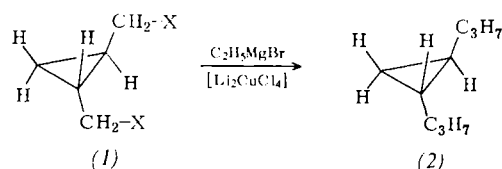


Bessere CC-Verknüpfungen durch kontrollierte Kupfer-Katalyse^[**]

Von Gerd Fouquet und Manfred Schlosser^[*]

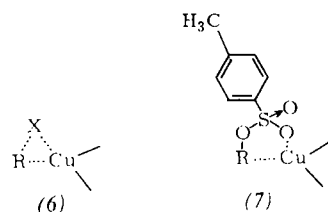
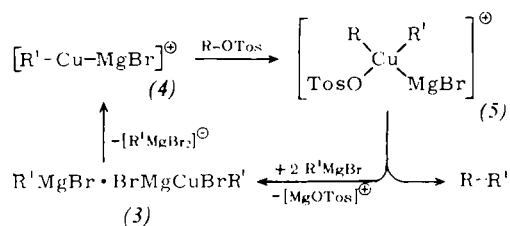
Bei der Suche nach dem einfachsten und leistungsfähigsten Weg von 1-Octanol zu Decan versagten die meisten der gebräuchlichen Methoden zur CC-Verknüpfung. Auch die mit einer neuen Variante^[1] – in Gegenwart katalytischer Mengen Dilithium-tetrachlorocuprat wird Alkyljodid mit Grignard-Reagens kondensiert – erreichte Ausbeute (63% Decan) befriedigte nicht im Hinblick auf unser eigentliches Ziel, ausgehend von (*R,R*)-Bis(hydroxymethyl)cyclopropan (*1*) (*X*=OH) zu optisch aktivem Dipropylcyclopropan (*2*)^[2] zu gelangen.



Im Bemühen, das Verfahren zu verbessern, ließen wir uns von folgenden Überlegungen leiten:

1. Kupfer(I)-Verbindungen^[3] bevorzugen tetragonale Koordination. Cuprate des Typs $\text{MCuXR}^{[4,5]}$ (*M*=MgX, Li, etc.; *X*=Halogenid, Alkoxid oder organischer Rest) erreichen die stabile Tetrakoordination durch Assoziat-Bildung mit sich selbst oder mit einer anderen Organometall-Spezies, wenn diese im Überschuß vorliegt. Es ist dafür zu sorgen, daß sich das Mischassoziat^[6], das in unserem Beispiel zu erwarten ist, nämlich (*3*), ungestört bilden kann.

2. Die reaktionsauslösende Rolle fällt dem monomeren Cuprat oder dem davon abstammenden Kation (*4*) zu, die sich als Elektronenmangelverbindungen carben-artig ((*6*)) in eine CX-Bindung (etwa zu (*5*)) einzuschieben vermögen. Abgangsgruppen, die wie *p*-Toluolsulfonate (*7*) zu 1,4-Wechselwirkungen befähigt sind, sollten die Insertion erleichtern.



Wie Tabelle 1 zeigt, ergeben sich in der Tat frappierende Verbesserungen, wenn man den Katalysator „bebrütet“ (Mischen von Grignard-Reagens und Kupfer-Katalysator bei

–78°C und nur allmähliches Erwärmen auf Raumtemperatur, bei der die Kondensation erst zustandekommt) und *p*-Toluolsulfonate statt Jodiden oder gar Bromiden verwendet. Die Grignard-Komponente ist dabei grundsätzlich variabel. Hingegen reagieren nur primäre *p*-Toluolsulfonate gut; sekundäre und tertiäre jedoch – wenn überhaupt – mit geringen Ausbeuten, vermutlich weil die Insertion sterisch behindert ist. Die glatte Umsetzung von (*1*) (*X*=OTos) zu (*2*) bestätigt im übrigen, daß keine carbokationischen, -radikalischen oder -anionischen Zwischenstufen durchlaufen werden.

