

Nach 40proz. Umsatz von (1) war IR-spektroskopisch ausschließlich (4) zu beobachten; anhand von Vergleichsmessungen hätten wir 10% (8) im Gemisch mit (4) sicher erkennen können. Daraus folgt, daß die Quantenausbeute für die Abspaltung von CO mindestens 10mal größer ist als die für den Verlust von Cyclobutadien^[1,4].

Arbeitsvorschrift:

8 mmol (1) wurden in 120 ml getrocknetem THF gelöst und bei -40°C in einer Tauchlampenapparatur mit einem Quecksilberhochdruckbrenner Philips HPK 125 W unter gleichzeitigem Durchleiten von Stickstoff 6 h bestrahlt. Nach Abziehen des Lösungsmittels bei -20°C wurde unverbrauchtes (1) durch Kurzwegdestillation im Hochvakuum entfernt. Extraktion des schwarzen Rückstandes mit 10 ml Pentan bei -20°C und Abkühlen der Lösung auf -70°C ergab (2) mit ca. 8% Ausbeute.

Eingegangen am 25. Juli, in veränderter Form am 5. August 1974 [Z 106]

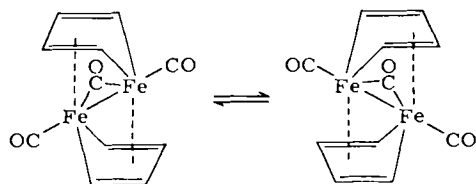
[1] E. Koerner von Gustorf, I. Fischler, J. Leitich u. H. Dreeskamp, *Angew. Chem.* 84, 1143 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 1088 (1972); I. Fischler u. E. Koerner von Gustorf, *Naturwissenschaften*, im Druck.

[2] D. Sellmann u. G. Maisel, *Z. Naturforsch.* 27b, 465, 718 (1972).

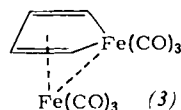
[3] a) I. Fischler, Dissertation, Universität Bochum 1974; b) A. Rest, persönliche Mitteilung.

[4] B. E. Mann, *Advan. Organometal. Chem.* 12, 148 (1974).

[5] Ein denkbarer schneller Austausch zweier Ferracyclopentadiensysteme



ließ sich durch Vergleich der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von (2) und (3) [W. Hübel u. E. Weiss, *Chem. Ind. (London)* 1959, 703; H. D. Kuesz, R. B. King, T. A. Manuel, L. D. Nichols u. F. G. A. Stone, *J. Amer. Chem. Soc.* 82, 4749 (1960)] ausschließen.



(3): ^1H -NMR (C_6D_6): $\tau = 3.73, 4.82$ ppm. ^{13}C -NMR (C_6D_6): (C_4H_4)-Einheit $\delta = 111.4, 156.5$ ppm (bezogen auf TMS); $J_{\text{CH}} = 170, 155$ Hz.

[6] C. A. Tolman, *Chem. Soc. Rev.* 1, 337 (1972).

[7] Die gegenüber anderen zweikernigen Eisenkomplexen (P. A. McArdle u. R. A. Munning, *J. Chem. Soc. A* 1969, 1498; Aufspaltung in $[(\pi\text{-dienyl})\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$: $40\text{--}50\text{ cm}^{-1}$ starke Kopplung der terminalen CO in (2), die sich in einer Aufspaltung von 71 cm^{-1} ausdrückt, weist auf eine besonders hohe Elektronendichte zwischen den koppelnden Gruppen in (2) hin.

[8] M. Chisholm, F. A. Cotton, B. A. Frenz u. L. Shive, *J. C. S. Chem. Comm.* 1974, 480; dort zit. Lit. – Beispiele für Fe-Fe-Doppelbindungen: J. L. Calderón, S. Fontana, E. Frauendorfer, V. W. Day u. S. D. A. Iske, *J. Organometal. Chem.* 64, C 16 (1974); zit. Lit.; K. Nicholas, L. S. Bray, R. E. Davis u. R. Pettit, *Chem. Comm.* 1971, 608; H.-J. Schmitt u. M. L. Ziegler, *Z. Naturforsch.*, im Druck.

[9] F. A. Cotton u. J. M. Troup, *J. C. S. Dalton* 1974, 800.

[10] a) M. Poliakov u. J. J. Turner, *J. C. S. Dalton* 1974, 2276; b) N. Harrit, J. M. Kelly, H. Hermann u. E. A. Koerner von Gustorf, unveröffentlicht; c) N. Harrit, F.-W. Grevels, R. Wagner u. E. A. Koerner von Gustorf, unveröffentlicht; d) E. A. Koerner von Gustorf u. R. Wagner, unveröffentlicht.

[11] P. S. Braterman u. W. J. Wallace, *J. Organometal. Chem.* 30, C 17 (1971).

