

REAKTIONEN ORGANOELEMENTSUBSTITUIERTER PENTADIENE: KOMPLEXIERUNG
 MIT ÜBERGANGSMETALEN SOWIE PRÄPARATIVE ANWENDUNG DER
 LITHIIERUNGSPRODUKTE (1)

Thomas Kauffmann* und Klaus-Rüdiger Gaydoul

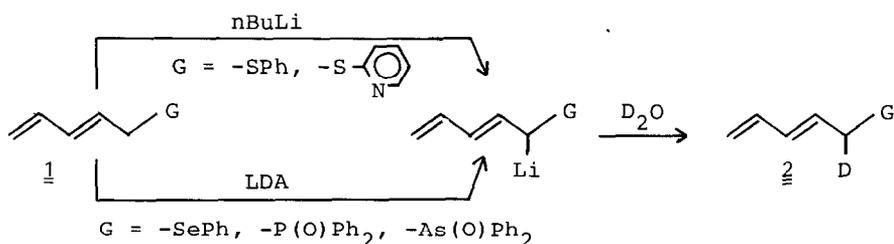
Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,
 Orléans-Ring 23, D-4400 Münster, West-Germany

Summary: The pentadienyllithium compounds 3, 5, 9, 12, and 15 react with ketones exclusively in α -position of the organoelement group to give the alcohols 4, 6, and 10 or the triene 13 (R = Ph), respectively. By reaction of organoelement substituted pentadienes with Na_2PdCl_4 , $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$, and NiCl_2 five well defined transition metal complexes (16-20) and three palladium clusters of unexplored structure have been obtained. From 1-(phenylthio)-2,4-pentadiene 2-(methoxy)-1-(thiophenyl)-4-pentene (23) was synthesized via palladium complex 22.

1. Reaktionen der Lithiierungsprodukte

Die Pentadiene 1 mit den im nachstehenden Schema angegebenen Organoelementgruppen (1) wurden in THF durch Umsetzung mit 1.1 Moläquivalenten BuLi bzw. Lithiumdiisopropylamid (LDA) praktisch quantitativ lithiiert, wie die Deuterolyse mit D_2O zu 2 ($^1\text{H-NMR-Nachweis}$) zeigte. Die erhaltenen Lithiumverbindungen sind relativ wenig nucleophil, denn in keinem Fall konnte bei der Umsetzung mit einem Alkylhalogenid (Methyliodid, Benzylbromid) CC-Verknüpfung erzielt werden. Sie reagierten aber jeweils mit dem zugesetzten Keton oder Aldehyd, wobei die CC-Verknüpfung ausschließlich in α -Stellung zur Organoelementgruppe erfolgte. - Untersuchungen zur Frage, wo und wie das Lithiumatom jeweils an den Pentadienylrest gebunden ist, stehen noch aus.

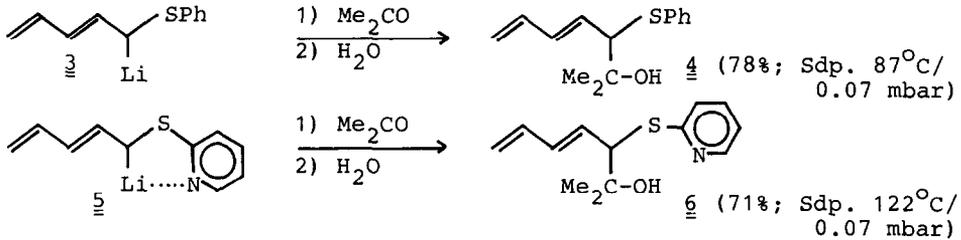
Schema 1



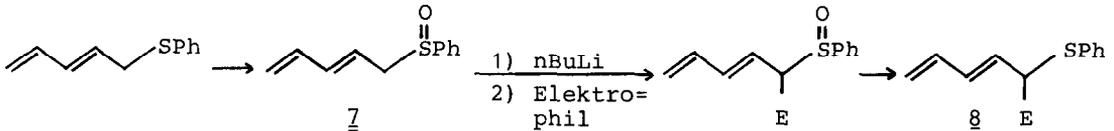
An den Reaktionen der Lithiumverbindungen mit Carbonylverbindungen ist folgendes bemerkenswert:

a) Die bei Umsetzung der Phenylthioverbindung 3 mit Aceton zu 4 beobachtete

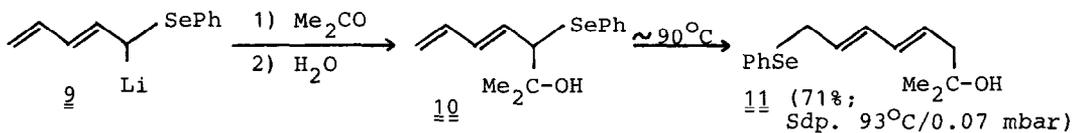
Regiospezifität überrascht, da lithiiertes 1-(Phenylthio)-2-propen bei der Umsetzung mit Benzaldehyd (2) oder Cyclopent-2-enon (3) sowohl in α - als auch in γ -Stellung zur Phenylthio-Gruppe reagiert. Dagegen entsprach die Regiospezifität der Reaktion $\underline{5} \rightarrow \underline{6}$ der Erwartung, da in diesem Fall infolge der Koordinierung des Lithiumatoms an den Pyridin-Stickstoff die negative Partiaalladung am α -C-Atom des Pentadienyl-Restes fixiert ist.



