

SYNTHESE NEUER ORGANOELEMENTSUBSTITUIERTER PENTADIENE (1)

Thomas Kauffmann* und Klaus-Rüdiger Gaydoul

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
 Orléans-Ring 23, D-4400 Münster, West-Germany

Summary: By applying four different methods twelve new organoelement substituted pentadienes have been prepared. They contain one or two organoelement groups. - Pentadienyllithium (2) reacted with Cl-SPh, Br-SePh, Cl-PPh₂, and Cl-AsPh₂ (lone pair at the element) exclusively to the corresponding E-1-(organoelement)-2,4-pentadiene, whereas with Cl-MMe₃ (M = Si, Ge, Sn) (2,3,4), Cl-GePh₃, and Cl-SnPh₃ (no lone pair at the element) a mixture of the E- and Z-1-(organoelement)-2,4-pentadiene is formed. An interpretation of this different behaviour is given.

Über organoelementsubstituierte Pentadiene ist noch relativ wenig bekannt, obgleich ihr hohes synthetisches Potential erkannt wurde (2,5,6). Wir berichten hier und in der nachstehenden Arbeit über neue Vertreter, von denen einige als Synthesebausteine Interesse verdienen.

1. Synthesen von Verbindungen mit einer Organoelementgruppe

Die in der Tabelle aufgeführten organoelementsubstituierten Pentadiene (3), die unseres Wissens bis auf das 1-(Phenylthio)-2,4-pentadien (5,7) noch nicht beschrieben sind, wurden nach Schema 1/A durch nucleophile Substitution an 2,4-Pentadienyl-bromid (1) oder nach Schema 1/B (8) durch elektrophile Substitution an Pentadienyllithium (2) synthetisiert. Es entstanden dabei ausschließlich 1-(Organoelement)-2,4-pentadiene.

Schema 1 (G = Organoelementgruppe)

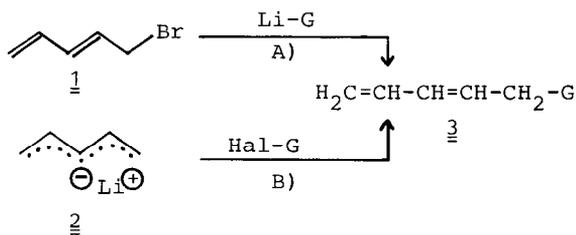
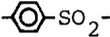


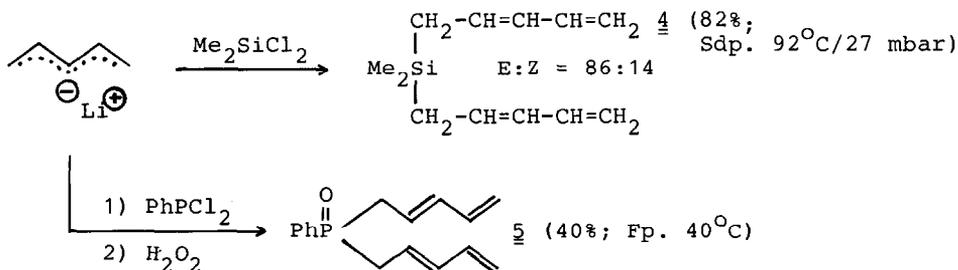
Tabelle. Synthese von 1-(Organoelement)-2,4-pentadienen (3).

Synthese nach Schema 1	Reagenz	Produkt <u>3</u>			Ausb. (%)	Fp. oder Sdp.
		G =	Nr.	Konfiguration		
A	PhSLi	PhS-	<u>3a</u>	E	89	} Sdp. 66°C/ 0.13 mbar
B	PhSCL	PhS-	<u>3a</u>	E	40	
A	TosNa	CH ₃ -  -SO ₂ -	<u>3b</u>	E	66	Fp. 51°C
A	 -SLi	 -S-	<u>3c</u>	E	86	Sdp. 78°C/ 0.07 mbar
A	PhSeNa	PhSe-	<u>3d</u>	E	76	} Sdp. 83°C/ 0.13 mbar
B	PhSeBr	PhSe-	<u>3d</u>	E	45	
B	Ph ₂ PCL	Ph ₂ P(O)- ^{a)}	<u>3e</u>	E	85	Fp. 115°C
B	Ph ₂ AsCl	Ph ₂ As(O)- ^{a)}	<u>3f</u>	E	77	Fp. 144°C
B	Ph ₃ GeCl	Ph ₃ Ge-	<u>3g</u>	E:Z = 85:15	54	Fp. 71°C
B	Ph ₃ SnCl	Ph ₃ Sn-	<u>3h</u>	E:Z = 80:20	83	Fp. 233°C

a) Das Oxid entstand, da vor der Aufarbeitung mit 30proz. H₂O₂ oxidiert wurde.

