

$c = 12.594(2) \text{ \AA}$, $V = 1171.1 \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 2.53 \text{ g cm}^{-3}$; $\mu = 87.79 \text{ cm}^{-1}$, 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-okaedraischer Pd^{II} -Komplex mit zwei schwachen $\text{Pd} \cdots \text{S}$ -Wechselwirkungen ($d(\text{Pd-S}) = 3.046(3) \text{ \AA}$) wurde auch für $[\text{Pd}(2\text{-thienyl})\text{pyridin}]_2\text{Br}_2$ 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.

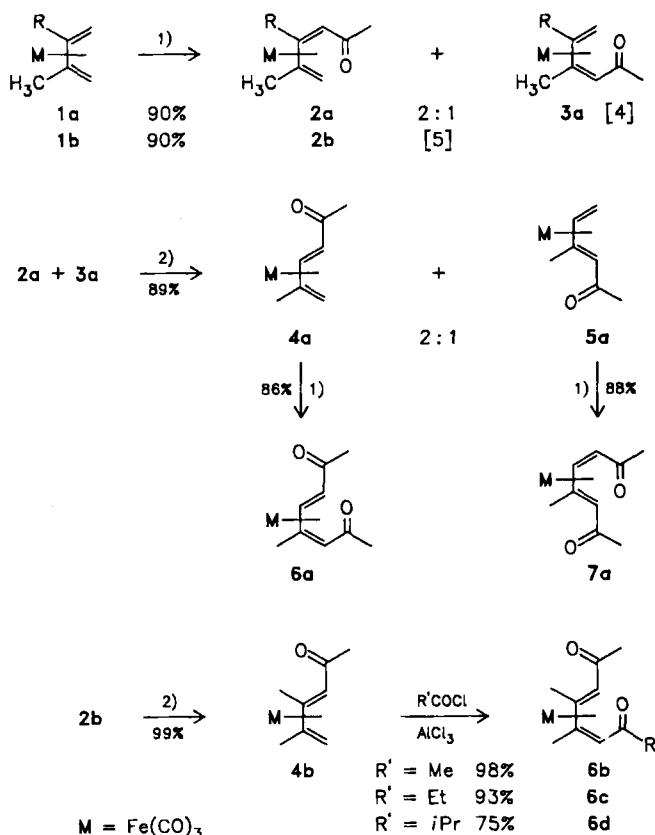
2,4-Dien-1,6-dione und 2-Acyl-3-cyclopenten-1-ole durch doppelte Friedel-Crafts-Acylierung von Tricarbonyl(dien)eisen-Komplexen

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

Bekanntlich werden Diene in Tricarbonyl(dien)eisen-Komplexen (Dien = unsubstituiertes, Methyl- oder Arylsubstituiertes Butadien) durch Friedel-Crafts-Reagentien in 1- oder 4-Stellung acyliert^[1]. 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^[1b,2].

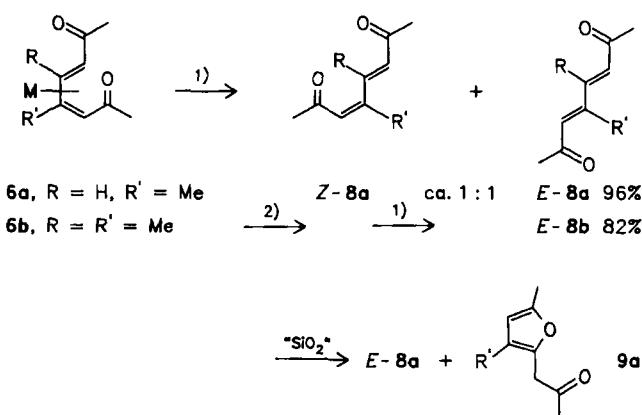
Wie wir vor kurzem berichteten^[3], gilt dies für den 2-Triethylsilylbutadien-Komplex nicht: Er wird nacheinander in 4- und in 1-Stellung acyliert. Diese Ausnahme von der „Regel“ veranlaßte uns, die Friedel-Crafts-Acylierung von Dienonkomplexen neu zu untersuchen. Es zeigte sich, daß auch ausschließlich Kohlenstoff-substituierte Diene wie Isopren 1a oder 2,3-Dimethylbutadien 1b komplexbunden 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 Et_2O extrahiert^[6]. 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^[8]. Ein endständiger Acylsubstituent wirkt also nicht völlig desaktivierend.

Mit wenigen Ausnahmen^[9] 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^[10]. Schließlich gelang durch Oxidation mit H_2O_2 in methanolischer NaOH ^[11] bei -15°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) AcCl , 20°C , 0.5 h, danach H_2O . a, $\text{R} = \text{H}$; b, $\text{R} = \text{Me}$.