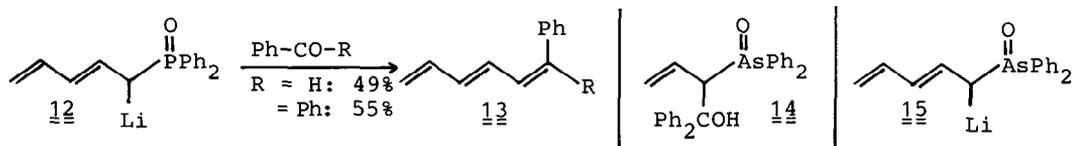
Corey und Hoover (4) gingen zur Synthese einer Verbindung des Typs $\underline{8}$ den Umweg über das Sulfoxid $\underline{7}$, um spezifisch α -Verknüpfung zu erhalten. Dieser Umweg war vermutlich überflüssig.



b) Das aus $\underline{9}$ und Aceton als einziges Produkt erhaltene α -Substitutionsprodukt $\underline{10}$ (wegen großer Zersetzlichkeit nur $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch charakterisiert) ging bei der Hochvakuumdestillation quantitativ in das ξ -Substitutionsprodukt $\underline{11}$ über. Eine derartige 1.5-Verschiebung einer Organoseleno-Gruppe wurde hiermit erstmals beobachtet, während entsprechende 1.3-Verschiebungen bekannt sind (5).



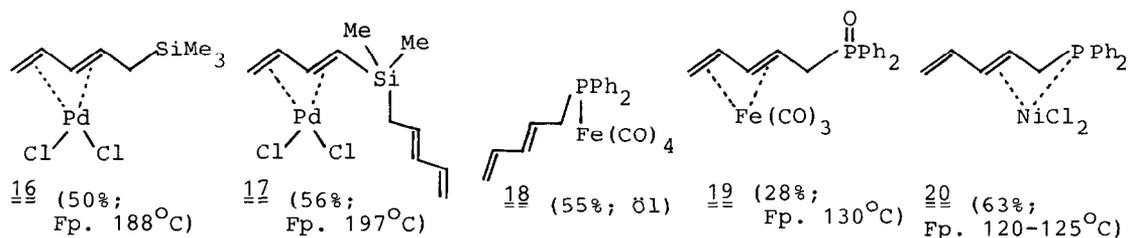
c) Die Reaktionen von $\underline{12}$ mit Benzaldehyd und Benzophenon zu den literaturbekannten Trienen $\underline{13}$ weisen $\underline{12}$ als interessantes Reagenz für Trien-Synthesen aus.



d) Während α -lithiiertes Allyl-diphenyl-arsanoxid mit Benzophenon ausschließ-
lich zum Addukt 14 (76%) reagiert (6), konnte bei der entsprechenden Um-
setzung mit 15 nur das Trien 13, R = Ph erhalten werden. Die Ausbeute an
13 war mit 69% sogar höher als bei Anwendung von 12. Hiermit wurde erst-
mals Carbonylolefinierung mit einem lithiierten Arsanoxid beobachtet.

2. Synthese einkerniger Übergangsmetallkomplexe

Die Reaktivität ungesättigter organischer Verbindungen kann durch Komplexie-
rung an Übergangsmetallatome oft drastisch verändert werden. Mit dem Ziel, an
den dargestellten organoelementsubstituierten Pentadienen in anderen Posi-
tionen als in α -Stellung CC-Verknüpfungen vornehmen zu können, haben wir
Komplexierungen mit den Übergangsmetallreagenzien Na_2PdCl_4 , $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$,
 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und NiCl_2 versucht und dabei als einheitliche Verbindungen die
Komplexe 16-20 erhalten, die durch Elementaranalyse und Spektren ($^1\text{H-NMR}$, MS)
charakterisiert sind. 18 entstand aus $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, 19 aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$.