Tabelle 1. Kondensationsreaktionen zwischen *p*-Toluolsulfonaten (*R*-OTos) und Grignard-Verbindungen (*R'*-MgX).

<i>R</i> in <i>R</i> -OTos [a]	<i>R'</i> in <i>R'</i> -MgBr [b]	<i>R-R'</i> Ausbeute [%] [c]
[d]	C_2H_5	79
C_2H_5	C_6H_{11}	98
C_2H_5	C_6H_5	90
C_8H_{17}	C_2H_5	98
C_8H_{17}	$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$	96
C_6H_5	C_2H_5	0
C_6H_5	C_6H_{11}	51
C_6H_5	$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$	0
C_6H_{11}	C_2H_5	3
$(\text{CH}_2)_{12}$	$(\text{H}_3\text{C})_3\text{C}$	99

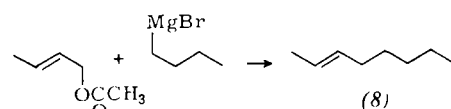
[a] OTos = $\text{OSO}_2\text{-C}_6\text{H}_4\text{-CH}_3$.

[b] Grignard-Reagens stets im Überschuß (1.4 Äquivalente).

[c] Gaschromatographische Bestimmung mit „innerem Standard“; Peakflächenverhältnisse durch Eichfaktoren korrigiert; Standardfehlerschwankung $\pm 3\%$.

[d] (*1*), *X*=OTos.

Überraschenderweise gelang es auch, allyl- und benzylständige Acetat-Gruppen^[11] gegen den Kohlenwasserstoff-Teil von Grignard-Verbindungen auszutauschen – offenbar, weil Acetate ebenfalls chelatisierend wirken können. So ließ sich *trans*-Crotylacetat regio- und stereoselektiv in *trans*-2-Octen (*8*) (88%) umwandeln.



Analog erhielt man *cis*-2-Octen (50%) aus *cis*-Crotylacetat.

2,2-Dimethyldecan:

56 mmol *tert*-Butylmagnesiumbromid in 32 ml Diäthyläther und 50 ml Tetrahydrofuran wurden bei –78°C mit 0.2 mmol Li_2CuCl_4 ^[11] (in 2 ml Tetrahydrofuran) sowie 40 mmol Octyl-*p*-toluolsulfonat vereinigt^[7]. Die Mischung erreichte binnen 2 h Raumtemperatur. Nach weiteren 12 h Rühren wurde eine 1 ml-Probe entnommen und nach Zugabe von Decan als „innerem Standard“ gaschromatographisch untersucht. Die Hauptmenge wurde mit 2*N* H_2SO_4 angesäuert, zweimal mit Wasser (je 50 ml) gewaschen, getrocknet (CaSO_4) und eingedampft. Destillation und Rektifikation ergaben 5.1 g (75%) reines 2,2-Dimethyldecan^[8]; $K_p = 77\text{--}78^\circ\text{C}/15\text{ Torr}$.

trans-2-Octen:

Auf gleiche Weise setzten wir 100 mmol *trans*-Crotylacetat^[9], 140 mmol *n*-Butylmagnesiumbromid und 0.2 mmol Li_2CuCl_4 in einem Gesamtvolumen von 50 ml Tetrahydrofuran und 40 ml Diäthyläther um. Durch Destillation mit einer Drehbandkolonne wurden 62% reines *trans*-2-Octen^[8,9]

[*] Prof. Dr. M. Schlosser und Dr. G. Fouquet
Institut de Chimie Organique de l'Université
CH-1005 Lausanne, Rue de la Barre 2 (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds (Projekt Nr. 2.593.71) unterstützt. Der BASF, Ludwigshafen, gebührt Dank für Ausgangsmaterialien.

