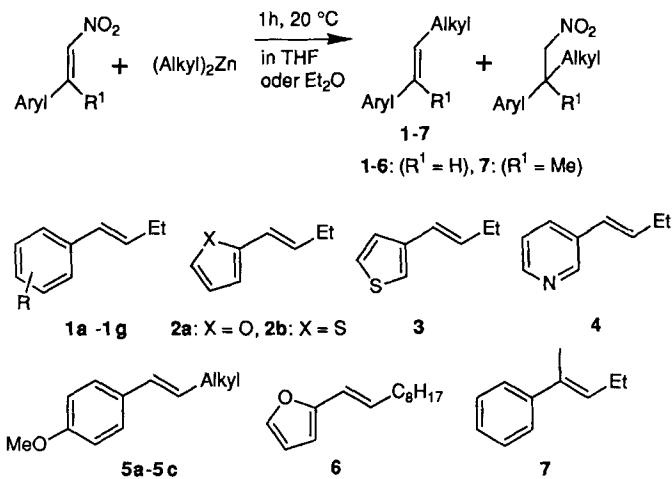


- [1] a) P. von R. Schleyer in *New Horizons of Quantum Chemistry* (Hrsg.: P.-O. Löwdin, A. Pullman), Reidel, Dordrecht, **1982**, S. 95–105; b) P. von R. Schleyer, E.-U. Würthwein, E. Kaufmann, T. Clark, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 5930; c) A. E. Reed, F. Weinhold, *ibid.* **1985**, *107*, 1919; d) siehe auch das Highlight von A. Maercker, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 598; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 584.
- [2] C. S. Ewig, J. R. van Wazer, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 109; J. P. Ritchie, S. M. Bachrach, *ibid.* **1987**, *109*, 5909.
- [3] P. von R. Schleyer, E.-U. Würthwein, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 5839.
- [4] C. J. Marsden, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 1356; K. Jug, *J. Comput. Chem.* **1984**, *5*, 555.
- [5] CLi_4 und SiLi_4 können ebenfalls anhand von Metallcluster-Bindungsmodellen beschrieben werden: A. E. Reed, P. von R. Schleyer, R. Janoschek, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 1885. Für eine Übersicht über Bindungen in multilithiierten Spezies siehe P. von R. Schleyer, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 151; A. Maercker, M. Theis, *Top. Curr. Chem.* **1987**, *138*, 1. Für eine Übersicht über Bindungsprinzipien in Clustern aus Alkalimetallelementen siehe V. Bonačić-Koutecký, P. Fantucci, J. Koutecký, *Chem. Rev.* **1991**, *91*, 1035.
- [6] L. A. Shimp, J. A. Morrison, J. A. Gurak, J. W. Chinn, Jr., R. J. Lagow, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 5951.
- [7] SINDO1-Rechnungen für einige C_2Li_4 -Strukturen wurden bereits veröffentlicht: K. Jug, N. D. Epiotis, S. Buss, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1640.
- [8] Daten über die Strukturen **1**, **3** und **5** findet man in *The Carnegie-Mellon Quantum Chemistry Archive* (Hrsg.: R. A. Whiteside, M. J. Frisch, J. A. Pople), Department of Chemistry, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, PA, USA, **1983**.
- [9] Es wurden das Gaussian-90- und das Cadpac-Programmpaket verwendet. Gaussian 90: M. J. Frisch, M. Head-Gordon, G. W. Trucks, J. B. Foresman, H. B. Schlegel, K. Raghavachari, M. A. Robb, J. S. Binkley, C. Gonzalez, D. J. Defrees, D. J. Fox, R. A. Whiteside, R. Seeger, C. F. Melius, J. Baker, R. L. Martin, L. R. Kahn, J. J. P. Stewart, S. Topiol, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1990**; Cadpac: R. D. Amos, J. E. Rice, Auflage 4.0, Cambridge, Großbritannien, **1987**.
- [10] Die Gesamtenergie von **6** auf dem MP4(SDTQ)(FC)/6-31 + G*//MP2(FU)/6-31G*-Niveau beträgt -105.84222 Hartree (FC = frozen core, FU = full correlation).
- [11] P. von R. Schleyer, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5560, zit. Lit.
- [12] Über das cyclische Li_3^+ -Ion wurde zuerst berichtet von P. A. Kollman, J. F. Liebman, L. C. Allen, *J. Am. Chem. Soc.* **1970**, *92*, 1142. Dieses Kation ist auch in C_2Li_6 eine klar erkennbare Einheit: W. Thiel, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2151. Die analoge Na^+ -Einheit wurde beschrieben von E.-U. Würthwein, P. von R. Schleyer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6973.
- [13] Die berechneten natürlichen Ladungen^[14] (HF/6-31G*) für Li(2), Li(3) und Li(4) (vgl. **6** in Schema 1) sind 0.63, 0.59 bzw. -0.38.
- [14] A. E. Reed, F. Weinhold, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 1919.
- [15] P. von R. Schleyer, A. Sawaryn, A. E. Reed, P. Hobza, *J. Comput. Chem.* **1986**, *7*, 666.
- [16] M. Glukhovtsev, A. Stein, P. von R. Schleyer, unveröffentlichte Ergebnisse.

