt bei diesem Prozeß offensichtlich in Konjugation zur Carbonylgruppe, worauf sich die HO-Gruppe intramolekular addiert.

Verbindung (2) ist das erste Carbonyl-Derivat, welches von Elektrophilen an C-5 angegriffen wird. Bisher gibt es nur E⁵-Bausteine, deren Carbonylgruppe geschützt ist^[5] oder deren Verwendung auf Thio-Claisen-Umlagerungen beruht^[6].

Eingegangen am 25. Januar 1977

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht [Z. 656]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 4734-99-0 / (2): 61812-39-3 / (3): 3240-29-7 / (4): 61752-44-1 / (5a): 61752-45-2 / (5b): 61752-46-3 / (5c): 61752-47-4 / (5d): 61752-48-5 / (5e): 61752-49-6 / (5f): 61752-50-9 / (5g): 61752-51-0 / (5h): 61787-97-1 / (6i): 61752-52-1 / (6j): 61752-53-2 / (6k): 61752-54-3 / (7e): 10599-29-8 / *cis*-(7f): 61752-55-4 / *trans*-(7f): 61752-56-5 / *cis*-(7g): 61752-57-6 / *trans*-(7g): 61752-58-7 / (7h): 61752-59-8 / *cis*-(7i): 61752-60-1 / *trans*-(7i): 61752-61-2 / *cis*-(7j): 61752-62-3 / *trans*-(7j): 61752-63-4 / (7k): 61752-64-5 / H₂O: 7732-18-5 / D₂O: 7789-20-0 / CH₃I: 74-88-4 / n-C₄H₉I: 542-69-8 / Isobutyleneoxid: 558-30-5 / Propanal: 123-38-6 / 2-Methylpropanal: 78-84-2 / Cyclohexanon: 108-94-1 / Benzaldehyd: 100-52-7 / Benzophenon: 119-61-9 / Kaliumhydrid: 7693-26-7 / *sec*-Buthyllithium: 598-30-1 / Z-1-Phenyl-2-penten-1-on: 61752-65-6 / E-1-Phenyl-2-penten-1-on: 61752-66-7.

[1] Beispiele: G. Köbrich, W. E. Breckhoff, W. Drischel, Justus Liebigs Ann. Chem. 704, 51 (1967); E. J. Corey et al., J. Am. Chem. Soc. 94, 4395

(1972); Tetrahedron Lett. 1973, 1611; B. Ganem, *ibid.* 1974, 4467; F. Kido, T. Fujishita, K. Tsutsumi, A. Yoshikoshi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 337.

- [2] D. Seebach, N. Meyer, Angew. Chem. 88, 484 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 438 (1976); K. H. Geiß, D. Seebach, B. Seuring, Chem. Ber. 110 (1977), im Druck; und in diesen Arbeiten zit. Lit.
[3] Hydrolyse an dieser Stelle liefert das Ausgangsketon (3) mit unverschobener Doppelbindung zurück.
[4] Vgl. hierzu das Dilithium-Derivat von 1,3,5-Hexatrien: R. B. Bates et al., J. Am. Chem. Soc. 96, 5640 (1974); 97, 6271 (1975); J. Org. Chem. 41, 1620 (1976).
[5] I. Fleming, W. E. Long, Synth. Commun. 5, 177 (1975).
[6] H. Yamamoto et al., J. Am. Chem. Soc. 95, 2693, 4446, 5803 (1973).

4-Hydroxy-2-cyclopenten-1-one aus Ketonen und 3-Nitropropionylchlorid. Eine einfache Methode zum Aufbau von Fünfringen^[**]

Von Dieter Seebach, Marvin S. Hoekstra und Gerd Protschuk^[*]

Wir haben kürzlich über eine Cyclisierung berichtet^[1], bei der aus Carbonylverbindungen (1) über die 6-Nitro-1,3-dicarbonylverbindungen (2) hochfunktionalisierte und substituierte Sechsringe (3) in diastereomeren-reiner Form entstehen. Entsprechende 5-Nitrodiketone (4) sollten zu Fünfringen (5) cyclisieren. Wir beschreiben hier einen Zugang zu Derivaten (4) und erste Beispiele für deren Überführung in Produkte (5), (6) oder (7), die in Abhängigkeit von der Struktur der Vorläufer und von den Reaktionsbedingungen entstehen.

Bei langsamer Zugabe von gekühlten, aminfreien Lösungen der Li-Enolate der Ketone (1) zu einer zwischen –80 und –100°C gerührten THF-Lösung einer äquimolaren Menge β -Nitropropionylchlorid^[2] erhält man mit 65 bis 90% Ausb. die Diketone (4)^[3] (Tabelle 1, oben). Zur Cyclisierung verwendeten wir zunächst die für die Reaktion (2) \rightarrow (3) ausgearbeiteten Bedingungen^[1] (Variante A): Eingießen des Dilithiumsalzes (4'), gelöst in THF, in ein großes Volumen Wasser und langsame Neutralisation mit Essigsäure. Inzwischen fanden

[*] Prof. Dr. D. Seebach^[+], Dr. M. S. Hoekstra, G. Protschuk
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen

[+] Neue Anschrift: Laboratorium für Organische Chemie der ETH
Universitätsstraße 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekt Se 158/11) und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.