

Alkylisen- und Alkylcobalt-Reagenzien, IX<sup>[1]</sup>

## Umlagerung aliphatischer terminaler Epoxide zu Methylketonen durch Eisenalkyl-Reagenzien statt durch $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ oder Edelmetallkatalysatoren

Thomas Kauffmann\*, Christel Neiteler und Gabriele Neiteler

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Correns-Straße 40, D-48149 Münster

Eingegangen am 17. September 1993

**Key Words:** Organoiron compounds / Iron catalysts / Ketone synthesis

### Alkyliron and Alkylcobalt Reagents, IX<sup>[1]</sup>. – Rearrangement of Aliphatic Terminal Epoxides to Methyl Ketones by Iron Alkyl Reagents instead of $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ or Noble Metal Catalysts

The highly selective rearrangement of *aliphatic* terminal epoxides to methyl ketones, hitherto possible only with  $\text{Co}_2(\text{CO})_8$  or noble metal catalysts, occurs smoothly with  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{FeLi}$ , or the catalytic systems  $[\text{RLi} + 2.5 \text{ mol}\% \text{FeCl}_3]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}$ ). This was demonstrated by the rearrangement of 1-decene oxide (**1**) to 2-decanone (**2**) (yield 80–81%; Table 1) and 6-bromo-1-hexene oxide (**5**) to 6-bromo-2-hexanone (**6**) (yield 78%,  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  applied only). The competition reaction of  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  with **1** and 2-octanone (**8**) (mole ratio 0.5:1:1) led to 87% 2-methyl-2-octanol (**9**) and not to the rearrangement **1**  $\rightarrow$  **2**. This indicates that  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  – in contrast to the opposite behavior of organo cuprates – reacts faster with ketones than with the aliphatic terminal epoxides. By treatment of **1** with methyl derivatives of  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$ , and  $\text{Ni}^{\text{II}}$  or with  $\text{Bu}_4\text{FeLi}_2$  (Table 2) other products (**3**, **4**) besi-

des **2** were formed. The rearrangement of **1** with  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  is assumed to start with an oxidative addition and yields **2** as its Li or Fe enolate (trapped with acetanhydride to give 64% of **20**) after reductive elimination of  $\text{CH}_4$ . The catalytic rearrangement of **1** with  $[\text{MeLi} + 0.25 \text{ mol}\% \text{FeCl}_3]$  very probably occurs in an analogous manner with an super-ate complex  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2(\text{MeLi})_n$  as the active species and the Li enolate of **2** as end product (Scheme 4). The *aromatic* terminal epoxides styrene oxide and  $\alpha$ -methylstyrene oxide give various products in the reaction with  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  or  $\text{Me}_3\text{FeLi}$ , including the deoxygenation products styrene and  $\alpha$ -methylstyrene. These products are exclusively formed on treatment of the epoxides with  $\text{Me}_4\text{MnLi}_2$ . (Prepared, hitherto in the literature not described compounds: **7** and **10–15**.)

Nachdem sich vorher das Interesse an eisenorganischen Verbindungen fast ausschließlich auf  $\pi$ -Akzeptorliganden-stabilisierte Komplexe beschränkt hatte, konnte in jüngster Zeit die Leistungsfähigkeit homoleptischer Eisen(II)-alkyle als selektive Reagenzien oder Katalysatoren bei Umsetzungen mit Aldehyden, Ketonen, Vinyl- (Hal = Br, Cl, F), Alkynyl- und Acylhalogeniden sowie die bequeme Zugänglichkeit der Eisen(II)-alkyle aus in situ reduziertem  $\text{FeCl}_3$  demonstriert werden<sup>[2]</sup>. Über das Verhalten solcher nur bei tiefer Temperatur anwendbaren Reagenzien gegenüber der Epoxygruppe, einer weiteren wichtigen Funktionsgruppe der Organischen Chemie, wird hier – *im Vergleich zu Cu-, Mn-, Co- und Ni-Reagenzien* – berichtet.

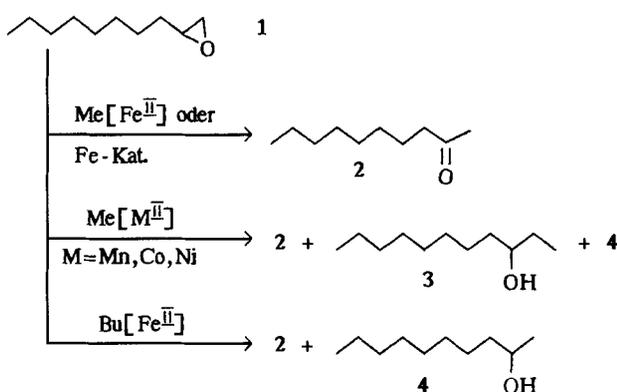
#### A) Umsetzungen

*Aliphatische terminale Epoxide:* Während die gut untersuchten Alkylderivate von  $\text{Cu}^{\text{I}[3]}$  und  $\text{Ti}^{\text{IV}[4]}$  mit Epoxiden unter alkylierender Ringöffnung reagieren und dies auch bei Anwendung einiger Alkylderivate von  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{V}^{\text{III}}$  und  $\text{V}^{\text{V}}$  beobachtet wurde<sup>[5,6a]</sup>, erfolgt bei der Umsetzung von 1-Decenoxid (**1**), das als Beispiel für aliphatische terminale Epoxide diente, mit den Reagenzien  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$ ,  $\text{Me}_3\text{FeLi}$  und  $\text{Me}_2\text{Fe}$  ausschließlich oder nahezu ausschließlich Umlagerung zum Methylketon **2**, wobei sich in Ether eingesetzt-

tes  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  als optimales Reagenz erwies (Tab. 1)<sup>[7a]</sup>. Wie im Abschnitt B gezeigt wird, entsteht zunächst ein Enolat von **2**, aus dem sich bei der Protonolyse der Reaktionsansätze mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung **2** bildet. Auch bei der Umsetzung von **1** mit  $\text{Bu}_4\text{FeLi}_2$ ,  $\text{Bu}_3\text{FeLi}$  und Methylderivaten von  $\text{Mn}^{\text{II}}$ ,  $\text{Co}^{\text{II}}$  und  $\text{Ni}^{\text{II}}$  wird unter den in Tab. 1 und 2 genannten Bedingungen **2** erhalten, jedoch in schlechterer Ausbeute und unter Bildung von Nebenprodukten (siehe Schema 1). Ebenso glatt wie bei der stöchiometrischen Umsetzung mit  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  oder  $\text{Me}_3\text{FeLi}$  wird **1** durch die katalytischen Systeme  $[\text{RLi} + 2.5 \text{ Mol}\% \text{FeCl}_3]$  ( $\text{R} = \text{Me}, \text{Bu}$ ), bei denen Super-at-Komplexe  $\text{R}_4\text{FeLi}_2(\text{R-Li})_n$  als aktive Spezies angenommen werden (siehe Abschnitt B), unter den in Tab. 1 genannten Bedingungen zu **2** umgelagert. Auch 6-Brom-1-hexenoxid (**5**), ein intramolekulares Konkurrenzsystem, wird durch  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  zum entsprechenden Methylketon (**6**) umgelagert (78%)<sup>[7b]</sup>. Das Produkt **7** der methylierenden Ringöffnung, das als Vergleichssubstanz zur Verfügung stand, bildete sich nicht. Da die Umsetzung von  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  mit **1** und Octylbromid (Molverhältnis 0.5:1:1; THF,  $-78$  bis  $20^\circ\text{C}$ , 18 h; Protonolyse mit wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung) 80% **2** ergibt und Octylbromid dabei zu 93% zurückgewonnen wird<sup>[7a]</sup>, darf angenommen werden, daß bei der Umsetzung von  $\text{Me}_4$ -

FeLi<sub>2</sub> mit **5** dessen Bromidfunktion *gänzlich* erhalten bleibt. Während Diorganocuprate mit Epoxiden schneller als mit Ketonen reagieren (Lit.<sup>[8]</sup> sowie letzter Versuch von Tab. 3), gilt für die in Tab. 3 angegebenen Fe- sowie Mn-Reagenzien das Gegenteil, wie intermolekulare Konkurrenzversuche nach Schema 2 [B] und Tab. 3 zeigen. Unter Berücksichtigung anderer Konkurrenzversuche unserer Arbeitsgruppe<sup>[9,6b,7c]</sup> ergibt sich für Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> und Me<sub>3</sub>FeLi folgende Abstufung der Elektrophilie: Acylchloride > 1-Brom-2-phenylethin > Vinylbromide > Aldehyde > Ketone > aliphatische terminale Epoxide > primäre Alkylbromide > Carbonsäureester.