neben dem erwarteten 1-Nitro-2-phenylbutan auch 1-Phenyl-1-butnen^[2a], das Produkt einer Substitution der vinylisch gebundenen Nitrogruppe durch den Ethylrest, gebildet wurde^[2b].

Es zeigte sich schnell, daß die Substitutionsreaktion in Abwesenheit der Lewis-Säure^[2c] und in etherischen Lösungsmitteln eher besser verläuft. Die Optimierung ergab, daß unter den in Schema 1 angegebenen Bedingungen 2-



Schema 1. Olefine **1–6** und **7**, die durch Substitution der NO_2 -Gruppe von 1-Aryl-2-nitroethenen bzw. eines 2-Aryl-1-nitropropens durch Alkylgruppen bei der Umsetzung mit Dialkylzinkverbindungen erhalten wurden (für die Spezifikation von R und Alkyl siehe Tabelle 1).

Aryl- und 2-Heteroaryl-nitroethene mit primären und sekundären Dialkylzinkverbindungen in Ausbeuten von 30–40 % die Substitutionsprodukte **1–6** ergeben^[2d] (Schema 1, Tabelle 1); diese lassen sich aufgrund ihrer geringen Polarität meist durch chromatographische Filtration mühelos aus dem Rohproduktgemisch^[3] abtrennen und rein isolieren. Die Produkte **1–6** haben laut IR- und NMR-Spektren alle (*E*)-Konfiguration, auch bei (*Z*)-Konfiguration des Eduk-

Tabelle 1. Produkte **1–7**, die nach der in Schema 1 gezeigten Gleichung hergestellt wurden. Die Ausbeuten beziehen sich auf chromatographisch gereinigte Proben (^1H -NMR-spektroskopisch rein). Typische Arbeitsvorschrift siehe *Experimentelles*.

Verbndg.	Produkt	Ausbeute [%]
	Aryl	Alkyl
1a	C_6H_5	Et 32
1b	$4\text{-Me-C}_6\text{H}_4$	Et 37
1c	$2,4,6\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_2$	Et 18
1d	$3\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$	Et 32
1e	$4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$	Et 38
1f	$3,4\text{-(OCH}_2\text{O)}\text{C}_6\text{H}_3$	Et 39
1g	$4\text{-NC-C}_6\text{H}_4$	Et 37 [a]
2a	2-Furyl	Et 30 [b]
2b	2-Thienyl	Et 37 [b]
3	3-Thienyl	Et 31 [b]
4	3-Pyridyl	Et 36 [a]
5a	$4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$	C_8H_{17} 40 [c, d]
5b	$4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$	<i>i</i> Pr 30 [d]
5c	$4\text{-MeO-C}_6\text{H}_4$	<i>t</i> Bu 15
6	2-Furyl	C_8H_{17} 48 [b, d]
7	siehe Schema 1	22

[a] Flash-Chromatographie unter Zusatz von 15proz. EtOAc zum Laufmittel.
[b] Nur ca. 90 % reine Probe, Verunreinigung(en) weder destillativ noch chromatographisch abtrennbar. [c] Flash-Chromatographie Laufmittel $\text{C}_8\text{H}_{12}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ (8:1), Säule 20 × 3 cm. [d] Reaktionszeit länger als im Schema 1 angegeben (ca. 20 h).