Als potentielle Substrate für Übergangsmetall-katalysierte Cyclisierungen wurden außerdem nach Schema 2 die Di(2,4-pentadienyl)-Verbindungen 4 und 5 synthetisiert.

Schema 2

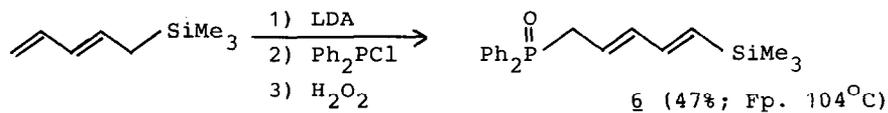


2. Synthese von Verbindungen mit zwei Organoelementgruppen

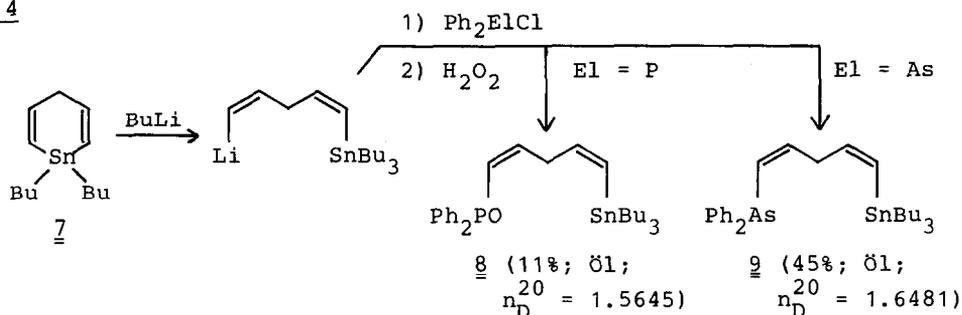
Da abzusehen ist, daß Pentadiene mit zwei verschiedenen Organoelement-Funktionsgruppen als Synthesebausteine Bedeutung gewinnen werden, haben wir auf zwei Wegen (Schema 3 und 4) zunächst die Verbindungen 6, 8 und 9 dargestellt. Einfacher ist die Synthese nach Schema 3, aber der Weg ausgehend von 7 (9)

nach Schema 4 eröffnet den Zugang zu organoelementsubstituierten Pentadienen mit nicht konjugierten Doppelbindungen.

