

- [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]  $\text{CLi}_4$  und  $\text{SiLi}_4$  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  $\text{C}_2\text{Li}_4$ -Strukturen wurden bereits veröffentlicht: K. Jug, N. D. Epitotis, 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  $\text{Li}_3^+$ -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  $\text{C}_2\text{Li}_6$  eine klar erkennbare Einheit: W. Thiel, P. von R. Schleyer, *Tetrahedron Lett.* **1980**, *21*, 2151. Die analoge  $\text{Na}_3^+$ -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<sup>[14]</sup> (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.

## C-C-Kupplung am vinylischen Kohlenstoffatom unter $\text{NO}_2$ -/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

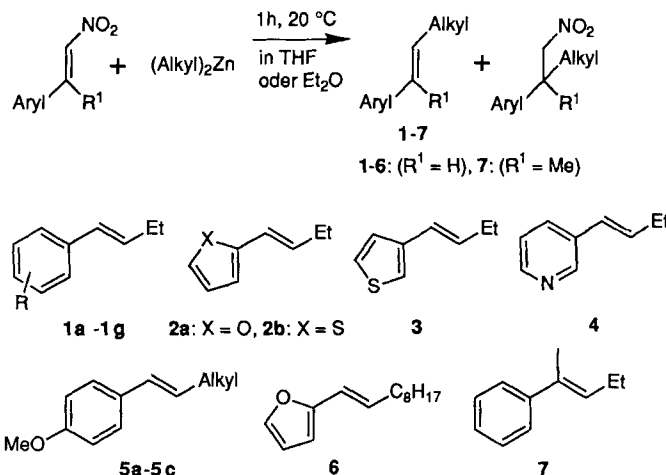
Bei Versuchen zur enantioselektiven Michael-Addition von Diethylzink an  $\omega$ -Nitrostyrol in Gegenwart chiraler Titan Komplexe<sup>[1]</sup> in Toluol stellten wir überrascht fest, daß

[\*] 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.

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

Es zeigte sich schnell, daß die Substitutionsreaktion in Abwesenheit der Lewis-Säure<sup>[2c]</sup> 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  $\text{NO}_2$ -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-Heteroarylnitroethene mit primären und sekundären Dialkylzinkverbindungen in Ausbeuten von 30–40 % die Substitutionsprodukte **1–6** ergeben<sup>[2d]</sup> (Schema 1, Tabelle 1); diese lassen sich aufgrund ihrer geringen Polarität meist durch chromatographische Filtration müheolos aus dem Rohproduktgemisch<sup>[3]</sup> 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 ( $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch rein). Typische Arbeitsvorschrift siehe Experimentelles.

Verbdg.	Aryl	Alkyl	Ausbeute [%]
<b>1a</b>	$\text{C}_6\text{H}_5$	Et	32
<b>1b</b>	4-Me- $\text{C}_6\text{H}_4$	Et	37
<b>1c</b>	2,4,6-Me <sub>3</sub> - $\text{C}_6\text{H}_2$	Et	18
<b>1d</b>	3-MeO- $\text{C}_6\text{H}_4$	Et	32
<b>1e</b>	4-MeO- $\text{C}_6\text{H}_4$	Et	38
<b>1f</b>	3,4-(OCH <sub>2</sub> O)- $\text{C}_6\text{H}_3$	Et	39
<b>1g</b>	4-NC- $\text{C}_6\text{H}_4$	Et	37 [a]
<b>2a</b>	2-Furyl	Et	30 [b]
<b>2b</b>	2-Thienyl	Et	37 [b]
<b>3</b>	3-Thienyl	Et	31 [b]
<b>4</b>	3-Pyridyl	Et	36 [a]
<b>5a</b>	4-MeO- $\text{C}_6\text{H}_4$	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	40 [c, d]
<b>5b</b>	4-MeO- $\text{C}_6\text{H}_4$	<i>i</i> Pr	30 [d]
<b>5c</b>	4-MeO- $\text{C}_6\text{H}_4$	<i>t</i> Bu	15
<b>6</b>	2-Furyl	$\text{C}_8\text{H}_{17}$	48 [b, d]
<b>7</b>	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  $\text{C}_5\text{H}_{12}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (8:1), Säule  $20 \times 3$  cm. [d] Reaktionszeit länger als im Schema 1 angegeben (ca. 20 h).

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

Die Reaktion ist empfindlich auf sterische Hinderung in den Reaktanten (siehe Beispiele **1c**, **5c**, **7**)<sup>[7]</sup>; 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<sup>[8]</sup> und ist an einer Doppelbindung normalerweise der wohl beste „Aktivator“ für eine Michael-Addition<sup>[9]</sup>. 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)<sup>[2c, 10]</sup>.

Da die Edukte für die zu **1–7** führenden Kupplungen ungleich leichter zugänglich sind (Aldehyd oder Keton + CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>)<sup>[5]</sup> als die entsprechenden Vinylhalogenide oder -metallderivate, könnte die hier vorgestellte Reaktion trotz bisher mäßigen Ausbeuten<sup>[11]</sup> in gewissen Fällen sogar für präparative Zwecke nützlich sein<sup>[12]</sup>.