C-C-Kupplung am vinylichen Kohlenstoffatom unter NO_2 -/Alkyl-Substitution bei der Umsetzung von 2-Aryl-1-nitro-1-alkenen mit Dialkylzinkverbindungen – eine neue Reaktion**

Von Dieter Seebach*, Harald Schäfer, Beat Schmidt und Martin Schreiber

Bei Versuchen zur enantioselektiven Michael-Addition von Diethylzink an ω -Nitrostyrol in Gegenwart chiraler Titankomplexe^[1] in Toluol stellten wir überrascht fest, daß

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. H. Schäfer, Dr. B. Schmidt, M. Schreiber
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum
Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Teil der Dissertation von B. Schmidt, ETH Nr. 9698 (1992), und der geplanten Dissertation von H. Schäfer. H. Schäfer dankt der Studienstiftung des Deutschen Volkes für ein Stipendium.

tes^[4]. Die Nitroolefine sind leicht zugänglich^[5], Et₂Zn (Schering) und (Octyl)₂Zn^[6] wurden als Reinsubstanzen eingesetzt und im jeweiligen etherischen Solvens gelöst, (iPr)₂Zn und (tBu)₂Zn wurden salzfrei nach einer kürzlich publizierten Vorschrift^[1b] in situ hergestellt.

Die Reaktion ist empfindlich auf sterische Hinderung in den Reaktanten (siehe Beispiele **1c**, **5c**, **7**)^[7]; sie gelang uns weder mit Diallyl-, Dibenzyl- und Diphenylzink noch mit 3,3-Dimethyl-1-nitrobuten (führen nur zur Isolierung von Michael-Addukten).

Die hier beschriebene Substitutionsreaktion ist vor allem aus zwei Gründen bemerkenswert: a) Die Nitrogruppe verhält sich nur in Sonderfällen als Abgangsgruppe^[8] und ist an einer Doppelbindung normalerweise der wohl beste „Aktivator“ für eine Michael-Addition^[9]. b) Vinylische C-C-Kupplungen werden gewöhnlich mit Halogeniden und metallorganischen Verbindungen durchgeführt und bedürfen im allgemeinen der Pd- oder Ni-Katalyse (z.B. Heck-Reaktion)^[2e, 10].

Da die Edukte für die zu **1–7** führenden Kupplungen ungleich leichter zugänglich sind (Aldehyd oder Keton + CH₃NO₂)^[15] als die entsprechenden Vinylhalogenide oder -metallderivate, könnte die hier vorgestellte Reaktion trotz bisher mäßigen Ausbeuten^[11] in gewissen Fällen sogar für präparative Zwecke nützlich sein^[12].

Experimentelles

Typische Arbeitsvorschrift: Zu 1.00 g (5.58 mmol) 1-(4-Methoxyphenyl)-2-nitroethen in 25 mL THF lässt man bei Raumtemperatur unter Argon eine Lösung von 1.4 Äquiv. Et₂Zn in THF (2 M) tropfen. Nach einer Stunde wird die Reaktion unter Eiskühlung durch Zugabe von 20 mL gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung abgebrochen, eine halbe Stunde bei Raumtemperatur geführt, über Celite filtriert, und mit Et₂O gewaschen (alternativ können auch die ausgefallenen Zinksalze durch Zugabe von 2 M HCl gelöst werden), die organische Phase mit 50 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das verbleibende Öl wird über Kieselgel (14 × 3 cm, ca. 70 mL Trockenvolumen) chromatographisch filtriert, wobei 1-(4-Methoxyphenyl)-1-butene mit ca. 400 mL C₅H₁₂/CH₂Cl₂ (5:1) als unpolarste Fraktion eluiert wird. Der Rückstand der Fraktion wird für etwa 10 min [13] bei ca. 0.1 Torr vom Laufmittel restlos befreit und besteht aus reinem **1e**. Spektroskopische Daten [14] von 1-(4-Methoxyphenyl)-1-butene: ¹H-NMR (200 MHz, CDCl₃, 25 °C, TMS): δ = 6.30 (d, J_{H2} = 16 Hz, 1H; H1), 6.08 (dt, J_{H1} = 15.8 Hz, J_{H3} = 6.3 Hz, 1H; H2); IR (CHCl₃): ν[cm⁻¹] = 966.