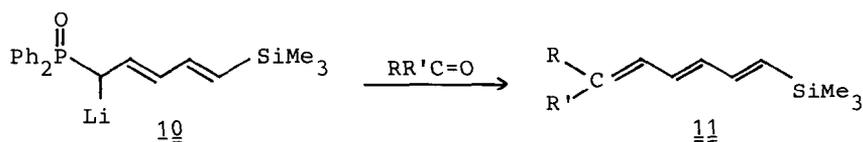
Schema 3



Schema 4

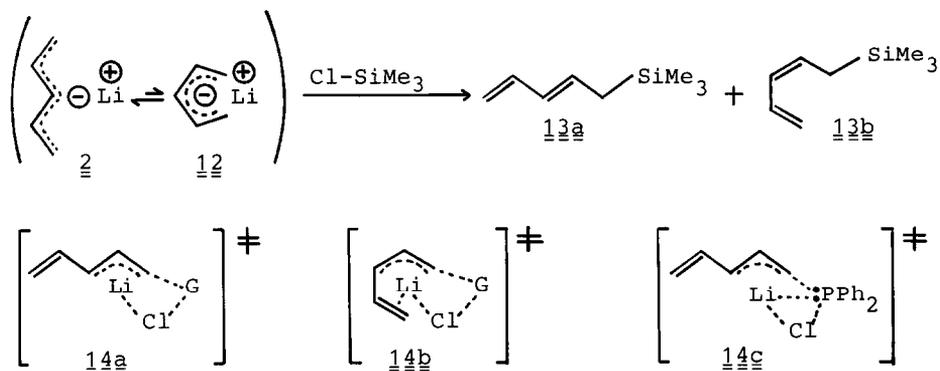


Die aus 6 durch Umsetzung mit Lithiumdiisopropylamid zugängliche Lithiumverbindung 10 (10) dürfte Carbonylolefinierungen zu silylierten Trienen 11 ermöglichen (vgl. die Analogiereaktionen 12 → 13 der nachstehenden Arbeit). Wo und wie das Lithiumatom am Pentadienylrest von 10 haftet, ist nicht untersucht worden.



3. Konfiguration der nach Schema 1/A erhaltenen Pentadiene

Pentadienyllithium liegt nach $^1\text{H-NMR}$ -Messungen in der W-Konfiguration 2 vor (8, 10). Bei der Protonierung erhält man aber neben dem erwarteten E-1,3-Pentadien (70%) auch Z-1,3-Pentadien (20%) (8), und bei der Silylierung mit Me_3SiCl (2,3) entsteht neben dem E-Pentadienyl-Derivat 13a auch das Z-Isomer 13b (5-18%). Dies deutet darauf hin, daß 2 mit dem in geringer Konzentration vorhandenen Isomer 12 im Gleichgewicht steht. Die Bildung von 13b könnte davon profitieren, daß - anders als im Übergangszustand 14a - im Übergangszustand 14b beide Doppelbindungen des Pentadienylrestes das Lithiumatom mit Elektronen bedienen.



Wir fanden, daß die durch Umsetzung von Pentadienyllithium erhaltenen Verbindungen 3g und 3h erwartungsgemäß ebenfalls als E/Z-Gemisch vorliegen (siehe Tabelle). Dagegen entstanden bei der entsprechenden Umsetzung mit PhSCl, PhSeBr, Ph₂PCl und Ph₂AsCl die Verbindungen 3a, 3d, 3e und 3f ausschließlich E-konfiguriert. Demnach liefern anscheinend Reagenzien, deren Zentralelement kein freies Elektronenpaar aufweist, E/Z-Gemische, Reagenzien mit einem Elektronenpaar am Zentralatom dagegen nur E-Produkte. Wir erklären dies so, daß ein Übergangszustand 14a, bei dem der Pentadienylrest nur als η^3 -Ligand am Lithiumatom gebunden ist, energetisch günstiger wird, wenn - wie in 14c an einem Beispiel formuliert - zusätzlich das Zentralelement des Reagenzes über ein einsames Elektronenpaar mit dem Lithiumatom verbunden ist.

DANK

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Unterstützung dieser Arbeit.

LITERATUR

- (1) Neue Reagenzien, 35. Mitteilung. - 34. Mitteilung: T. Kauffmann, B. Altepeter, N. Klas, R. Kriegesmann, Chem. Ber., im Druck.
- (2) W. Oppolzer, S.C. Burford, F. Marazza, Helv. Chim. Acta **63** (1980) 555.
- (3) M. Jones, W. Kitching, J. Organomet. Chem. **247** (1983) C5.
- (4) D. Seyferth, E.W. Goldman, J. Porner, J. Organomet. Chem. **208** (1981) 189.
- (5) E.J. Corey, D.J. Hoover, Tetrahedron Lett. **1982**, 3463.
- (6) T. Hayashi, I. Hori, T. Oishi, J. Am. Chem. Soc. **105** (1983) 2909.
- (7) Unabhängig von Corey und Hoover (5) durch K.-R. Gaydoul (Diplomarbeit, Univ. Münster 1981) hergestellt.
- (8) Entdeckung dieses Synthesepinzips: R.B. Bates, D.W. Gosselink, J.A. Kaczynski, Tetrahedron Lett. **1967**, 205.
- (9) A.J. Ashe III, P. Shu, J. Am. Chem. Soc. **93** (1971) 1804.
- (10) M. Schlosser, M. Stähle, Angew. Chem. **94** (1982) 142; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. **21** (1982) 145.

(Received in Germany 25 March 1985)