[12] G. Cardaci, *Inorg. Chem.* 13, 368 (1974); F.-W. Grevels u. E. Koerner von Gustorf, *Liebigs Ann. Chem.* 1973, 1821.

[13] W. J. R. Tyerman, M. Kato, P. Kebabian, S. Masamune, O. P. Strauss u. H. E. Gunning, *Chem. Commun.* 1967, 497; O. L. Chapman, J. Pucansky u. P. W. Wojtkowski, *J. C. S. Chem. Comm.* 1973, 681.

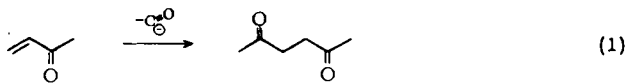
[14] J. D. Black, J. Boylan, P. S. Braterman u. W. J. Wallace, *J. Organometal. Chem.* 63, C 21 (1973). Diese Autoren hatten der Argumentation von Chapman et al. entgegengehalten, daß die Abspaltung des relativ voluminösen Cyclobutadiens sich der Beobachtung in einer Matrix wegen einer schnellen Rückreaktion im Käfig entziehen könne. Nach unseren Beobachtungen kommt diesem Einwand – wenn überhaupt – nur geringe Bedeutung zu.

[15] Anmerkung bei der Korrektur: Inzwischen haben S. Murahashi, T. Mizoguchi, T. Hosokawa, I. Moritani, Y. Kai, M. Kohara, N. Yasuoka u. N. Kasai [*J. C. S. Chem. Comm.* 1974, 563] bei der Photolyse von 1,2-Diphenyl-3,4-di-tert.-butylcyclobutadiendicarbonyl einen (1) entsprechenden Komplex erhalten, in dem allerdings alle CO verbrückend angeordnet sind. Der Fe–Fe-Abstand von 2.177 \AA ist mit einer Dreifachbindung vereinbar.

Michael-Additionen metallierter Thioacetale an cyclische Enone^[**]

Von Dieter Seebach und Rainer Bürstinghaus^[*]

Die Michael-Addition von nucleophilen Acyläquivalenten an α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen [Gl. (1)] ist eine synthetisch besonders nützliche Reaktion^[1].



Mit metallierten Thioacetallen als maskierten Acyl-Anionen gelang diese Transformation bisher nur unter Verwendung der Lithiumcuprate^[1b, 2].

Wir finden jetzt zu unserer Überraschung, daß sich die leicht zugänglichen^[3a] lithiierten Bis(methylthio)(silyl)- und Bis(methylthio)(stannyl)methane (1) an cyclische Enone (2) in guten Ausbeuten 1,4-addieren – im Gegensatz zu den entsprechenden 1,3-Dithianderivaten, welche nur 1,2-Addition zeigen^[4]. Die entstehenden Enolate (3) ergeben beim wäßrigen Aufarbeiten die Michael-Addukte (4), $E = H$: die Enolate lassen sich aber auch direkt im Reaktionsgemisch mit Alkyljodiden zu den überwiegend als *trans*-Isomere anfallenden α,β -disubstituierten Ketonen (4), $E \neq H$, alkylieren. (Beispiele s. Tabelle 1).

Schließlich ist es bei den Addukten (3b) möglich, durch Transmetallierung^[3b] die neuartigen Dilithiumderivate (5) zu erzeugen, was wir z. B. durch Hydrolyse zum zinnfreien Produkt (6), $n = 3$, $E^1 = E^2 = H$ [NMR in CCl_4 : ein SCH_3 -Singulett bei $\delta = 2.1$ ppm, 5-Hz-Dublett des $(\text{RS})_2\text{CH}$ -Protons bei $\delta = 3.5$ ppm] bewiesen. Offensichtlich ist in (5) das carbanionische Zentrum neben den S-Atomen nucleophiler als das Enolatsystem, denn nach Zugabe eines Äquivalents Methyljodid und anschließender Hydrolyse isolieren wir (6), $n = 3$, $E^1 = \text{CH}_3$, $E^2 = H$ [NMR in CCl_4 : zwei um 2 Hz getrennte SCH_3 -Singulets (Diastereotopie) bei $\delta = 2.0$ ppm, $(\text{RS})_2\text{CCH}_3$ als Singulett bei $\delta = 1.4$ ppm].

Die hier beschriebenen Verbindungen (1b) und die entsprechenden 1,3-Dithianderivate^[4b] sind unseres Wissens die ersten durch H/Li-Austausch, also durch direkte Metallierung erzeugten^[5] α -Stannylorganolithiumverbindungen.

