

$c = 12.594(2) \text{ \AA}$ ,  $V = 1171.1 \text{ \AA}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 2.53 \text{ g cm}^{-3}$ ;  $\mu = 87.79 \text{ cm}^{-1}$ , 2668 unabhängige Reflexe, davon 2426 mit  $I > 2\sigma(I)$ ,  $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung, 109 verfeinerte Parameter,  $R = 0.036$ ,  $R_w = 0.029$ . – Für 1, 2 und 3 wurden empirische Absorptionskorrekturen durchgeführt. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52055, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

[7] Ein quasi-oktaedrischer  $\text{Pd}^{\text{II}}$ -Komplex mit zwei schwachen  $\text{Pd} \cdots \text{S}$ -Wechselwirkungen ( $d(\text{Pd-S}) = 3.046(3) \text{ \AA}$ ) wurde auch für  $[\text{Pd}(\text{2-(2-thienyl)pyridin})_2]\text{Br}_2$  berichtet: T. J. Giordano, W. M. Butter, P. G. Rasmussen, *Inorg. Chem.* 17 (1978) 1917.

[8] a) W. N. Setzer, C. A. Ogle, G. S. Wilson, R. S. Glass, *Inorg. Chem.* 22 (1983) 266; b) S. C. Rawle, J. A. R. Hartman, D. J. Watkin, S. R. Cooper, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1986, 1083.

[9] D. S. Martin, Jr., J. L. Bonte, R. M. Rush, R. A. Jacobson, *Acta Crystallogr. Sect. B* 31 (1975) 2538.

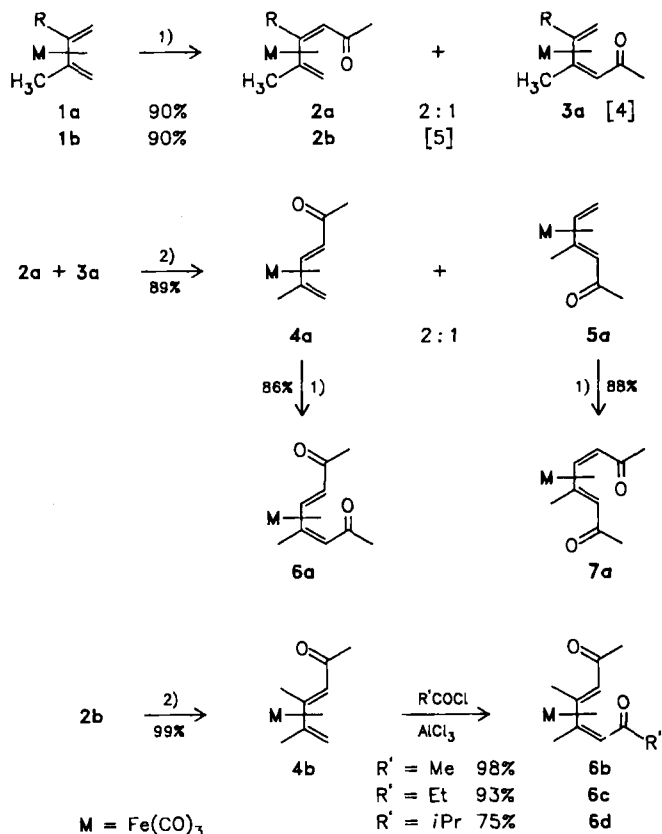
## 2,4-Dien-1,6-dione und 2-Acyl-3-cyclopenten-1-ole durch doppelte Friedel-Crafts-Acylierung von Tricarbonyl(dien)eisen-Komplexen

Von Michel Franck-Neumann\*, Madjid Sedrati und Mohamed Mokhi

Bekanntlich werden Diene in Tricarbonyl(dien)eisen-Komplexen (Dien = unsubstituiertes, Methyl- oder Aryl-substituiertes Butadien) durch Friedel-Crafts-Reagentien in 1- oder 4-Stellung acyliert<sup>[1]</sup>. Dabei wird der Acylrest cis-ständig zur Dieneinheit an das C-Atom mit den wenigsten Substituenten gebunden. Eine zweite Acylierung soll auch nach vorheriger *cis-trans*-Isomerisierung nicht möglich sein<sup>[1b,2]</sup>.