Röhren 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.

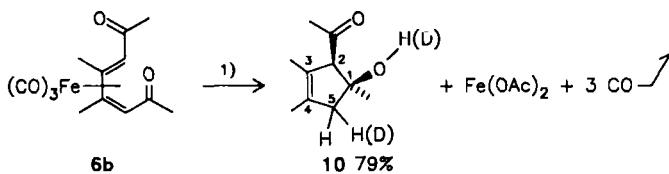


Schema 2. 1) H_2O_2 , NaOH , MeOH , -15°C , 0.5 h. 2) MeONa/MeOH , 20°C , 15 h.

Eine andere Möglichkeit der Spaltung von Tricarbonyl(dien)eisen-Komplexen ist die in Essigsäure reduzierend verlaufende Photolyse^[12]. Während aus Dienonkomplexen β,γ -ungesättigte Ketone erhalten werden, führt die Photolyse von Diendionkomplexen stereospezifisch^[13] 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 D_2O 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 β,γ -ungesättigtes 1,6-Diketon als Zwischenstufe aus^[14].



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 (CCl₄), ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, TMS). Von allen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten.

6b: $\tilde{\nu}$ (C=O) = 2060, 2005, 2000 cm⁻¹, $\tilde{\nu}$ (C=O) = 1655, 1665 cm⁻¹; δ = 1.95 (1H, s), 2.17 (3H, s), 2.19 (3H, s), 2.20 (3H, s), 2.47 (3H, s), 3.22 (1H, s); E-8b: $\tilde{\nu}$ (C=O) = 1683 cm⁻¹, $\tilde{\nu}$ (C=C) = 1602, 1588 cm⁻¹; δ = 2.23 (6H, d, J = 1.2 Hz), 2.28 (6H, s), 6.37 (2H, br. s); UV (CH₃CN): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon)$ = 277 nm (18500)

10: $\tilde{\nu}$ (OH) = 3200–3600 cm⁻¹ (assoziiertes OH), keine Bande für freies OH, $\tilde{\nu}$ (C=O) = 1700 cm⁻¹; δ = 1.44 (3H, s), 1.61 (3H, m), 1.66 (3H, m), 2.19 (3H, s), 2.36 (1H, br. d, J = 16 Hz), 2.46 (1H, s, Austausch mit D₂O), 2.62 (1H, br. d, J = 16 Hz), 3.33 (1H, br. s)

Arbeitsvorschriften

6b: Zu einer Suspension von 2.00 g (15 mmol) wasserfreiem AlCl₃ in 10 mL Dichlormethan werden bei 0°C zunächst tropfenweise 0.78 g (10 mmol) 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 röhrt 16 h weiter. Nach tropfenweiser Zugabe des Reaktionsgemisches zu Eiswasser wird mit Et₂O extrahiert, die organische Phase mit wäßriger NaHCO₃-Lösung gewaschen und über MgSO₄ 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% Et₂O): 1.50 g 6b (98%), gelbe Kristalle, Fp = 71°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 Et₂O extrahiert und nach Abziehen der Lösungsmittel über Kieselgel filtriert (n-Hexan mit 20% Et₂O): 1.29 g trans-trans-Komplex (92%), Fp = 86°C. – Metallabspaltung: Eine Lösung von 0.20 g (5 mmol) NaOH in 0.2 mL Wasser und 5 mL Methanol wird tropfenweise bei –20°C zu einer Lösung von 0.90 g (2.9 mmol) des trans-trans-Komplexes und 1.50 mL 30proz. H₂O₂ in 3 mL Methanol gegeben. Nach 0.5 h bei –15°C wird mit einer gesättigten NH₄Cl-Lösung versetzt und mit Et₂O extrahiert. Nach Waschen mit Wasser

wird über MgSO₄ getrocknet, das Lösungsmittel abgezogen und der Rückstand über Kieselgel filtriert (n-Hexan mit 20% Et₂O): 0.44 g E-8b (89%), leicht gelbe Kristalle, Fp = 78°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 Na₂CO₃-Pulver wird mit Et₂O extrahiert. Die organischen Extrakte werden über MgSO₄ getrocknet; das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand auf Kieselgel chromatographiert (n-Hexan mit 20% Et₂O): 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. Greshan, 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] Cer(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 Na₂CO₃ 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 β,γ -ungesättigte Diketon als Nebenprodukt isoliert werden. Es ist unter den Bedingungen der Photolyse und der Aufarbeitung stabil (M. Mokhi, *Dissertation*, Strasbourg 1985).