[*] Prof. Dr. D. Seebach und Dipl.-Chem. R. Bürstinghaus
Institut für Organische Chemie des Fachbereichs 14 der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Projekte Se -158-6 und Se -158-10) und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

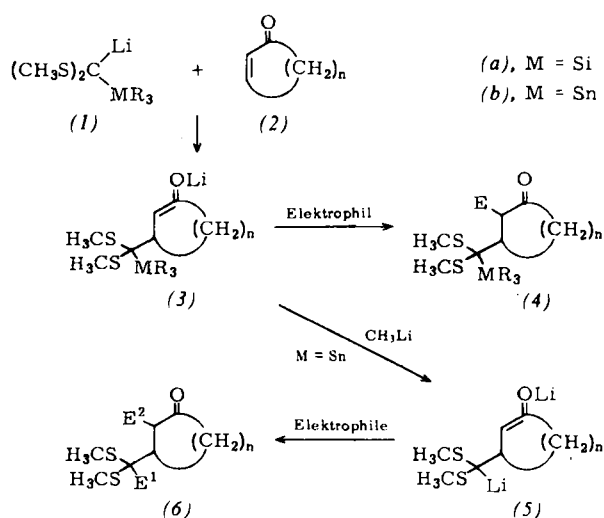


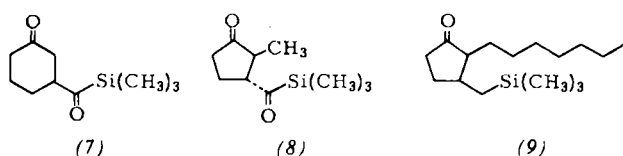
Tabelle 1. Ausbeuten an den aus Thioacetalen (1) und Enonen (2) dargestellten Ketonen (4).

M	n	R	E	Ausb. [%] [a]
Si	2	CH ₃	H	73
Sn	2	CH ₃	H	70
Si	2	CH ₃	CH ₃	71
Si	2	CH ₃	n-C ₇ H ₁₅	65
Sn	2	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	65
Si	3	CH ₃	H	78 [b]
Sn	3	CH ₃	H	75
Sn	3	n-C ₄ H ₉	H	65
Si	3	CH ₃	CH ₃	75
Sn	3	C ₆ H ₅	H	60
Si	4	CH ₃	H	60

[a] Durch Kurzwegdestillation im Vakuum isolierte Produkte.

[b] Fp = 56°C.

Die schwefelfreien Carbonylverbindungen (7), (8) und (9) haben wir durch Thioacetalhydrolyse oder Raney-Nickel-Entschwefelung von Addukten (4a) hergestellt. Ausbeuten: 71,66



bzw. 60%; ¹H-NMR (CCl₄): Si(CH₃)₃-Singuletts bei δ = 0,2, 0,23 bzw. 0,25; CH₃ in (8): 0,95 (d, 7 Hz); IR: 1710, 1640; 1745, 1635; bzw. 1735.

Eingegangen am 8. August 1974 [Z 112]

CAS-Registry-Nummern:

(1a), R = CH₃: 53369-90-7 / (1b), R = CH₃: 53369-91-8 /
 (1b), R = n-C₄H₉: 53369-99-6 / (1b), R = C₆H₅: 53370-00-6 /
 (2), n = 2: 930-30-3 / (2), n = 3: 930-68-7 / (2), n = 4: 1121-66-0 /
 (5), n = 3: 53369-93-0 / (6), n = 3, E¹ = E² = H: 53369-94-1 /
 (6), n = 3, E¹ = CH₃, E² = H: 53369-95-2 / (7): 53369-96-3 /
 (8): 53369-97-4 / (9): 53369-98-5 / (4), M = Si, n = 2, R = CH₃, E = H:
 53370-01-7 / (4), M = Sn, n = 2, R = CH₃, E = H: 53370-02-8 /
 (4), M = Si, n = 2, R = E = CH₃: 53370-07-3 / (4), M = Si, n = 2, R = CH₃,
 E = n-C₇H₁₅: 53418-35-2 / (4), M = Sn, n = 2, R = CH₃, E = n-C₅H₁₁:
 53370-10-8 / (4), M = Si, n = 3, R = CH₃, E = H: 53370-03-9 /
 (4), M = Sn, n = 3, R = CH₃, E = H: 53370-04-0 / (4), M = Sn, n = 3,
 R = n-C₄H₉, E = H: 53370-05-1 / (4), M = Si, n = 3, R = E = CH₃:
 53370-08-4 / (4), M = Sn, n = 3, R = C₆H₅, E = H: 53370-06-2 /
 (4), M = Si, n = 4, R = CH₃, E = H: 53370-09-5.