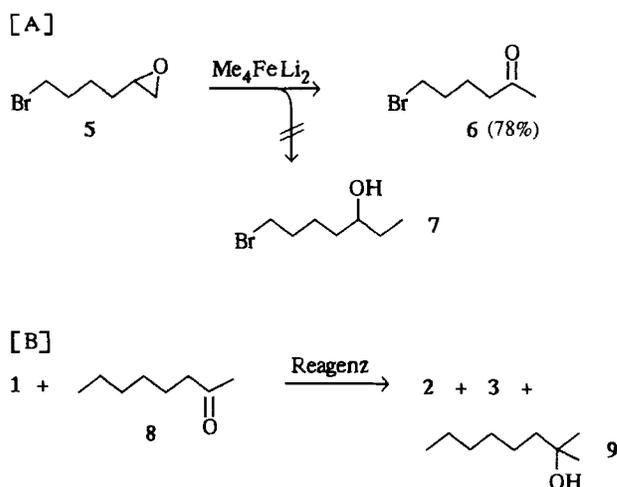
Schema 1. Reaktionen von 1-Decenoxid (**1**) mit den in Tab. 1 und 2 genannten Alkylderivaten von zweiwertigem Fe, Mn, Co und Ni ([Fe] oder [M] = Metall + zusätzliche Liganden). Umsetzung in Ether oder THF [-78 (Fe, Co, Ni) oder -30 (Mn) bis 20°C in 18 h; Protonolyse mit gesättigter wäßriger Ammoniumchlorid- oder Glycin-Lösung]<sup>[7a]</sup>



Neben der Umlagerung durch Lewis-Säuren (MgBr<sub>2</sub>, ZnCl<sub>2</sub> oder FeCl<sub>3</sub>) zu *Aldehyden*<sup>[10]</sup> ist die selektive Umlagerung aliphatischer terminaler Epoxide zu *Methylketonen* durch stöchiometrisch eingesetztes Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub><sup>[11]</sup> oder durch Rh,<sup>[12,13]</sup> Ir,<sup>[13]</sup> oder Pd-Katalysatoren<sup>[15]</sup> bekannt<sup>[16]</sup>. Für die Umlagerung zu Methylketonen könnte die Anwendung von Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> oder [RLi + 2.5 Mol-% FeCl<sub>3</sub>] (R = Me oder Bu) wegen der Ungiftigkeit oder leichteren Zugänglichkeit der Komponenten eine attraktive Alternative zu Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub> oder Edelmetallkatalysatoren darstellen.

*Aromatische terminale Epoxide:* Mit Styroloxid<sup>[7a]</sup> reagieren Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> und Me<sub>3</sub>FeLi (1:1-Umsetzungen in Ether, -78 bis 20°C, 18 h) in geringem Umfang oder gar nicht zum erwarteten Umlagerungsprodukt Acetophenon (**2** bzw. 1%). Hauptprodukte sind hier Phenylacetaldehyd (33 bzw. 24%) und das Desoxygenierungsprodukt Styrol (20 bzw. 12%), das bei Anwendung der zum Vergleich eingesetzten Reagenzien Me<sub>4</sub>MnLi<sub>2</sub> oder Me<sub>3</sub>MnLi ausschließlich entsteht (Ausbeute 75 bzw. 60%), wie dies bereits früher für MeMnCl festgestellt wurde<sup>[17]</sup>. Auch *α*-Methylstyroloxid<sup>[7a]</sup> reagiert mit Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> oder Me<sub>3</sub>FeLi unter gleichen Bedingungen unselektiv (62 bzw. 55% 2-Phenyl-2-propanol und 25 bzw. 10% *α*-Methylstyrol), Me<sub>4</sub>MnLi<sub>2</sub> bildet ausschließlich das Desoxygenierungsprodukt *α*-Methylstyrol (71%). In THF als Solvens wurden ähnliche Ergebnisse erzielt. Das nach Schema 3 synthetisierte (*E*)-1-Brom-2-[4-(1,2-epoxyethyl)phenyl]ethen (**12**), ein intramolekulares Konkurrenz-

Schema 2. Umsetzungen von Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> mit dem intramolekularen Konkurrenzsystem **5** (Molverhältnis 0.5:1, THF, 2 h -78°C, dann Erwärmen auf 20°C in 18 h) sowie der Reagenzien von Tab. 3 mit dem intermolekularen Konkurrenzsystem **1** + **8** (Molverhältnis Reagenz:Substrate = 1:1:1; Ether, -78 bis 20°C in 18 h; Protonolyse mit gesättigter wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung)<sup>[7a]</sup>



Tab. 1. Hochselektive Umlagerung von 1-Decenoxid (**1**) mit Fe-Reagenzien und -Katalysatoren zu 2-Decanon (**2**) (-78°C bis 20°C in 18 h; Protonolyse mit gesättigter wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung)<sup>[7a]</sup>

| Nr. | Reagenz  | Solvens           | Molverh. Reagenz: <b>1</b> | Ausb. (%) <b>2</b> | Ausb. (%) <b>3</b> | Rückgew. (%) <b>1</b> |
|-----|--|-------------------|----------------------------|--------------------|--------------------|-----------------------|
| 1   | Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub>                | Et <sub>2</sub> O | 1:1                        | 81                 | 0                  | 0                     |
| 2   | Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub> <sup>[a]</sup> | Et <sub>2</sub> O | 1:1                        | 80                 | 0                  | 0                     |
| 3   | Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub> <sup>[b]</sup> | Et <sub>2</sub> O | 1:1                        | 57                 | 0                  | 25                    |
| 4   | Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub> <sup>[b]</sup> | THF               | 1:1                        | 75                 | 0                  | 0                     |
| 5   | Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub> <sup>[b]</sup> | Et <sub>2</sub> O | 0.5:1                      | 78                 | 0                  | 0                     |
| 6   | Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub> <sup>[b]</sup> | Et <sub>2</sub> O | 0.25:1                     | 47                 | 0                  | 31                    |
| 7   | Me <sub>3</sub> FeLi                             | Et <sub>2</sub> O | 0.25:1                     | 73                 | 0                  | 0                     |
| 8   | Me <sub>3</sub> FeLi                             | THF               | 0.25:1                     | 61                 | 3                  | 19                    |
| 9   | Me <sub>2</sub> Fe                               | Et <sub>2</sub> O | 0.25:1                     | 14                 | 0                  | 67                    |
| 10  | [MeLi + 2.5 Mol-% FeCl <sub>3</sub> ]            | Et <sub>2</sub> O | 2:1                        | 80                 | 0                  | 0                     |
| 11  | [BuLi + 2.5 Mol-% FeCl <sub>3</sub> ]            | Et <sub>2</sub> O | 2:1                        | 76                 | 0                  | 0                     |

<sup>[a]</sup> Protonolyse nach 45 min Reaktionszeit bei -78°C. - <sup>[b]</sup> Protonolyse nach 15 min Reaktionszeit bei -78°C.

system, reagiert unter den im Experimentellen Teil genannten Bedingungen mit Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> unter Kreuzkupplung an der Vinylbromid-Gruppe zum Epoxid **13**<sup>[7b]</sup>. Da die Alkohole **14** und **15** (Schema 3) nicht entstehen (GC unter Verwendung der authentischen Vergleichssubstanzen), erfolgt keine methylierende Ringöffnung der Epoxygruppe von **12**.