(Kp=120–122°C) und daneben 9% 5-Methyl-5-nonanol (Kp=78–80°C/2 Torr) isoliert. Die gaschromatographisch (6m 15% Silicongummi SE-30, 100°C; 2m 5% AgNO₃ + 25% Diäthylenglykol, 30°C) ermittelten Ausbeuten betrugen 88 bzw. 11%^[10].

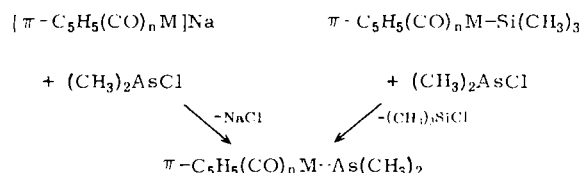
Eingegangen am 10. September 1973 [Z 947]

- [1] M. Tamura u. J. Kochi, *Synthesis* 1971, 303; vgl. auch H. Gilman, R. G. Jones u. L. A. Woods, *J. Org. Chem.* 17, 1630 (1952).
 [2] M. Schlosser u. G. Fouquet, *Synthesis* 1972, 200; *Chem. Ber.*, im Druck.
 [3] Die katalytisch aktive Spezies scheint ein Kupfer(I)-Derivat zu sein: CuJ ist Li₂CuCl₄ ebenbürtig.
 [4] H. Gilman, R. G. Jones u. L. A. Woods, *J. Org. Chem.* 17, 1630 (1952); H. O. House, W. L. Respass u. G. M. Whitesides, *ibid.* 31, 3128 (1966); G. Wittig u. G. Klar, *Liebigs Ann. Chem.* 704, 91 (1967); E. J. Corey u. G. H. Posner, *J. Amer. Chem. Soc.* 89, 3911 (1967); 90, 5615 (1968); G. H. Posner u. C. E. Whitten, *Tetrahedron Lett.* 1973, 1815.
 [5] Übersicht: J. F. Normant, *Synthesis* 1972, 63; vgl. auch W. Tochtermann, *Angew. Chem.* 78, 355 (1966); *Angew. Chem. internat. Edit.* 5, 351 (1966); G. Wittig, *Quart. Rev. Chem. Soc.* 20, 191 (1966); G. H. Posner, *Org. React.* 19, 1 (1972).
 [6] Übersicht: M. Schlosser: *Struktur und Reaktivität polarer Organometalle*. Springer-Verlag, Heidelberg 1973, insbesondere S. 11–16.
 [7] Spätere Zugabe des *p*-Toluolsulfonats, z. B. nach 3 h bei 0°C, führt zum gleichen Ergebnis.
 [8] Identität und Reinheit gesichert durch Elementaranalyse, Gaschromatographie sowie ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-, Massen- und IR-Spektren.
 [9] Bereits das Ausgangsmaterial enthält 5% *cis*-Isomer.
 [10] Bei Verwendung großer Mengen CuJ (ca. 1 Äquivalent) anstelle von Li₂CuCl₄ entsteht noch weniger (<5%) dieses Produktes einer normalen Acetatreaktion.
 [11] Anmerkung bei der Korrektur: Lithium-dialkylcuprate vermögen übrigens mit tertiären Allylacetaten zu kondensieren, allerdings ganz vorwiegend unter Vinylog-Angriff mit Allyl-Verschiebung [P. Rona, L. Tökes, J. Tremble u. P. Crabbé, *Chem. Commun.* 1969, 43; R. J. Anderson, C. A. Henrick u. J. B. Siddall, *J. Amer. Chem. Soc.* 92, 735 (1970)].