[1] a) Über Cyanhydrinderivate: H. Stetter u. M. Schreckenberger, Angew. Chem. 85, 89 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 81 (1973); Tetrahedron Lett. 1973, 1461; Chem. Ber. 107, 210 (1974); E. Leete, M. R. Chedekel

u. G. B. Bodem, J. Org. Chem. 37, 4465 (1972). b) Über Cuprate von Thioacetalen: T. Mukaiyama, K. Narasaka u. M. Furusato, J. Amer. Chem. Soc. 94, 8641 (1972). c) Über Anionen von Thioacetal-monosulfoxiden: R. H. Schlessinger et al., Tetrahedron Lett. 1973, 2595, 2599, 2603, 3267, 3271, 3275. d) Über Nitroalkan-Anionen: J. E. McMurry et al., J. Amer. Chem. Soc. 93, 5309 (1971); J. Org. Chem. 38, 4367 (1973); 39, 258, 259 (1974). e) Über Carbonylnickelderivate: E. J. Corey u. L. S. Hegedus, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4926 (1969). f) Über Oxazolone: W. Steglich et al., Angew. Chem. 83, 725, 727 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 653, 655 (1971).

[2] Bei den unter [1c] beschriebenen Michael-Additionen werden zusätzlich stabilisierte, von Thioacetalen abgeleitete Anionen verwendet.

[3] a) Herstellung von (1a) siehe [4a]. Zur Darstellung von (1b) wird (CH₃S)₂CHLi [4] mit Chlorstannanen umgesetzt und das entstehende (CH₃S)₂CHSnR₃ mit Lithiumdiisopropylamid in THF/HMPA bei -78 bis -30°C metalliert. b) Vor der Transmetallierung von (3b) zu (5) (CH₃Li bei -100°C) wird das Diisopropylamin mit dem größten Teil des THF (wird später ersetzt) bei 0°C Badtemperatur und 0,001 Torr abgezogen.

[4] a) Lithiierte Silylthioacetale: D. Sebach, M. Kolb u. B.-Th. Gröbel, Chem. Ber. 106, 2277 (1973). b) Lithiierte Stannyldithiane: I. Willert u. B.-Th. Gröbel, Universität Gießen, 1973 (bisher unveröffentlicht).

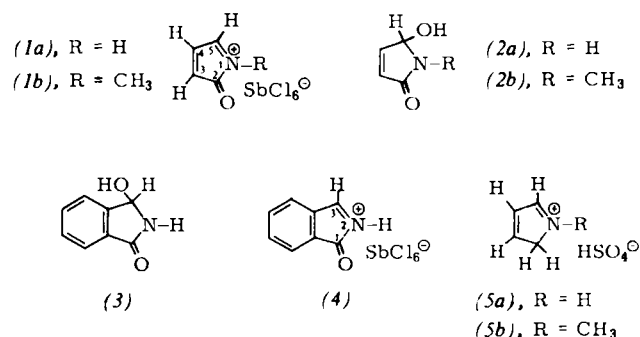
[5] (R₃Sn)₂CCl₂ + RLi → (R₃Sn)CCl₂Li siehe D. Seyferth, F. M. Armbricht jr. u. E. M. Hanson, J. Organometal. Chem. 10, P-25 (1967); (R₃Sn)CBr₃ + RLi → (R₃Sn)CBr₂Li siehe D. Seyferth et al., ibid. 44, 299 (1972).

Stabile Lösungen von Salzen des 1-Aza-2-cyclopentadienons in Thionylchlorid/Antimonpentachlorid^[**]

Von Wilhelm Flitsch und Klaus Gurke^[*]

Die Stabilität der Cyclopentadienone wird durch Ringstickstoffatome nicht wesentlich erhöht: unsubstituierte Azacyclopentadienone sind nicht bekannt^[1]; Diazacyclopentadienone sind instabile Verbindungen, die selten isoliert werden konnten und leicht dimerisieren^[2].

In den Salzen der Azacyclopentadienone ist die Dimerisierung durch intermolekulare Abstoßung der Ionen erschwert. Wir konnten stabile Lösungen der Salze der 1-Aza-2-cyclopentadienone (2-Oxopyrroliums Salze) (1) aus den Hydroxylactamen (2)^[3] mit Thionylchlorid und Antimonpentachlorid erhalten, indem wir die Reaktanden bei -80°C zusammengaben und anschließend langsam auf Raumtemperatur erwärmten. Aus dem Hydroxylactam (3) entsteht auf dem gleichen Wege das bekannte benzokondensierte Analogon (4)^[4].



¹H-NMR-Daten der Salze finden sich in Tabelle 1. Die Korrelation der Signale wurde durch Doppelresonanzversuche gesichert. Die Ermittlung der chemischen Verschiebungen und Kopplungskonstanten erfolgte durch Computersimulation.

Ein Vergleich mit den ¹H-NMR-Spektren protonierter 2H-Pyrrole, z. B. 2H-Pyrroliumhydrogensulfat (5), zeigt, daß sich die Signale der Ringprotonen der Salze (1) und (4) bei er-

[*] Prof. Dr. W. Flitsch und Dipl.-Chem. K. Gurke
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[**] Diese Arbeit wurde vom Landesamt für Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.