## B) Diskussion des Mechanismus der hochselektiven Umlagerungen **1** → **2**

*Stöchiometrisch mit Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub>:* Die durch RhCl(L)<sub>n</sub> katalysierte Umlagerung terminaler Epoxide zu Methylketonen wird nach der Vorstellung von Milstein<sup>[13]</sup> durch oxidative Addition des Katalysators an die sterisch günstigere Seite des Epoxidrings unter Bildung eines nichtcyclischen Zwitterions eingeleitet, worauf β-H-Eliminierung zu einer (2-Oxoalkyl)rhodiumhydrid-Spezies führt, aus der durch re-

Tab. 2. Umsetzungen von **1** mit  $\text{Bu}_4\text{FeLi}_2$  sowie mit Methylderivaten von zweiwertigem Mn, Co und Ni zu 2-Decanon (**2**), 3-Undecanol (**3**) und 2-Decanol (**4**) (Molverhältnis 1:1;  $-78$  bis  $20^\circ\text{C}$  in 18 h; Protonolyse mit gesättigter wäßriger Ammoniumchlorid- oder Glycin-Lösung)<sup>[7a]</sup>

| Reagenz                                   | Solvens               | Ausb. (%) |          |          | Rückgew. (%)<br><b>1</b> |
|---|-----------------------|-----------|----------|----------|--------------------------|
|   |                       | <b>2</b>  | <b>3</b> | <b>4</b> |                          |
| $\text{Bu}_4\text{FeLi}_2$                | $\text{Et}_2\text{O}$ | 41        | 0        | 42       | 0                        |
| $\text{Bu}_4\text{FeLi}_2$ <sup>[a]</sup> | $\text{Et}_2\text{O}$ | 43        | 0        | 39       | 0                        |
| $\text{Bu}_4\text{FeLi}_2$ <sup>[b]</sup> | $\text{Et}_2\text{O}$ | 58        | 0        | 20       | 0                        |
| $\text{Bu}_4\text{FeLi}_2$ <sup>[b]</sup> | THF                   | 38        | 0        | 9        | 34                       |
| $\text{Bu}_3\text{FeLi}$                  | $\text{Et}_2\text{O}$ | 54        | 0        | 34       | 0                        |
| $\text{Bu}_3\text{FeLi}$                  | THF                   | 51        | 0        | 19       | 12                       |
| $\text{Me}_4\text{MnLi}_2$                | $\text{Et}_2\text{O}$ | 49        | 14       | 0        | 5                        |
| $\text{Me}_4\text{MnLi}_2$                | THF                   | 22        | 35       | 0        | 15                       |
| $\text{Me}_3\text{MnLi}$                  | $\text{Et}_2\text{O}$ | 34        | 10       | 0        | 29                       |
| $\text{Me}_3\text{MnLi}$                  | THF                   | 19        | 27       | 0        | 39                       |
| $\text{Me}_2\text{Mn}$                    | $\text{Et}_2\text{O}$ | 24        | 10       | 0        | 45                       |
| $\text{Me}_4\text{CoLi}_2$                | THF                   | 31        | 1        | 12       | 35                       |
| $\text{Me}_4\text{CoLi}_2$ <sup>[c]</sup> | THF                   | 1         | 0        | 0        | 85                       |
| $\text{Me}_3\text{CoLi}$                  | THF                   | 25        | 0        | 8        | 45                       |
| $\text{Me}_4\text{NiLi}_2$                | THF                   | 29        | 2        | 10       | 30                       |
| $\text{Me}_3\text{NiLi}$                  | THF                   | 20        | 1        | 7        | 48                       |

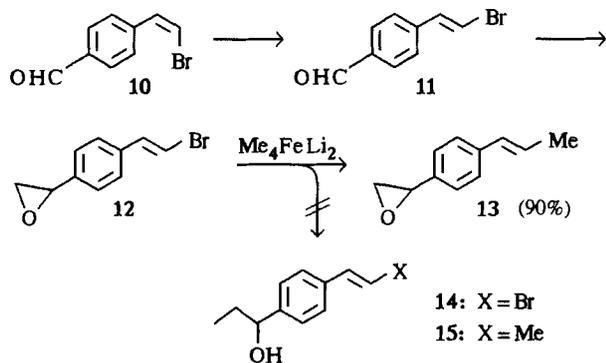
<sup>[a]</sup> Protonolyse nach einer Reaktionszeit von 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$ . Es wurden 0.08 Moläquivalente Octan durch GC nachgewiesen (abzüglich des Octans, das neben Butan durch In-Situ-Reduktion von  $\text{FeCl}_3$  mit  $\text{BuLi}$  entsteht). – <sup>[b]</sup> In diesem Fall Molverhältnis Reagenz:1 = 0.5:1. – <sup>[c]</sup> Protonolyse nach 1stdg. Reaktionszeit bei  $-78^\circ\text{C}$ .

Tab. 3. Konkurrenzumsetzungen von Methylübergangsmetall-Reagenzien mit dem Substratpaar 1-Decenoxid (**1**) und 2-Octanon (**8**) zu 2-Decanon (**2**), 3-Undecanol (**3**) und 2-Methyl-2-octanol (**9**) (Molverhältnis 1:1:1; THF;  $-78$  bis  $20^\circ\text{C}$  in 18 h; Protonolyse mit gesättigter wäßriger Ammoniumchlorid- oder Glycin-Lösung)<sup>[7a]</sup>

| Reagenz                                   | Ausb. (%) |          |          | Rückgew. (%) |          |
|---|-----------|----------|----------|--------------|----------|
|   | <b>2</b>  | <b>3</b> | <b>9</b> | <b>1</b>     | <b>8</b> |
| $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$ <sup>[a]</sup> | 0         | 0        | 87       | 79           | 0        |
| $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$                | 49        | 0        | 91       | 29           | 0        |
| $\text{Me}_3\text{FeLi}$                  | 5         | 0        | 81       | 76           | 0        |
| $\text{Me}_4\text{MnLi}_2$                | 18        | 7        | 96       | 60           | 0        |
| $\text{Me}_3\text{MnLi}$                  | 9         | 2        | 89       | 65           | 0        |
| $\text{Me}_2\text{CuLi}$                  | 0         | 75       | 0        | 10           | 45       |

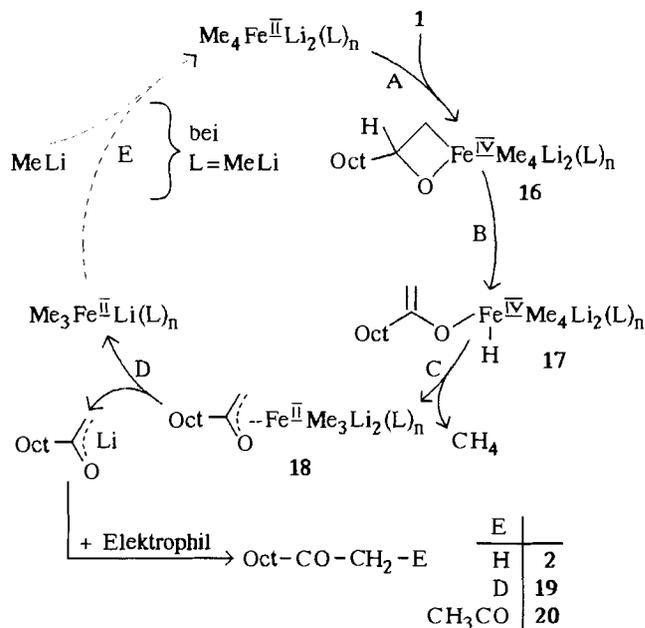
<sup>[a]</sup> In diesem Fall Molverhältnis Reagenz: Substrate = 0.5:1:1.

Schema 3. Synthese des intramolekularen Konkurrenzsystems **12** und dessen Reaktion (Molverhältnis 1:1, THF, 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$ ; Protonolyse mit gesättigter wäßriger Ammoniumchlorid-Lösung) mit  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$



duktive Eliminierung des Methylketon entsteht. Für die Isomerisierung  $1 \rightarrow 2$  mit  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  unter den Bedingungen von Tab. 1 postulieren wir mit dem Mechanismus von Schema 4,  $L = \text{Solvensmolekül}$  (Schritte A–D + Protonolyse) eine ähnliche Reaktionsfolge, die mit oxidativer Addition zum 2-Ferraooctan **16**,  $\beta$ -H-Eliminierung zur (1-Oxaalyl)eisenhydrid-Spezies **17** und reduktiven Eliminierung von **17** unter Bildung von  $\text{CH}_4$  und **18** beginnt.