3. Synthese von Clustern

Bei den Umsetzungen von Na_2PdCl_4 in Methanol mit Pentadienen, deren Organo-
elementgruppe am Zentralatom ein freies Elektronenpaar aufweist, wurden Ver-
bindungen isoliert, deren Analysenwerte jeweils gut der Zusammensetzung
($(\text{---}^{\text{G}})_6\text{Pd}_5\text{Cl}_9(\text{OCH}_3)$) entsprechen (Tabelle). Die IR-spektroskopischen Be-
funde (jeweils starke Bande bei $\sim 485\text{ cm}^{-1}$ sowie mittelstarke Bande bei $\sim 282\text{ cm}^{-1}$)
weisen auf π -Olefin-Komplexe hin, deren Chlorliganden z.T. verbrückt
sind (7). Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der in DMSO gelösten Substanzen waren nicht
aussagekräftig.

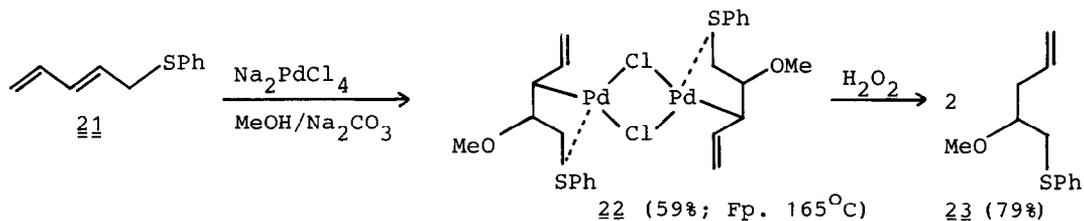
Tabelle. Daten der Palladium-Komplexe $(\text{---}^{\text{G}})_6\text{Pd}_5\text{Cl}_9(\text{OCH}_3)$.

G	Ausb. (%)	Zers.- Punkt (°C)	Berechn. Analysenwerte					Gefundene Analysenwerte				
			C	H	Cl	Pd	S	C	H	Cl	Pd	S
PhS-	67	116- 124	41.19	3.77	16.58	27.64	9.99	41.60	3.81	16.46	26.80	9.92
PhSe-	26	106	35.93	3.29				36.33	3.40			
Ph ₂ P-	14	156	51.64	4.42				51.69	4.41			

Der in dieser Hinsicht näher untersuchte Cluster mit $G = -SPh$ zeigte erstaunliche Stabilität gegenüber Spaltungsreagenzien: Essigsäure bewirkte bei $\sim 20^\circ C$ keinerlei Zersetzung. Nach der Umsetzung mit 30proz. Wasserstoffperoxid bei $\sim 20^\circ C$ (20 min) konnte neben 45% des Liganden 21 noch 42% des unveränderten Clusters zurückgewonnen werden.

4. Pd-vermittelte Methanol-Addition an die β,γ -ständige Doppelbindung von 21

Unser Ziel, via Übergangsmetallkomplexe in organoelementsubstituierte Penta-diene an anderen Stellen als in α -Stellung Reste einzuführen, ist bisher in einem Fall gelungen: Durch Zugabe von Na_2CO_3 bei der nachstehend formulierten Komplexierung wurde in guter Ausbeute der Komplex 22 erhalten, dessen Umsetzung mit 30proz. H_2O_2 die literaturbekannte Methoxyverbindung 23 ergab, die formal durch Anlagerung von Methanol an die β,γ -ständige Doppelbindung von 21 entstanden ist (Gesamtausbeute 47%).



DANK

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

LITERATUR

- (1) Neue Reagenzien, 36. Mitteilung. - 35. Mitteilung: T. Kauffmann, K.-R. Gaydoul, Tetrahedron Lett. 1985, vorstehend.
- (2) D.D. Ridley, M.A. Smal, Aust. J. Chem. 33 (1980) 1345.
- (3) M.R. Binns, R.K. Haynes, J. Org. Chem. 46 (1981) 3790.
- (4) E.J. Corey, D.J. Hoover, Tetrahedron Lett. 1982, 3463.
- (5) K.B. Sharpless, R.F. Lauer, J. Org. Chem. 37 (1972) 3973; N. Nishiyama, K. Itagaki, K. Sakuta, K. Itoh, Tetrahedron Lett. 1981, 5285.
- (6) T. Kauffmann, Angew. Chem. 94 (1982) 401; Angew. Chem., Int. Ed. Engl. 21 (1982) 410.
- (7) π -Olefin-Pd-Komplexe zeigen eine starke IR-Bande (Pd-Olefin-Streckschwingung) bei $\sim 480\text{ cm}^{-1}$: U. Belluco, Organometallic and Coordination Chemistry of Platinum, S. 411, Academic Press, London 1974. Pd-Cl-Pd-Bindungen verursachen eine IR-Bande unterhalb 300 cm^{-1} : D.M. Adams, P.J. Chandler, Chem. Commun. 1966, 69; M. Nonoyama, S. Kajita, Transition Met. Chem. 6 (1981) 163.

(Received in Germany 25 March 1985)