Eingegangen am 13. August 1992 [Z 5516]

- [1] a) B. Schmidt, D. Seebach, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1383–1385; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1321–1323; b) J. L. von dem Bussche-Hünnesfeld, D. Seebach, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5719–5730.
- [2] a) Das Michael-Addukt war nahezu racemisch. b) Eine „falsche“ nucleophile Addition von Alkyl₂Zn an das Nitroolefin ist um viele Zehnerpotenzen benachteiligt [pK_a(ArCH₂Alkyl) > 35, pK_a(AlkylCH₂NO₂) ca. 10]. c) Andere Lewis-Säuren, z.B. 2.8 Äquiv. MgBr₂/MgCl₂ in Et₂O (Suspension), bewirken vollständig selektive Michael-Addition [z.B. 94% Ausbeute an 2-(4-Methoxyphenyl)-1-nitrobutan aus 1-(4-Methoxyphenyl)-2-nitroethen und Et₂Zn in Et₂O bei 20 °C]. d) Zugabe von 6 Äquiv. 1,3-Dimethyl-2-oxo-hexahydropyrimidin (DMPU) (T. Mukhopadhyay, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* **1982**, *65*, 385–391) erhöhte die Ausbeute von **1e** auf 44%. e) In Gegenwart von [Pd{P(C₆H₅)₃}₄] bildet sich **1e** nur in 22% Ausbeute. Wir glauben nicht, daß für die beobachtete Substitution ein „Schmutzeffekt“ durch Metallverunreinigungen in den Dialkylzinkverbindungen verantwortlich ist, da diese nicht nur aus unterschiedlichen Quellen stammten, sondern auch verschiedenen Reinigungsoperationen unterzogen wurden.
- [3] Neben dem Michael-Addukt (ca. 40%) bilden sich ca. 5% eines Doppeladduktes Aryl-CH(Alkyl)-CH(Alkyl)-NO₂.
- [4] Geprüft mit (Z)-1-Nitro-2-phenylethen (D. B. Miller, P. W. Flanagan, H. Shechter, *J. Org. Chem.* **1976**, *41*, 2112–2120; D. Seebach, A. K. Beck, J. Golinsky, J. N. Hay, T. Laube, *Helv. Chim. Acta* **1985**, *68*, 162–172).
- [5] a) H. G. Padeken, O. von Schickh, A. Segnitz in *Methoden Org. Chem. (Houben Weyl)*, 4th Ed. **1971**, Band XI, S. 342–360; b) H. Ohta, N. Kobayashi, K. Ozaki, *J. Org. Chem.* **1989**, *54*, 1802–1804.