Schema 4. Vermuteter Mechanismus der Umlagerung  $1 \rightarrow 2$  mit  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2(L)_n$  ( $L = \text{Solvensmolekül}$ ) und mit dem at-Komplex-Katalysator  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2(L)_n$  ( $L = \text{MeLi}$ )



Die Teilschritte B–D von Schema 4 können wie folgt kommentiert und begründet werden: *Teilschritte B:* Diese  $\beta$ -H-Eliminierung erfolgt schneller als Teilschritt A, denn als 15 min nach dem Zusammengeben von **1** und  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  bei  $-78^\circ\text{C}$  in Ether mit wäßriger  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung protonolytisiert wurde (Versuch 3 von Tab. 1), konnten außer 25% **1** 57% des Umlagerungsproduktes **2** und kein 2-Decanol (**4**; Protonolyseprodukt von **16**) nachgewiesen werden. *Teilschritte C und D:* Durch Abfangen mit  $\text{D}_2\text{O}$  zu **19** oder mit Acetanhydrid zu **20** ist nachgewiesen, daß bei der Isomerisierung von **1** ein Metall-enolat von **2** entsteht. Wir vermuten, daß es sich um das Li-Enolat und nicht um ein Fe-Enolat handelt, da bei der unten diskutierten katalytischen Umlagerung mit  $[\text{MeLi} + 2.5 \text{ Mol-\% FeCl}_3]$  ein Kreisprozeß nur möglich ist, wenn das Li-Enolat von **2** ausgekreist wird. Eine Gasmessung, die bei der 1:1-Umsetzung  $1 + \text{Me}_4\text{FeLi}_2$  im Temperaturbereich  $-78$  bis  $+20^\circ\text{C}$  analog Lit.<sup>[18]</sup> durchgeführt wurde, ergab 0.8 Äquivalente  $\text{CH}_4$ <sup>[7a]</sup>. Wahrscheinlich erfolgt die reduktive Eliminierung von  $\text{CH}_4$  aus **17**, worauf Li-Enolat-Eliminierung aus **18** eintritt. Nicht auszuschließen ist jedoch die umgekehrte Reaktionsfolge, nämlich Eliminierung des Li-Enolats aus **17** und anschließende reduktive Eliminierung von  $\text{CH}_4$ . Offen bleibt auch die Frage, ob die reduktive Eliminierung von  $\text{CH}_4$  intra- oder intermolekular abläuft. Da die  $\text{CH}_4$ -Eliminierung

aus *cis*-Hydridomethyl-Pt-Komplexen intramolekular<sup>[19]</sup>, aus *cis*-CH<sub>3</sub>OsH(CO)<sub>4</sub><sup>[20]</sup> dagegen intermolekular erfolgt, erscheint beides möglich. Mit dem oben erwähnten Nachweis eines nucleophilen Metallanolats von **2** durch Abfangen mit Acetanhydrid unter Bildung von **20** (64%) wurde gezeigt, daß mit Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> die Umlagerung eines aliphatischen terminalen Epoxids und anschließende CC-Verknüpfung mit einem zugefügten Elektrophil im Eintopfverfahren in präparativ brauchbarer Ausbeute möglich ist. Dabei stört etwas, daß auch an Fe gebundene Methylgruppen auf das Elektrophil übertragen werden<sup>[7b]</sup>. Denkbar ist, daß in Zukunft entsprechende Reaktionen mit Fe-at-Komplexen möglich werden, bei denen wie beim Cyanoferrat-Komplex Me<sub>2</sub>(CN)<sub>2</sub>FeLi<sub>2</sub><sup>[7d]</sup> einzelne Methylgruppen von Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> durch nicht übertragbare Reste ersetzt sind.

*Katalytisch mit [RLi + 2.5 Mol-% FeCl<sub>3</sub>] (R = Me oder Bu):* Durch Gasmessung (analog wie bei Anwendung von MeMgBr statt MeLi beschrieben<sup>[1]</sup>) wurde festgestellt, daß – wie bereits für Ether als Solvens gefunden<sup>[1]</sup> – FeCl<sub>3</sub> von [MeLi + 2.5 Mol-% FeCl<sub>3</sub>] in THF bei –78°C nur bis zur Fe<sup>II</sup>-Stufe reduziert wird<sup>[21]</sup>. Weiter wurde durch Anwendung der Konkurrenzkonstanten-Methode sehr wahrscheinlich gemacht, daß bei der Methylierung von Vinylbromiden mit [MeLi + 2.5 Mol-% FeCl<sub>3</sub>] ein „Super-at-Komplex“ Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub>(MeLi)<sub>n</sub> als Katalysator fungiert<sup>[1]</sup>. Wir nehmen daher bei der Umlagerung von **1** mit dem katalytischen System [RLi + 2.5 Mol-% FeCl<sub>3</sub>] (R = Me oder Bu; Versuche 10 und 11 von Tab. 1) entsprechende at-Komplekxkatalysatoren an. Der bei Anwendung des stöchiometrischen Reagenzes Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> wahrscheinlich gemachte Mechanismus (Schema 4, Schritte A–D, L = Solvensmolekül) legt für die Umlagerung mit [MeLi + 2.5 Mol-% FeCl<sub>3</sub>] den Kreisprozeß von *Schema 4 mit L = MeLi* nahe. Entsprechend dürfte die Umlagerung von **1** durch [BuLi + 2.5 Mol-% FeCl<sub>3</sub>] erfolgen, wobei Bu<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub>(BuLi)<sub>n</sub> als Katalysator anzunehmen ist. Aus ungeklärten Gründen wird bei dieser katalysierten Reaktion die Bildung von **4**, das bei der stöchiometrischen Umlagerung von **1** mit Bu<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> zu 42% als Nebenprodukt entsteht (Tab. 2), völlig unterdrückt. Eine mechanistische Deutung der Bildung von **4** bei der Anwendung von Bu<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> sowie auch von Me<sub>4</sub>CoLi<sub>2</sub> als Umlagerungsreagenz wird in Lit.<sup>[7a]</sup> gegeben.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, der *Volkswagen-Stiftung* und dem *Verband der Chemischen Industrie* für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Die Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen erfolgten unter Ar und unter Rühren in getrockneten Solventien (THF vor Gebrauch von K/Benzophenon destilliert). – Methylolithium 1.6 M in Ether oder THF; Butyllithium 1.6 M in Hexan; Petrolether: 30–60°C. – GC: Shimadzu GC-9A. Die Ausbeutebestimmungen durch GC erfolgten mit authentischen Vergleichssubstanzen und Dodecan als internem Standard<sup>[22]</sup>. Die GC-Bedingungen sind bei den einzelnen Umsetzungen in folgender Reihenfolge angegeben: verwendete Fused-Silica-Kapillarsäule/Anfangstemperatur [°C]/Haltezeit [min]/Aufheizrate [°C/min]/Endtemperatur [°C]. – <sup>1</sup>H-NMR: Bruker WM 300 (300 MHz). – <sup>13</sup>C-NMR: WM 300 (75.47

MHz). – MS: Varian CH-7; GC-MS: Varian MAT CH-7A + GC Varian 1400.

### 1. In-Situ-Synthese der Alkylübergangsmetall-Reagenzien

1.1. *Fe-, Co- und Ni-Reagenzien:* Die Fe-Reagenzien wurden nach Lit.<sup>[9]</sup> bei –78°C aus MeLi oder BuLi synthetisiert, die Co-Reagenzien bei –78°C nach Lit.<sup>[23]</sup> aus CoCl<sub>2</sub> und die Ni-Reagenzien analog aus NiCl<sub>2</sub>. Solvens: siehe Tab. 1–3. Die Ni-Reagenzien lagen als dunkelbraune Lösungen vor.