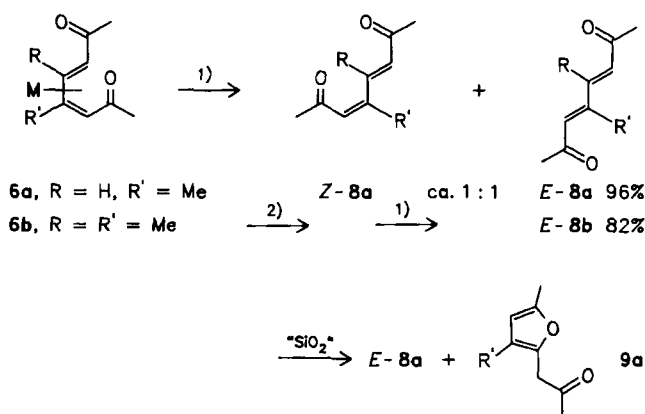
Wie wir vor kurzem berichteten<sup>[3]</sup>, gilt dies für den 2-Triethylsilylbutadien-Komplex nicht: Er wird nacheinander in 4- und in 1-Stellung acyliert. Diese Ausnahme von der „Regel“ veranlaßte uns, die Friedel-Crafts-Acylierung von Dienonkomplexen neu zu untersuchen. Es zeigte sich, daß auch ausschließlich Kohlenstoff-substituierte Diene wie Isopren **1a** oder 2,3-Dimethylbutadien **1b** komplexgebunden leicht zweimal acyliert werden können. Die besten Ausbeuten werden dabei bei einem Molverhältnis *trans*-Dienonkomplex/Acylchlorid/Aluminiumchlorid = 1/2/3 erreicht (Schema 1). Zur *cis-trans*-Isomerisierung werden die Dienonkomplexe **2a** und **3a** sowie **2b** in Acetylchlorid gelöst; die Lösung wird mit Eiswasser versetzt und anschließend mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert<sup>[6]</sup>. Die zweite Acylierung ist in Dichlormethan bei Raumtemperatur eine langsame Reaktion, d.h. die Ausbeuten von 75–98% werden erst nach ca. 20 h erreicht<sup>[8]</sup>. Ein endständiger Acylsubstituent wirkt also nicht völlig deaktivierend.

Mit wenigen Ausnahmen<sup>[9]</sup> wurde die Friedel-Crafts-Acylierung von Tricarbonyl(dien)eisen-Komplexen nicht zur Synthese rein organischer Moleküle benutzt, vermutlich da die Methoden zur Abspaltung des Dienons nicht allgemein anwendbar sind. Besonders bei den neuen Dienonkomplexen erwiesen sich die üblichen Abspaltungsmethoden als ungeeignet<sup>[10]</sup>. Schließlich gelang durch Oxidation mit  $\text{H}_2\text{O}_2$  in methanolischer  $\text{NaOH}$ <sup>[11]</sup> bei  $-15^\circ\text{C}$  die Abspaltung der Diketone (Schema 2, Weg 1)). Unter diesen Bedingungen werden die *cis-trans*-Komplexe **6** zum Teil in die *trans-trans*-Isomere überführt, so daß Gemische der Diendione *Z-8* und *E-8* erhalten werden. Beim Chromatographieren über Kieselgel oder besser bei längerem



Schema 1. 1)  $\text{AcCl}/\text{AlCl}_3$ . 2)  $\text{AcCl}$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 0.5 h, danach  $\text{H}_2\text{O}$ . a,  $\text{R} = \text{H}$ ; b,  $\text{R} = \text{Me}$ .

Rühren mit Kieselgel wird das Isomer *Z-8a* quantitativ zum Furan-Derivat **9a** cyclisiert. Isomerisiert man vor der Abspaltung (Schema 2, Weg 2 + 1), werden nur die Diendione *E-8* erhalten.

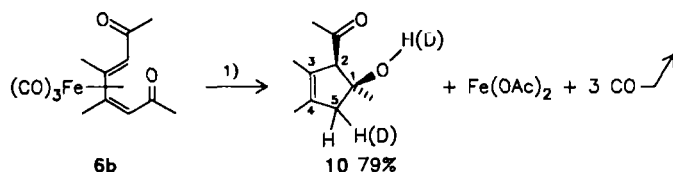


Schema 2. 1)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{MeOH}$ ,  $-15^\circ\text{C}$ , 0.5 h. 2)  $\text{MeONa}/\text{MeOH}$ ,  $20^\circ\text{C}$ , 15 h.