- [6] K. Nützel in *Methoden Org. Chem. (Houben Weyl)*, 4th Ed. **1973**, Band 13/2a, S. 595.
- [7] Mit 2-Nitro-1-phenyl-1-propen [5a] trat keine Substitution mehr ein.
- [8] R. Tamura, A. Kamimura, N. Ono, *Synthesis* **1991**, 423–434; N. Kornblum, *Aldrichimica Acta* **1990**, *23*, 71–78; D. Seebach, E. W. Colvin, F. Lehr, T. Weller, *Chimia* **1979**, *33*, 1–18, zit. Lit.
- [9] *Nitroalkanes and Nitroalkenes in Synthesis (Tetrahedron)* **1990**, *46*, 7313–7598; A. G. M. Barrett, *Chem. Soc. Rev.* **1991**, *20*, 95–127.
- [10] a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke in *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA, **1987**, Kap. 14.4–14.5, S. 710–727; b) R. F. Heck in *Palladium in Organic Synthesis*, Academic Press, New York, **1985**.
- [11] Versuche zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus (Hinweise siehe [2]) sind im Gange und könnten zu Ausbeuteverbesserungen führen.
- [12] Es ist schwierig mit der Wittig-Horner-Reaktion, der McMurry-Kupplung oder anderen Olefinierungsmethoden oder der partiellen Hydrierung von Acetylenen erfolgreich zu konkurrieren.
- [13] Insbesondere bei dem entsprechenden Furyl- und Phenyl-Derivat wegen höherer Flüchtigkeit kürzer.
- [14] Die vinylischen Protonen der Verbindungen **1**, **2b**, **3** und **5a** haben im ¹H-NMR-Spektrum chemische Verschiebungen bei δ = 6.3 bis 6.5 (H1) und 6.0 bis 6.2 (H2). H1 und H2 koppeln untereinander mit 15 bis 16 Hz, H2 zu H₃ mit ca. 6.2 Hz. Die IR-Spektren der Verbindungen **1** bis **6** weisen für 1,2-disubstituierte (*E*)-Olefine charakteristische intensive Bänder zwischen 953 und 972 cm⁻¹ auf.

Optimierung der Herstellung und Trennung von Fullerenen**

Von Andreas Mittelbach, Wolfgang Höhne,
Hans Georg von Schnerring*, Jürgen Carlsen, Rolf Janiak
und Helmut Quast*

Die Beobachtung, daß binäre Alkalimetallverbindungen wie K₃(C₆₀)^[11] supraleitend werden, war unmittelbarer Anstoß für unsere Experimente mit Fullerenen. Einerseits erhofften wir zusätzliche Impulse bei der Suche nach supraleitenden Verbindungen^[21], andererseits interessierte uns K₃(C₆₀) als Analogon zu Zintl-Phasen wie Li₃B₁₄, Li₂B₆ und Li₆B₁₉ (Elektronentransfer mit strukturellen Konsequenzen)^[13].

Fullerenen^[4] können durch Laserverdampfung^[5], Verdampfung von Graphit im Lichtbogenofen^[6], durch Plasma-Entladung^[7] oder im Hochfrequenzofen^[8] unter reduziertem Inertgasdruck hergestellt werden. Diese Verfahren liefern in der Regel Ruß mit einem Gehalt von bis zu 44% Rohfullerenen^[7, 9], bestehend aus C₆₀ und C₇₀ im Verhältnis 85:15 sowie einem geringen Anteil an höheren Fullerenen. Trennung und Isolierung der Fullerene gelingt durch Extraktion mit Toluol und anschließender Chromatographie oder durch Chromatographie direkt aus dem Ruß^[10].

Mit den bisherigen Verfahren^[11–13] können nur geringe Mengen Fullerene getrennt werden (z.B. 400 mg Extrakt^[14, 15] in 4–6 Stunden, nach 11 Stunden mit 32 mg Ausbeute an C₆₀^[11] oder nach 25 Stunden mit 170 mg C₆₀^[13]), die Trennungen sind unvollständig oder nur an speziellen Säulenmaterialien möglich. Nur das von Gügel et al.^[16] beschriebene Verfahren trennt befriedigende Mengen Fullerengemisch (5 g in 24 Stunden), jedoch gelingt keine Basislinientrennung, was zu großen Zwischenfraktionen führt.

[*] Prof. Dr. H. G. von Schnerring, Dipl.-Chem. A. Mittelbach, Dr. W. Höhne
Max-Planck-Institut für Festkörperforschung
Heisenbergstraße 1, W-7000 Stuttgart 80

Prof. Dr. H. Quast, Dr. J. Carlsen, Dr. R. Janiak
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, W-8700 Würzburg

[**] Wir danken Herrn Doz. Dr. H. Schmidt (Universität Halle) für vorbereitende Arbeiten und Herrn Dr. T. P. Martin (Max-Planck-Institut Stuttgart) für die Aufnahme der Flugzeit-Massenspektren.