1.2. *Mn-Reagenzien.* In Ether: 0.25 g (2.0 mmol) MnBr<sub>2</sub> wurden bei Raumtemp. in 20 ml Ether 30 min gerührt und bei –30°C mit 2–4 Moläquivalenten MeLi versetzt. Man rührte 30 min bei 0°C und kühlte erneut auf –30°C. Me<sub>2</sub>Mn, Me<sub>3</sub>MnLi und Me<sub>4</sub>MnLi<sub>2</sub> lagen als orangebraune Lösungen vor. – In THF: 0.25 g (2.0 mmol) MnCl<sub>2</sub> wurden in 20 ml THF bei Raumtemp. 30 min gerührt, bis eine weiße, homogene Suspension entstanden war. Man versetzte mit 2–4 Äquivalenten MeLi, rührte 30 min bei 0°C und kühlte auf –30°C. Me<sub>2</sub>Mn lag als gelbbraune, Me<sub>3</sub>MnLi als rotbraune und Me<sub>4</sub>MnLi<sub>2</sub> als orangegelbe Lösung vor. Alle erhaltenen Mn-Lösungen zeigten einen negativen Gilman-Test mit Michlers Keton<sup>[24]</sup>.

2. *Umsetzungen mit Epoxiden:* Zu den nach 1. in Ether oder THF synthetisierten Reagenzien gab man bei –78°C (Fe-, Co- und Ni-Reagenzien) oder –30°C (Mn-Reagenzien) die in Tab. 1 und 2 sowie für Tab. 3, Schema 2 [A] und Schema 3 angegebene Menge Epoxid, gelöst in 5 ml des der Reagenzlösung entsprechenden Solvens. Innerhalb 18 h ließ man unter Rühren auf Raumtemp. erwärmen, hydrolysierte mit 15 ml ges. wäßriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung (Fe-, Co- und Ni-Reagenzien) oder 15 ml ges. wäßriger Glycin-Lösung (Mn-Reagenzien; Glycin zur Zerstörung stabiler Komplexe). Man ließ 1 h rühren, trennte die organische Phase ab und extrahierte die wäßrige zweimal mit dem gleichen Volumen Ether. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde im Rotationsverdampfer auf ein kleines Volumen eingengt und gaschromatographisch ausgewertet. GC-Bedingungen: bei 1-Decenoxid (**1**) als Substrat: FS-FFAP/60/0/6/200; bei 6-Brom-1-hexenoxid (**5**): FS-FFAP/80/0/8/200; bei Styroloxid und α-Methylstyroloxid: HP-U2/60/0/6/260; bei (*E*)-1-Brom-2-[4-(1,2-epoxyethyl)phenyl]ethen (**12**): HP-U2/100/0/15/300. Ergebnisse: Tab. 1–3, Schema 2 [A] und Schema 3.

3. *Umlagerung 1 → 2 mit den katalytischen Systemen [RLi + 0.25 Mol-% FeCl<sub>3</sub>] (R = Me, Bu)<sup>[7a]</sup>:* Zu einer Suspension von 8 mg (0.05 mmol) FeCl<sub>3</sub> in 10 ml Ether wurden bei –78°C 2.0 mmol MeLi oder BuLi in ca. 20 ml Ether gegeben. Nach 30 min. Rühren gab man bei –78°C 1.0 mmol (156 mg) **1** zu und erwärmte in 18 h auf 20°C. Die Aufarbeitung und GC-Auswertung erfolgte wie bei 2. für **1** angegeben. Ergebnisse: Tab. 1.

4. *Intermolekulare Konkurrenzumsetzungen nach Schema 2 [B]<sup>[7a]</sup>:* Die Umsetzungen und Aufarbeitung erfolgten nach 2., wobei **1** und 2-Octanon (**8**) gleichzeitig zur Reagenzlösung gegeben wurden (Molverhältnis Reagenz:Substrate = 1:1:1). GC-Bedingungen: FS-OV 225/80/0/6/200.

5. *Abfangexperimente bei der Umlagerung von 1 mit Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub><sup>[7a]</sup>:* *Synthese von [1-D<sub>1</sub>]-2-Decanon (**19**) durch D<sub>2</sub>O-Zugabe:* 1.1 mmol Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> wurden 1 h bei –78°C mit 1.1 mmol (172 mg) **1** in Ether umgesetzt, worauf bei gleicher Temperatur 2.5 ml D<sub>2</sub>O zugefügt wurden. Nach Erwärmen auf Raumtemp. verdünnte man mit dem gleichen Volumen Ether und arbeitete wie bei 2. auf. Durch GC-MS-Kopplung wurde **19** nachgewiesen. Die aufgrund des GC geschätzte Ausbeute betrug ca. 75%. – MS (70 eV), *m/z* (%): 157 (7) [M<sup>+</sup>], 114 (2) [M<sup>+</sup> – CH<sub>2</sub>D], 98 (8), 86 (5), 72 (24), 60 (57), 59 (100), 44 (68) [CH<sub>2</sub>DCO<sup>+</sup>].

**Synthese von 2,4-Dodecandion (20) durch Acetanhydrid-Zugabe:** 2.3 mmol  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  wurden 1 h bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 2.3 mmol (359 mg) **1** in Ether umgesetzt, worauf bei gleicher Temperatur 5 ml wasserfreies Acetanhydrid zugefügt wurden. Nach 2 h ließ man auf Raumtemp. erwärmen und arbeitete zunächst wie bei 2. auf. Nachdem das Solvens im Rotationsverdampfer und Essigsäure im Ölpumpenvakuum entfernt waren, reinigte man den öligen Rückstand durch Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Petrolether/Ether 10:1). 1. Fraktion: 270 mg (64%) des in Lit.<sup>[25]</sup> beschriebenen **20** als farbloses Öl. Noch nicht bekannte analytische Daten:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.88$  (t,  $^3J = 6.7$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ -12), 1.27 ( $m_c$ , 10H,  $\text{CH}_2$ ), 1.57 (q,  $^3J = 7.2$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 2.05 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ -1), 2.26\* und 2.49 (2 t,  $^3J = 7.4$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2$ -5), 3.58, 5.49\* und 15.45\* (3 s, 2H,  $\text{CH}$ -3, = $\text{CH}$ -3 und OH). Das Verhältnis der beiden integrierten Peakflächen der Signale 3.58 und 5.49 beträgt 18:72, demnach lag 2,4-Dodecandion zu 72% in der Enolform vor. –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.03$  ( $\text{CH}_3$ -12), 22.60 ( $\text{CH}_2$ ), 23.37 ( $\text{CH}_3$ -1), 24.95\* ( $\text{CH}_3$ -1), 25.69 ( $\text{CH}_2$ ), 29.00 ( $\text{CH}_2$ ), 22.07 ( $\text{CH}_2$ ), 29.09 ( $\text{CH}_2$ ), 29.20 ( $\text{CH}_2$ ), 29.27 ( $\text{CH}_2$ ), 31.78 ( $\text{CH}_2$ ), 38.23 ( $\text{CH}_3$ ), 51.74 ( $\text{CH}_2$ ), 54.88 ( $\text{CH}_2$ -3), 99.69\* (=CH-3), 191.44\* und 194.24\* (C=O), C=O-Signale der Ketoform sind aufgrund der Konzentration nicht mehr sichtbar (\* = Enolform). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 198 (4) [ $\text{M}^+$ ], 141 (5), 113 (20), 100 (84), 98 (15), 85 (87), 83 (35), 72 (13), 71 (13), 58 (14), 57 (18), 55 (17), 43 (100).

**6. Umlagerung von 5 zu 6-Brom-2-hexanon (6)**<sup>[7b]</sup>: Die etherische Lösung von 27.9 mmol  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  wurde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit 2.50 g (14.0 mmol) 6-Brom-1-hexenoxid (**5**) versetzt. Es wurde 2 h bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt, dann wie bei 2. weitergearbeitet. Durch Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Petrolether/Ether 50:5) des Rohprodukts erhielt man als Öl 1.38 g (55%) des in Lit.<sup>[26]</sup> beschriebenen **6**. Bei einer unter etwas veränderten Bedingungen (siehe Legende von Schema 2) durchgeführten Umsetzung betrug die durch GC ermittelte Ausb. an **6** 78%. In der Lit. nicht angegebene Daten:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.80$  ( $m_c$ , 4H,  $\text{CH}_2$ ), 2.15 (s, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.48 (t,  $^3J = 7.1$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{C}=\text{O}$ ), 3.41 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 177/179 (0.1/0.05) [ $\text{M}^+ - 1$  ( $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ )], 107/109 (4/3) [ $\text{M}^+ - 71$  ( $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ )], 99 (3), 85 (8), 81 (14), 71 (100), 69 (18), 67 (31), 57 (20), 55 (22), 53 (10), 41 (78), 39 (36).