### 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. Et<sub>2</sub>Zn 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 gerührt, über Celite filtriert, und mit Et<sub>2</sub>O 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-buten mit ca. 400 mL C<sub>5</sub>H<sub>12</sub>/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (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-buten: <sup>1</sup>H-NMR (200 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 25 °C, TMS): δ = 6.30 (d, J<sub>H2</sub> = 16 Hz, 1H; H<sub>1</sub>), 6.08 (dt, J<sub>H1</sub> = 15.8 Hz, J<sub>H3</sub> = 6.3 Hz, 1H; H<sub>2</sub>); IR (CHCl<sub>3</sub>): ν[cm<sup>-1</sup>] = 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-Hünnefeld, D. Seebach, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5719–5730.
- [2] a) Das Michael-Addukt war nahezu racemisch. b) Eine „falsche“ nucleophile Addition von Alkyl<sub>2</sub>Zn an das Nitroolefin ist um viele Zehnerpotenzen benachteiligt [pK<sub>s</sub>(ArCH<sub>2</sub>Alkyl) > 35, pK<sub>s</sub>(AlkylCH<sub>2</sub>NO<sub>2</sub>) ca. 10]. c) Andere Lewis-Säuren, z.B. 2.8 Äquiv. MgBr<sub>2</sub>/MgCl<sub>2</sub> in Et<sub>2</sub>O (Suspension), bewirken vollständig selektive Michael-Addition [z.B. 94% Ausbeute an 2-(4-Methoxyphenyl)-1-nitrobutan aus 1-(4-Methoxyphenyl)-2-nitroethen und Et<sub>2</sub>Zn in Et<sub>2</sub>O 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(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>}<sub>4</sub>] 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)-NO<sub>2</sub>.
- [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 X1, 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 Acetylen erfolgreich zu konkurrieren.
- [13] Insbesondere bei dem entsprechenden Furyl- und Phenyl-Derivat wegen höherer Flüchtigkeit kürzer.
- [14] Die vinyllischen Protonen der Verbindungen **1**, **2b**, **3** und **5a** haben im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum chemische Verschiebungen bei δ = 6.3 bis 6.5 (H<sub>1</sub>) und 6.0 bis 6.2 (H<sub>2</sub>). H<sub>1</sub> und H<sub>2</sub> koppeln untereinander mit 15 bis 16 Hz, H<sub>2</sub> zu H<sub>3</sub> mit ca. 6.2 Hz. Die IR-Spektren der Verbindungen **1** bis **6** weisen für 1,2-disubstituierte (E)-Olefine charakteristische intensive Banden zwischen 953 und 972 cm<sup>-1</sup> auf.

### Optimierung der Herstellung und Trennung von Fullerenen\*\*

Von Andreas Mittelbach, Wolfgang Höhle,  
Hans Georg von Schnering\*, Jürgen Carlsen, Rolf Janiak  
und Helmut Quast\*

Die Beobachtung, daß binäre Alkalimetallverbindungen wie K<sub>3</sub>(C<sub>60</sub>)<sup>[1]</sup> supraleitend werden, war unmittelbarer Anstoß für unsere Experimente mit Fullerenen. Einerseits erhofften wir zusätzliche Impulse bei der Suche nach supraleitenden Verbindungen<sup>[2]</sup>, andererseits interessierte uns K<sub>3</sub>(C<sub>60</sub>) als Analogon zu Zintl-Phasen wie Li<sub>3</sub>B<sub>14</sub>, Li<sub>2</sub>B<sub>6</sub> und Li<sub>6</sub>B<sub>19</sub> (Elektronentransfer mit strukturellen Konsequenzen)<sup>[3]</sup>.

Fullerene<sup>[4]</sup> können durch Laserverdampfung<sup>[5]</sup>, Verdampfung von Graphit im Lichtbogenofen<sup>[6]</sup>, durch Plasma-Entladung<sup>[7]</sup> oder im Hochfrequenzofen<sup>[8]</sup> unter reduziertem Inertgasdruck hergestellt werden. Diese Verfahren liefern in der Regel Ruß mit einem Gehalt von bis zu 44% Rohfullerenen<sup>[7, 9]</sup>, bestehend aus C<sub>60</sub> und C<sub>70</sub> 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<sup>[10]</sup>.

Mit den bisherigen Verfahren<sup>[11–13]</sup> können nur geringe Mengen Fullerene getrennt werden (z.B. 400 mg Extrakt<sup>[14, 15]</sup> in 4–6 Stunden, nach 11 Stunden mit 32 mg Ausbeute an C<sub>60</sub><sup>[11]</sup> oder nach 25 Stunden mit 170 mg C<sub>60</sub><sup>[13]</sup>), die Trennungen sind unvollständig oder nur an speziellen Säulenmaterialien möglich. Nur das von Gügel et al.<sup>[16]</sup> beschriebene Verfahren trennt befriedigende Mengen Fullerenmisch (5 g in 24 Stunden), jedoch gelingt keine Basislinientrennung, was zu großen Zwischenfraktionen führt.

[\*] Prof. Dr. H. G. von Schnering, Dipl.-Chem. A. Mittelbach, Dr. W. Höhle  
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.