Dimethylarsenido-Übergangsmetall-Komplexe – stabile Organometall-Lewis-Basen

Von Wolfgang Malisch und Max Kuhn^[*]

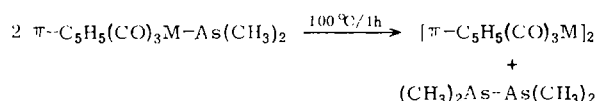
Komplexe des Typs L_nM—AsR₂ (M = Übergangsmetall, L = Ligand; n = f(M)) gelten als existenzfähig, wenn elektronegative Substituenten (R = CF₃, C₆F₅, Cl) die Donorstärke des As-Atoms soweit vermindern, daß Aggregation unter Ligandeliminierung zu doppelt verbrückten Zweikern- oder polymeren Mehrkern-Komplexen [L_{n-1}M—AsR₂]₂, unterdrückt wird^[1, 2]. Diese Vorstellung stützt sich vor allem auf die Erfah-



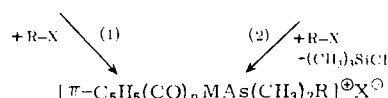
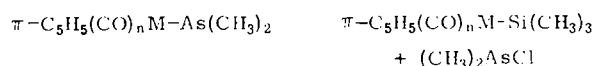
rung, daß Verbindungen mit R = CH₃ trotz zahlreicher Synthesversuche^[3, 4] bisher nur auf Umwegen als Brückenkomplexe erhalten werden konnten^[5].

Wir haben nun gefunden, daß sich bei Einhaltung definierter Bedingungen (25°C, 12 h, unpolares Reaktionsmedium) für M = Cr, Mo, W und Fe solche Einkern-Komplexe in guten Ausbeuten aus den Cyclopentadienyl-carbonyl-metallaten und Dimethylchlorarsen sowie durch Austauschreaktion aus den analogen Trimethylsilyl-Verbindungen^[6] darstellen lassen.

Diese ersten Beispiele monomerer Dialkylarsenido-Übergangsmetall-Komplexe zeichnen sich durch eine unerwartete Stabilität aus: So sind sie in üblichen organischen Solventien längere Zeit unzersetzt haltbar; Zersetzungsreaktionen lassen sich teilweise erst beim Erhitzen der reinen Substanzen induzieren.



Somit resultiert – im Gegensatz zu bisherigen Annahmen^[1, 4] – die Einführung elektropositiver Substituenten nicht zwangsläufig in einer Labilisierung des Systems, denn der gesteigerten Basizität steht eine erhöhte Stabilität der M—CO-Einheit



gegenüber; für eine Diskussion der unter CO-Eliminierung verlaufenden Aggregationsvorgänge scheinen beide Kriterien von vergleichbarer Bedeutung zu sein (vgl. ν_{CO} entsprechender C₆F₅- oder CF₃-Derivate^[1, 2]).

Tabelle 1. Dimethylarsenido-Übergangsmetall-Komplexe (1)–(4).

$\pi\text{-C}_5\text{H}_5(\text{CO})_n\text{M-As}(\text{CH}_3)_2$ [a]	Fp [b] [°C]	IR [c] ν_{CO} [cm ⁻¹]	$\delta_{\text{C,H}}$ [Hz]	¹ H-NMR [d] δ_{CH_3} [Hz]
M = Cr; n = 3 hellorange Nadeln	(1) 36	1988 1927 1909	–223	–52
M = Mo; n = 3 gelbbraune Nadeln	(2) 54–55	1993 1922 1904	–239	–49
M = W; n = 3 hellorange Nadeln	(3) 69–70	1995 1923 1906	–241	–57
M = Fe; n = 2 rote Flüssigkeit	(4) –	1997 1949	–208	–41

[a] Analytische Daten in Übereinstimmung mit der angegebenen Formel.

[b] Geschlossene Kapillare, Cu-Block.

[c] Cyclohexan-Lösung.

[d] Benzol-Lösung, TMS extern, (60 MHz).

[*] Dr. W. Malisch und Dipl.-Chem. M. Kuhn
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 87 Würzburg, Am Hubland

Charakteristisch für die Komplexe (1)–(4) ist ihre glatte Reaktion (1) mit verschiedenen Halogeniden. Darin sind sie den Trialkylarsanen sehr ähnlich und unterscheiden sich so wesentlich von allen bisher bekannten R₂As-Übergangsmetall-Komplexen^[1, 2].