**7. Umsetzung von 12 mit  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  zu (E)-[4-(1,2-Epoxyethyl)phenyl]-1-propen (13)**<sup>[7b]</sup>: 1.33 mmol  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  wurden bei  $-78^\circ\text{C}$  in THF mit 1.33 mmol (0.30 g) **12** versetzt. Es wurde 1 h bei dieser Temp. gerührt, dann wie bei 2. weitergearbeitet. Durch Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Petrolether 1:1) des Rohprodukts erhielt man 0.18 g (84%) des noch nicht beschriebenen **13** als Öl. Die durch GC ermittelte Ausb. betrug 90%. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.88$  (dd,  $^3J = 6.4$ ,  $^4J = 1.5$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 2.80 (dd,  $^2J = 5.5$ ,  $^3J = 2.6$  Hz, 1H,  $\text{CHHOCHAr}$ ), 3.13 (dd,  $^2J = 5.5$ ,  $^3J = 4.1$  Hz, 1H,  $\text{CHHOCHAr}$ ), 3.83 (dd,  $^3J = 4.1$ ,  $^3J = 2.6$  Hz, 1H,  $\text{CH}_2\text{OCHAr}$ ), 6.24 (dq,  $^3J_{\text{trans}} = 15.8$ ,  $^3J = 6.4$  Hz, 1H,  $\text{ArCH}=\text{CHCH}_3$ ), 6.39 (d,  $^3J_{\text{trans}} = 15.8$  Hz, 1H,  $\text{ArCH}=\text{CHCH}_3$ ), 7.20 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, arom. H), 7.30 (d,  $^3J = 8.3$  Hz, 2H, arom. H). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 18.46$  ( $\text{CH}_3$ ), 51.09 ( $\text{CH}_2\text{OCHAr}$ ), 52.28 ( $\text{CH}_2\text{OCHAr}$ ), 125.69 (2 arom. CH), 125.93 (2 arom. CH), 126.08 ( $\text{ArCH}=\text{CHCH}_3$ ), 130.56 ( $\text{ArCH}=\text{CHCH}_3$ ), 135.91 und 138.01 (aromat. C). Die Zuordnung der Signale erfolgte über DEPT-Messungen. – GC-MS (70 eV),  $m/z$  (%): 160 (31) [ $\text{M}^+$ ], 132 (11), 131 (100), 129 (8), 128 (8), 117 (6), 116 (14), 115 (18), 91 (25), 77 (6), 65 (5), 63 (7), 51 (5), 41 (4). –  $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{O}$  (160.2): ber. C 82.46, H 7.55; gef. C 82.18, H 7.54.

**8. Ausgangs- und Vergleichssubstanzen:** Die hier nicht angegebenen Substanzen wurden vom Chemikalienhandel bezogen. 3-Undecanol (**3**)<sup>[27]</sup>,  $\alpha$ -Methylstyroloxid<sup>[28]</sup> und 2-Methyl-2-octanol (**9**)<sup>[29]</sup>

wurden nach der angegebenen Literatur, das in Lit.<sup>[30]</sup> beschriebene 2-Decanol (**4**) durch  $\text{LiAlH}_4$ -Reduktion von 2-Decanon synthetisiert. In der Lit. nicht angegebene Daten für **3**:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.88$  (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.94 (t,  $^3J = 7.4$  Hz,  $\text{CH}_3$ ), 1.16–1.60 (m, 17H,  $\text{CH}_2$ , OH), 3.52 ( $m_c$ , 1H, CH). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 154 (4) [ $\text{M}^+ - \text{H}_2\text{O}$ ], 143 (13), 125 (2), 97 (7), 83 (23), 69 (50), 59 (100), 55 (35), 43 (30).

**6-Brom-1-hexenoxid (5)**<sup>[7b]</sup>: Man oxidierte analog zu Lit.<sup>[31]</sup> 4.90 g (30.0 mmol) 6-Brom-1-hexen mit 45.0 mmol *m*-Chlorperbenzoesäure in 75 ml  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ . Nachdem überschüssiges Oxidationsmittel mit 10proz. wäßriger  $\text{NaHSO}_3$ -Lösung reduziert war, wurde die organische Phase mit ges.  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung geschüttelt, bis *m*-Chlorbenzoesäure durch DC nicht mehr nachweisbar war. Nach Trocknen der organischen Phase mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde das Solvens im Rotationsverdampfer entfernt. Blitzchromatographie des Rohprodukts ( $\text{SiO}_2$ , Petrolether/Ether 50:1) ergab 3.71 g (69%) des in Lit.<sup>[32]</sup> beschriebenen **5**. Noch nicht bekannte analytische Daten:  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.55$ –1.75 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ), 1.96 (quint, 2H,  $^3J = 6.6$  Hz,  $\text{CH}_2$ ), 2.49 (dd,  $^2J = 5.0$ ,  $^3J = 2.7$  Hz, 1H,  $\text{CHHOCH}$ ), 2.77 (dd,  $^2J = 5.0$ ,  $^3J = 4.0$  Hz, 1H,  $\text{CHHOCH}$ ), 2.93 ( $m_c$ , 1H,  $\text{CH}_2\text{OCH}$ ), 3.44 (t,  $^3J = 6.6$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 24.89$  ( $\text{CH}_2$ ), 31.79 ( $\text{CH}_2$ ), 32.62 ( $\text{CH}_2$ ), 33.62 ( $\text{CH}_2$ ), 47.13 ( $\text{CH}_2\text{OCH}$ ), 52.18 ( $\text{CH}_2\text{OCH}$ ). Die Zuordnung der Signale erfolgte über DEPT-Messungen. – GC-MS (70 eV),  $m/z$  (%): 177/179 (0.4/0.3) [ $\text{M}^+ - 1$  ( $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ )], 149/151 (1.2/1.0) [ $\text{M}^+ - 29$  ( $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ )], 107/109 (13/11) [ $\text{M}^+ - 71$  ( $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ )], 99 (10), 85 (27), 81 (39), 71 (100), 69 (51), 67 (76), 57 (32), 55 (57), 41 (100), 39 (63).

**7-Brom-3-heptanol (7)**<sup>[7b]</sup>: Nach Lit.<sup>[33]</sup> wurden 2.0 mmol  $\text{Me}_2\text{Ag}(\text{CN})\text{Li}_2$  in Ether bei  $-78^\circ\text{C}$  hergestellt und mit 0.18 g (1.0 mmol) 6-Brom-1-hexenoxid (**5**) versetzt. Man ließ die Lösung unter Rühren über Nacht auf Raumtemp. kommen und arbeitete wie bei 2. auf. Durch Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Petrolether/Ether 1:2) des Rohprodukts erhielt man 0.12 g (63%) des noch nicht beschriebenen **7** als Öl. –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.95$  (t,  $^3J = 7.4$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 1.35–1.63 (m, 7H, 3  $\text{CH}_2$  und OH), 1.90 ( $m_c$ , 2H,  $\text{CH}_2$ ), 3.43 (t,  $^3J = 6.8$  Hz, 2H,  $\text{CH}_2\text{Br}$ ), 3.54 ( $m_c$ , 1H,  $\text{CHOH}$ ). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 9.75$  ( $\text{CH}_3$ ), 24.02 ( $\text{CH}_2$ ), 30.03 ( $\text{CH}_2$ ), 32.66 ( $\text{CH}_2$ ), 33.71 ( $\text{CH}_2$ ), 35.75 ( $\text{CH}_2$ ), 72.83 (CH). Die Zuordnung der Signale erfolgte über DEPT-Messungen. – GC-MS (70 eV),  $m/z$  (%): 193/195 (0.1/0.1) [ $\text{M}^+ - 1$  ( $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ )], 165/167 (20/19) [ $\text{M}^+ - 29$  ( $^{79}\text{Br}/^{81}\text{Br}$ )], 149 (5), 147 (6), 97 (3), 85 (15), 67 (14), 59 (100), 57 (18), 55 (15), 43 (12), 41 (23). –  $\text{C}_7\text{H}_{15}\text{BrO}$  (195.1): ber. C 43.10, H 7.75; gef. C 42.83, H 7.69.