Eine andere Möglichkeit der Spaltung von Tricarbonyl(dien)eisen-Komplexen ist die in Essigsäure reduzierend verlaufende Photolyse<sup>[12]</sup>. Während aus Dienonkomplexen  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Ketone erhalten werden, führt die Photolyse von Diendionkomplexen stereospezifisch<sup>[13]</sup> zu *cis*-2-Acyl-3-cyclopenten-1-olen (**6b** → **10**, Schema 3). Zwischenprodukte konnten nicht nachgewiesen werden. Durch Belichtung in deuterierter Essigsäure und Aufarbeitung mit  $\text{D}_2\text{O}$  wird ein nur an C5 deuteriertes Produkt ge-

[\*] Dr. M. Franck-Neumann, Directeur de Recherche au CNRS, Dr. M. Sedrati, Dr. M. Mokhi, Unité de Recherche Associée au CNRS n° 466, Institut de Chimie de l'Université Louis Pasteur, 1, rue Blaise Pascal, F-67008 Strasbourg (Frankreich)

bildet. Dies schließt ein  $\beta,\gamma$ -ungesättigtes 1,6-Diketon als Zwischenstufe aus<sup>[14]</sup>.



Schema 3. 1)  $h\nu$ , AcOH(D), 15°C [13].

Die doppelte Friedel-Crafts-Acylierung von Tricarbonyl(dien)eisen-Komplexen mit nachfolgender Metallabspaltung ist also eine neue Methode zur direkten Synthese von 2,4-Dien-1,6-dionen und 2-Acyl-3-cyclopenten-1-olen.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Verbindungen **6b**, **E-8b** und **10**. IR ( $\text{CCl}_4$ ),  $^1\text{H-NMR}$  (200 MHz,  $\text{CDCl}_3$ , TMS). Von allen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

**6b**:  $\bar{\nu}(\text{C=O}) = 2060, 2005, 2000 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}(\text{C=O}) = 1655, 1665 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta = 1.95$  (1 H, s), 2.17 (3 H, s), 2.19 (3 H, s), 2.20 (3 H, s), 2.47 (3 H, s), 3.22 (1 H, s)

**E-8b**:  $\bar{\nu}(\text{C=O}) = 1683 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\bar{\nu}(\text{C=C}) = 1602, 1588 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta = 2.23$  (6 H, d,  $J = 1.2 \text{ Hz}$ ), 2.28 (6 H, s), 6.37 (2 H, br. s); UV ( $\text{CH}_3\text{CN}$ ):  $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 277 \text{ nm}$  (18500)

**10**:  $\bar{\nu}(\text{OH}) = 3200\text{--}3600 \text{ cm}^{-1}$  (assoziiertes OH), keine Bande für freies OH,  $\bar{\nu}(\text{C=O}) = 1700 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\delta = 1.44$  (3 H, s), 1.61 (3 H, m), 1.66 (3 H, m), 2.19 (3 H, s), 2.36 (1 H, br. d,  $J = 16 \text{ Hz}$ ), 2.46 (1 H, s, Austausch mit  $\text{D}_2\text{O}$ ), 2.62 (1 H, br. d,  $J = 16 \text{ Hz}$ ), 3.33 (1 H, br. s)

### Arbeitsvorschriften

**6b**: Zu einer Suspension von 2.00 g (15 mmol) wasserfreiem  $\text{AlCl}_3$  in 10 mL Dichlormethan werden bei 0°C zunächst tropfenweise 0.78 g (10 mmol)  $\text{AcCl}$  in 5 mL Dichlormethan und dann 1.32 g (5 mmol) **4b** in 10 mL Dichlormethan gegeben. Man läßt unter Rühren die Temperatur langsam auf 20°C steigen und rührt 16 h weiter. Nach tropfenweiser Zugabe des Reaktionsgemisches zu Eiswasser wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert, die organische Phase mit wäßriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Anschließend zieht man das Lösungsmittel ab, nimmt den Rückstand in wenig *n*-Hexan auf und filtriert über eine kurze Kieselgel-Säule (*n*-Hexan mit 10%  $\text{Et}_2\text{O}$ ): 1.50 g **6b** (98%), gelbe Kristalle,  $\text{Fp} = 71^\circ\text{C}$ .

**E-8b**: Isomerisierung: Eine Lösung von 1.40 g (4.6 mmol) **6b** in 10 mL Methanol wird zu einer NaOMe-Lösung (0.50 g (21.7 mmol) Na in 15 mL Methanol) gegeben. Nach 15 h bei 20°C wird mit Wasser verdünnt, mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert und nach Abziehen der Lösungsmittel über Kieselgel filtriert (*n*-Hexan mit 20%  $\text{Et}_2\text{O}$ ): 1.29 g *trans-trans*-Komplex (92%),  $\text{Fp} = 86^\circ\text{C}$ . - Metallabspaltung: Eine Lösung von 0.20 g (5 mmol) NaOH in 0.2 mL Wasser und 5 mL Methanol wird tropfenweise bei  $-20^\circ\text{C}$  zu einer Lösung von 0.90 g (2.9 mmol) des *trans-trans*-Komplexes und 1.50 mL 30proz.  $\text{H}_2\text{O}_2$  in 3 mL Methanol gegeben. Nach 0.5 h bei  $-15^\circ\text{C}$  wird mit einer gesättigten  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung versetzt und mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Nach Waschen mit Wasser

wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand über Kieselgel filtriert (*n*-Hexan mit 20%  $\text{Et}_2\text{O}$ ): 0.44 g **E-8b** (89%), leicht gelbe Kristalle,  $\text{Fp} = 78^\circ\text{C}$ .