**(Z)-4-(2-Bromethenyl)benzaldehyd (10)**<sup>[34]</sup>: Die Herstellung erfolgte in Anlehnung an Vorschriften der Lit.<sup>[35]</sup>: Zur Suspension von 12.00 g (27.5 mmol) Brommethyltriphenylphosphoniumbromid in 80 ml THF gab man bei  $-78^\circ\text{C}$  3.09 g (27.5 mmol) Kalium-*tert*-butylat. Man ließ 1 h bei dieser Temp. rühren und versetzte die jetzt gelbe Suspension mit 5.54 g (41.3 mmol) Terephthalaldehyd. Unter Rühren ließ man die weißgelbe Suspension über Nacht auf Raumtemp. kommen, filtrierte und wusch den Niederschlag mehrmals mit Ether. Nach Trocknen des Filtrats mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  wurde das Solvens im Rotationsverdampfer entfernt. Durch Blitzchromatographie ( $\text{SiO}_2$ , Petrolether/Ether 2:1) des Rohprodukts erhielt man 3.40 g (39%) des noch nicht beschriebenen **10** als Öl (*E/Z* = 10:90; durch GC bestimmt). –  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 6.59$  (d,  $^3J_{\text{cis}} = 8.3$  Hz, 1H,  $\text{CHBr}$ ), 7.11 (d,  $^3J_{\text{cis}} = 8.3$  Hz, 1H,  $\text{ArCH}=\text{CHBr}$ ), 7.80 ( $m_c$ , 2H, arom. H), 7.86 ( $m_c$ , 2H, arom. H), 9.99 (s, 1H, CHO). –  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 109.5$  ( $\text{CHBr}$ ), 129.4 und 129.5 (aromat. CH), 131.4 ( $\text{Ar-CH}=\text{CHBr}$ ), 135.6 und 140.8 (aromat. C), 196.6 (CHO). – MS (70 eV),  $m/z$  (%): 212/210 (100/98) [ $\text{M}^+$ ], 183/181 (20/17) [ $\text{M}^+ - \text{CHO}$ ], 131 (2) [ $\text{M}^+ - \text{Br}$ ], 102 (76), 77 (30),

75 (25), 51 (52). – C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>BrO (211.1): ber. C 51.22, H 3.34; gef. C 51.24, H 3.41.

(*E*)-4-(2-Bromethenyl)benzaldehyd (**11**)<sup>[7b]</sup>: Zur Lösung von 2.00 g (9.5 mmol) **10** in 30 ml Ether gab man bei Raumtemp. 0.25 g (1.9 mmol) CoCl<sub>2</sub>, ließ noch 24 h rühren, filtrierte und entfernte das Solvens im Rotationsverdampfer. Durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Petrolether/Ether 2:1) des Rohprodukts erhielt man 1.60 g (80%) des noch nicht beschriebenen **11** als Feststoff mit Schmp. 78°C (*E/Z*-Verhältnis = 96:4; durch GC bestimmt). – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 6.99 (d, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 14.1 Hz, 1H, CHBr), 7.17 (d, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 14.1 Hz, 1H, ArCH=CHBr), 7.46 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, arom. H), 7.85 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, arom. H), 9.99 (s, 1H, CHO). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 110.34 (ArCH=CHBr), 126.48 (2 arom. CH), 130.15 (2 arom. CH), 135.73 (aromat. C), 136.12 (ArCH=CHBr), 141.36 (aromat. C), 191.31 (CHO). Die Zuordnung der Signale erfolgte über DEPT-Messungen. – MS (70 eV), *m/z* (%): 210/212 (100/98) [M<sup>+</sup> (<sup>79</sup>Br/<sup>81</sup>Br)], 209/211 (80/91) [M<sup>+</sup> – H (<sup>79</sup>Br/<sup>81</sup>Br)], 181/183 (21/20) [M<sup>+</sup> – CHO (<sup>79</sup>Br/<sup>81</sup>Br)], 131 (2) [M<sup>+</sup> – Br], 103 (17), 102 (60), 101 (14), 91 (5), 77 (16), 76 (15), 75 (14), 74 (9), 65 (4), 51 (25). – C<sub>9</sub>H<sub>7</sub>BrO (211.1): ber. C 51.22, H 3.34; gef. C 51.01, H 3.33.

(*E*)-1-Brom-2-[4-(1,2-epoxyethyl)phenyl]ethen (**12**)<sup>[7b]</sup>: Die Herstellung erfolgte analog Lit.<sup>[36]</sup>: 6.7 mmol einer 80proz. Suspension von NaH in Paraffinöl wurden mit je 8 ml THF und Dimethylsulfid verdünnt und auf –10°C gekühlt. Man gab in 3 min 1.47 g (6.7 mmol) Trimethylsulfoniumiodid zu, ließ 1 min rühren, fügte 1.17 g (5.6 mmol) **11**, gelöst in 5 ml THF, zu und ließ in 1 h auf Raumtemp. kommen. Nach Aufarbeitung analog 2. (Hydrolyse mit 20 ml ges. NaCl-Lösung) erhielt man durch Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Petrolether 2:1) des Rohprodukts 0.83 g (66%) des noch nicht beschriebenen **12** mit Schmp. 57–58°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 2.71 (dd, <sup>2</sup>J = 5.5, <sup>3</sup>J = 2.6 Hz, 1H CHHOCHAr), 3.08 (dd, <sup>2</sup>J = 5.5, <sup>3</sup>J = 4.1 Hz, 1H, CHHOCHAr), 3.77 (dd, <sup>3</sup>J = 4.1, <sup>3</sup>J = 2.6 Hz, 1H, CH<sub>2</sub>OCHAr), 6.70 (d, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 14.1 Hz, 1H, CHBr), 7.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 14.1 Hz, 1H, ArCH=CHBr), 7.19 (m, 4H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 51.16 (CH<sub>2</sub>OCH), 52.09 (CH<sub>2</sub>OCH), 106.61 (CHBr), 125.95 (2 arom. CH), 126.22 (2 arom. CH), 135.86 (aromat. C), 136.67 (ArCH=CHBr), 137.74 (aromat. C). Die Zuordnung der Signale erfolgte über DEPT-Messungen. – GC-MS (70 eV), *m/z* (%): 224/226 (32/33) [M<sup>+</sup> (<sup>79</sup>Br/<sup>81</sup>Br)], 195/197 (100/93) [M<sup>+</sup> – 29 (<sup>79</sup>Br/<sup>81</sup>Br)], 116 (52), 115 (66), 91 (6), 89 (15), 65 (7), 63 (13), 51 (6), 39 (8). – C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>BrO (225.1): ber. C 53.36, H 4.03; gef. C 53.13, H 4.07.

(*E*)-1-[4-(2-Bromethenyl)phenyl]-1-propanol (**14**)<sup>[7b]</sup>: Zur Lösung von 3.4 mmol EtMgBr in 20 ml Ether gab man bei –78°C 0.60 g (2.8 mmol) **11** und ließ noch 0.5 h bei dieser Temp. rühren. Es wurde analog 2. (Hydrolyse mit 20 ml ges. wäßriger Glycin-Lösung) aufgearbeitet. Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, Petrolether/Ether 1:1) ergab 0.52 g (76%) des noch nicht beschriebenen **14** mit Schmp. 36°C. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.83 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.77 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.84 (s, breit, 1H, OH, tauscht gegen D<sub>2</sub>O aus), 4.50 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 1H, CHOH), 6.68 (d, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 13.9 Hz, 1H, CHBr), 7.02 (d, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 13.9 Hz, 1H, ArCH=CHBr), 7.21 (m, 4H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.96 (CH<sub>3</sub>), 31.71 (CH<sub>2</sub>), 75.53 (CHOH), 106.32 (CHBr), 126.07 (2 arom. CH), 126.57 (2 arom. CH), 135.07 (aromat. C), 136.78 (ArCH=CHBr), 144.64 (aromat. C). Die Zuordnung der Signale erfolgte über DEPT-Messungen. – GC-MS (70 eV), *m/z* (%): 240/242 (20/26) [M<sup>+</sup> (<sup>79</sup>Br/<sup>81</sup>Br)], 211/213 (100/98) [M<sup>+</sup> – 29 (<sup>79</sup>Br/<sup>81</sup>Br)], 104 (46), 103 (27), 102 (7), 77 (12), 65 (1), 57 (4), 51 (4), 43 (4), 41 (1). – C<sub>11</sub>H<sub>13</sub>BrO (241.1): ber. C 54.79, H 5.43; gef. C 54.88, H 5.43.

(*E*)-1-[4-(1-Propenyl)phenyl]-1-propanol (**15**)<sup>[7b]</sup>: 0.8 mmol Me<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> wurden bei –78°C in THF mit 0.20 g (0.8 mmol) **14** versetzt. Es wurde 1 h bei dieser Temp. gerührt, dann mit wäßriger NH<sub>4</sub>Cl-Lösung hydrolysiert und nach 2. aufgearbeitet. Blitzchromatographie (Petrolether/Ether 10:1) des Rohprodukts ergab 0.11 g (75%) des noch nicht beschriebenen **15** als Öl. – <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 0.90 (t, <sup>3</sup>J = 7.4 Hz, 3H, CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>), 1.78 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.83 (s, breit, 1H, OH, tauscht gegen D<sub>2</sub>O aus), 1.88 (dd, <sup>3</sup>J = 6.5, <sup>4</sup>J = 1.4 Hz, 3H, =CHCH<sub>3</sub>), 4.56 (t, <sup>3</sup>J = 6.6 Hz, 1H, CHOH), 6.23 (dq, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 15.8, <sup>3</sup>J = 6.5 Hz, 1H, ArCH=CHCH<sub>3</sub>), 6.40 (d, <sup>3</sup>J<sub>trans</sub> = 15.8 Hz, 1H, ArCH=CHCH<sub>3</sub>), 7.25 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, arom. H), 7.31 (d, <sup>3</sup>J = 8.3 Hz, 2H, arom. H). – <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 9.97 (CH<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>), 18.33 (=CHCH<sub>3</sub>), 31.60 (CH<sub>2</sub>), 75.58 (CHOH), 125.38 (ArCH=CHCH<sub>3</sub>), 125.68 (2 arom. CH), 126.06 (2 arom. CH), 130.65 (ArCH=CHCH<sub>3</sub>), 137.04 und 143.01 (aromat. C). Die Zuordnung der Signale erfolgte über DEPT-Messungen. – GC-MS (70 eV), *m/z* (%): 176 (20) [M<sup>+</sup>], 158 [M<sup>+</sup> – H<sub>2</sub>O] (**6**), 148 [M<sup>+</sup> – CO] (**12**), 147 [M<sup>+</sup> – C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>] (100), 117 (10), 115 (13), 91 (64), 77 (5), 65 (4), 57 (5), 51 (2), 41 (10). – C<sub>12</sub>H<sub>16</sub>O (176.3): ber. C 81.77, H 9.15; gef. C 81.67, H 9.25.

- [1] VIII. Mitteilung: T. Kauffmann, K.-U. Voß, G. Neiteler, *Chem. Ber.* **1993**, *126*, 1453–1459.
- [2] Lit.<sup>[1]</sup> und die vorausgehenden Mitteilungen I und III–VII der Serie „Alkyleisen- und Alkylcobalt-Reagenzien“.
- [3] G. H. Posner, *Org. React.* **1975**, *22*, 287–289.
- [4] M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, Berlin, **1986**, S. 218–219.
- [5] T. Kauffmann, K. Abel, W. Bonrath, M. Kolb, T. Möller, C. Pahde, S. Raedeker, M. Robert, M. Wensing, B. Wichmann, *Tetrahedron Lett.* **1986**, *27*, 5351–5355.
- [6] Diplomarbeiten, Universität Münster: <sup>[6a]</sup> B. Wichmann, **1986**; <sup>[6b]</sup> K.-U. Voß, **1990**.
- [7] Dissertationen, Universität Münster: <sup>[7a]</sup> C. Neiteler, **1991**; <sup>[7b]</sup> G. Neiteler, voraussichtlich **1994**; <sup>[7c]</sup> R. Sälker, **1991**; <sup>[7d]</sup> H. Nienaber, voraussichtlich **1994**.
- [8] J. P. Collman, L. S. Hegeudis, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Hill Valley, California, **1987**, S. 685.
- [9] T. Kauffmann, B. Laarmann, D. Menges, G. Neiteler, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 163–169.
- [10] D. Dietrich in *Methoden der Organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) 4. Aufl.*, Bd. 7/2a, Thieme-Verlag, Stuttgart, **1978**, S. 932.
- [11] J. L. Eisenmann, *J. Org. Chem.* **1962**, *27*, 2701.
- [12] D. Milstein, O. Buchman, J. Blum, *J. Org. Chem.* **1977**, *42*, 2299–2308.
- [13] D. Milstein, *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 221–226.
- [14] M. Suzuki, Y. Oda, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1623–1625.
- [15] M. Suzuki, A. Watanabe, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 2095–2096.
- [16] Unselektive Umlagerung mit NiBr<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)/Zn/PPh<sub>3</sub>: A. Miyashita, T. Shimada, A. Sugawara, H. Nohira, *Chem. Lett.* **1986**, 1323–1326; T. Hase, A. Miyashita, H. Nohira, *ibid.* **1988**, 219–222.
- [17] T. Kauffmann, M. Bisling, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 293–296.
- [18] T. Kauffmann, P. Fiegenbaum, M. Papenberg, R. Wiescholke, J. Sander, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 143–148.
- [19] L. Abis, A. Sen, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2915–2916.
- [20] S. J. Okrasinski, J. R. Norton, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, *99*, 295–297.
- [21] T. Kauffmann, unveröffentlichter Versuch, **1992**.
- [22] R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, 2. Aufl., 4. Teil, Hochschultaschenbücher, Bibliographisches Institut, Mannheim, **1969**, S. 211.
- [23] T. Kauffmann, D. Stach, *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 913–921.
- [24] H. Gilman, F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, *47*, 2002–2005.
- [25] C. D. Hurd, C. D. Kelso, *J. Am. Chem. Soc.* **1940**, *62*,

- 2184–2187; G. T. Morgan, C. J. A. Taylor, *J. Chem. Soc.* **1925**, 127, 797–806.
- [26] E. P. Anderson, J. V. Crawford, M. L. Sherrill, *J. Am. Chem. Soc.* **1946**, 68, 1294–1295.
- [27] R.-D. Acker, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3407–3420.
- [28] C. O. Guss, R. Rosenthal, *J. Am. Chem. Soc.* **1955**, 77, 2549.
- [29] W. H. Urry, F. W. Stacey, E. S. Huyser, O. O. Juveland, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 450–455.
- [30] H. H. Zeiss, M. Tsutsui, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 897–900.
- [31] C. R. Johnson, R. W. Herr, D. W. Wieland, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 4263–4268.
- [32] J. H. Babler, W. E. Bauta, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 4323–4324; T.-C. Wu, R. Rieke, *ibid.* **1988**, 29, 6753–6756.
- [33] T. Kauffmann, C. Neiteler, S. Robbe, *Chem. Ber.* **1992**, 125, 2409–2418.
- [34] Die Verbindung wurde erstmals von D. Schlosser, Dissertation, Universität Münster, **1991**, synthetisiert.
- [35] J. Wolinsky, K. L. Erickson, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 2208–2211; R. H. Smithers, *ibid.* **1978**, 43, 2833–2838.
- [36] E. J. Corey, M. Chaykovsky, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, 87, 1353–1357.

[312/93]