**10**: 1.20 g (3.9 mmol) **6b** in 50 mL Essigsäure werden in einer Pyrexglasapparatur mit Argon 15 min durchspült und anschließend mit einer Philips-HPK125-Quecksilberlampe belichtet, bis sich kein CO mehr entwickelt (ca. 1 h). Nach Verdünnen mit 100 mL Wasser und Neutralisation mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Pulver wird mit  $\text{Et}_2\text{O}$  extrahiert. Die organischen Extrakte werden über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet; das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand auf Kieselgel chromatographiert (*n*-Hexan mit 20%  $\text{Et}_2\text{O}$ ): 0.52 g **10** (79%), farblose Flüssigkeit [13].

Eingegangen am 18. Juli,  
veränderte Fassung am 19. September 1986 [Z 1863]

- [1] a) E. O. Greaves, C. R. Knox, P. L. Pauson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1969, 1124; b) R. E. Graf, C. P. Lillya, *J. Organomet. Chem.* 122 (1976) 377, zit. Lit.
- [2] R. E. Graf, C. P. Lillya, *J. Organomet. Chem.* 166 (1979) 53.
- [3] M. Franck-Neumann, M. Sedrati, M. Mokhi, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 3861.
- [4] R. E. Graf, C. P. Lillya, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 8282.
- [5] A. N. Nesmeyanov, K. N. Anisimov, G. K. Magomedov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1970, 959.
- [6] Diese Bedingungen zur Isomerisierung von Dienonkomplexen wurden bei der Acetylierung von Tricarbonyl(2,3-dimethylbutadien)eisen gefunden (M. Franck-Neumann, D. Martina, F. Brion, unveröffentlicht); die Methode ist jedoch nicht auf acetylierte Komplexe beschränkt und ist bestens vergleichbar mit anderen Methoden [1, 7]. Die Isomerisierung verläuft schnell und ohne Zersetzung, so daß die *trans*-Dienonkomplexe fast quantitativ gewonnen werden. Nur wenn sich eine chromatographische Trennung anschließt (**4a/5a**), ist die Ausbeute geringer. Die Trennung der *trans*-Dienonkomplexe ist viel einfacher als die der ursprünglichen *cis*-Dienonkomplexe.
- [7] J. S. Frederiksen, R. E. Graf, D. G. Gresham, C. P. Lillya, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3863.
- [8] Die Stammverbindung (*trans*-1-Acetylbutadien)tricarbonyleisen ist sogar nach dieser Zeit nur zu ca. 60% umgesetzt, und es entstehen *cis-trans*- und *trans-trans*-1,4-Diacetylbutadien-Komplexe neben Produkten der Metallabspaltung.
- [9] Zum Beispiel G. R. Knox, I. G. Thorn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 373.
- [10]  $\text{Ce}(\text{IV})$ -ammoniumnitrat und Trimethylaminoxid wirken zwar oxidierend, es entstehen jedoch – wie auch bei Ligandenaustauschversuchen mit Phosphanen – nur komplexe Gemische. Mit Mangandioxid in siedendem Benzol und sogar mit Eisen(III)-chlorid in siedendem Methanol bleiben die Komplexe unverändert bzw. werden nur zur *trans-trans*-Form isomerisiert!
- [11] M. Franck-Neumann, M. P. Heitz, D. Martina, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1615.
- [12] M. Franck-Neumann, D. Martina, F. Brion, *Angew. Chem.* 90 (1978) 736; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 690.
- [13] Durch Neutralisieren der Essigsäure mit  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  werden ausschließlich die *cis*-Verbindungen **10** in ca. 80% Ausbeute gewonnen. Mit NaOH erhöht sich die Ausbeute beträchtlich (95%), zugleich wird aber eine teilweise Epimerisierung beobachtet.
- [14] Bei Belichtung 2-silylsubstituierter Diendionkomplexe in Essigsäure konnte das entsprechende  $\beta,\gamma$ -ungesättigte Diketon als Nebenprodukt isoliert werden. Es ist unter den Bedingungen der Photolyse und der Aufarbeitung stabil (M. Mokhi, *Dissertation*, Strasbourg 1985).