

Synthese chiraler α,β -ungesättigter cyclischer Ketone durch sensibilisierte Photooxidation von Silylenolethern^[**]

Von Edgar Friedrich und Werner Lutz^[*]

Chirale Ketone gewinnen zunehmende Bedeutung in der präparativen organischen Chemie, insbesondere bei Naturstoffsynthesen. An C-6 chirale α,β -ungesättigte Cyclohexenone sind noch nicht synthetisiert worden. Wir haben einen einfachen Zugang zu den Verbindungen (4) gefunden, die unter milden Bedingungen mit guten chemischen Ausbeuten und mit nur geringem Verlust an optischer Reinheit erhalten werden.

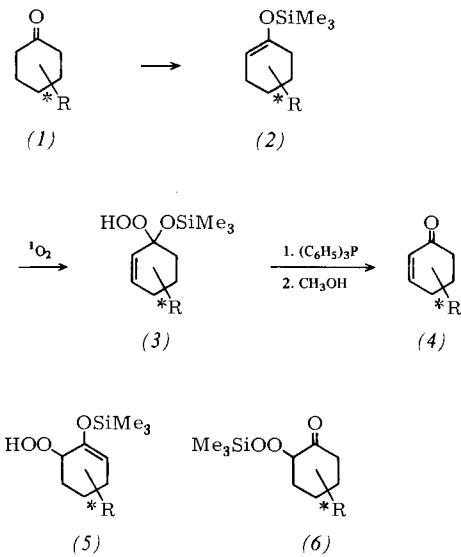


Tabelle 1. Produkte der Photooxidation der Silylenolether (2) aus den Ketonen (1). Reinigung: (A) Extraktion (*n*-Pentan) und Destillation, (B) Säulen-chromatographie an Silicagel mit $\text{CHCl}_3/\text{Et}_2\text{O}$ (10:1).

Ausgangsketon (1)	Drehwert/opt. Reinheit [%]	Reinigung	Ketone (4) [e]	Produkte		
				Drehwert/opt. Reinheit [%]	Ausb. [%]	aus (6) Ausb. [%]
a	(R)-2-Methyl-cyclohexanon [1] $[\alpha]_D^{20} = -11.3^\circ/74.2$	A	6-Methyl-2-cyclohexenon $[\alpha]_D^{20} = +39.0^\circ/\geq 54.5$ [a]		69.7	—
b	(R)-2-Ethyl-cyclohexanon [1] $[\alpha]_D^{20} = -26.2^\circ$	A	6-Ethyl-2-cyclohexenon $[\alpha]_D^{20} = +27.8^\circ$		82.8	—
c	(R)-3-Methyl-cyclohexanon [6] $[\alpha]_D^{20} = +12.5^\circ/$ opt. rein	B	5-Methyl-2-cyclohexenon [6] $[\alpha]_D^{20} = -91.0^\circ$ (c = 0.81, CHCl_3)/opt. rein	42.5 [b]	17.8	—
d	(-)-Menthon [7] $[\alpha]_D^{20} = -28.9^\circ/$ opt. rein	A	3-Methyl-2-cyclohexenon 6-Isopropyl-3-methyl-2-cyclohexenon $[\alpha]_D^{20} = +40.3^\circ/82.0$	22.3 [b]	5.8	22.3
e	(-)-Menthon	B	2-Isopropyl-5-methyl-2-cyclohexenon [8] $[\alpha]_D^{20} = -77.9^\circ$ (c = 0.565, CHCl_3)	23.7 [d]	39.2	30.6
f	4-Isopropyl-cyclohexanon	B	4-Isopropyl-2-cyclohexenon	53.1	11.5	6.7
g	Cyclohexanon	B	2-Cyclohexenon	67.6	1.4	10.8

[a] Hydrierung mit Pd/C liefert 2-Methylcyclohexanon mit 54.5% optischer Reinheit.

[b] Man erhält ein Gemisch der 3- und 5-Methyl-silylenolether, das photooxidiert wurde.

[c] Darstellung des Silylenol ethers aus dem Li-Enolat.

[d] Darstellung des Silylenol ethers aus Menthon/ $\text{ClSiMe}_3/\text{Et}_3\text{N}$ [2] und Abtrennung des reinen Produktes durch präparative Gaschromatographie. Drehwert:
 $[\alpha]_D^{20} = -78.36^\circ$ [8].

[e] Die chiralen Ketone wurden in Quarzgefäßen aufbewahrt.

[*] Dipl.-Chem. E. Friedrich, Dr. W. Lutz
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen

[**] Teil der geplanten Dissertation von E. Friedrich, Universität Gießen.
Wir danken Professor D. Seebach und dem Fonds der Chemischen Industrie für die uns gegebene Unterstützung.

Achirale oder chirale Ketone (1)^[1] reagieren mit Lithium-diisopropylamid (LDA) regioselektiv^[2] zu Lithiumenolaten^[3], aus denen mit Trimethylchlorsilan die Silylenolether (2) entstehen. Durch sensibilisierte Photooxidation^[4] von (2), Reduktion der Hydroperoxide (3) mit Triphenylphosphan und Methanolysen erhält man die Ketone (4) (siehe Arbeitsvorschift und Tabelle 1).

Die Bildung der Produkte (3) in einer prototropen En-Reaktion konkurriert mit zwei weiteren En-Reaktionen, die zu (5) (ebenfalls prototrop) und (6) (silatrop) führen. Diese Nebenprodukte werden bei der Reduktion in α -Hydroxyketone umgewandelt, die sich destillativ oder durch Chromatographie an Silicagel leicht abtrennen lassen (siehe Tabelle 1).

Arbeitsvorschift

(R)-6-Methyl-2-cyclohexen-1-on (4a) aus (R)-2-Methylcyclohexanon (1a)^[1]: Aus 3.26 g (29.1 mmol) (R)-2-Methylcyclohexanon, LDA und Trimethylchlorsilan erhält man nach^[3] 3.58 g (19.4 mmol = 66.7%) Silylenether [$K_p = 64$ bis $66^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$, $[\alpha]_D^{20} = +9.2^\circ(1 \text{ dm}, \text{pur})$]. Dieser wurde in 140 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst (10 mg Rose Bengal als Sensibilisator) und in einem gläsernen Dewar-Gefäß bei -78°C mit zwei 450-W-Hanovia-Mitteldrucklampen ca. 2.5 h von außen durch eine 2proz. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ -Lösung als Filter belichtet. Während der Reaktion wurde wasserfreier Sauerstoff durch die Enoether-Lösung geleitet. Nach Ende der Reaktion (dünnenschichtchromatographisch festgestellt) gab man 20 mmol Triphenylphosphan zu und rührte 2 h bei Raumtemperatur, worauf mit 50 ml wasserfreiem Methanol versetzt wurde (Reaktionszeit 14 h bei Raumtemperatur). Nach dem Einengen wurde der Rückstand mit Pentan digeriert, die erhaltene Lösung über MgSO_4 getrocknet, filtriert und vom Lösungsmittel be-

freit. Kurzwegdestillation über Quarzwolle lieferte 6-Methyl-2-cyclohexen-1-on^[5] (1.49 g = 69.7%), $K_p = 58$ bis $62^\circ\text{C}/12 \text{ Torr}$.

Eingegangen am 24. März 1977 [Z 704]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 22554-29-6 / (1b): 22617-19-2 / (1c): 13368-65-5 / (1d): 14073-97-3 /

(1f): 5432-85-9 / (1g): 108-94-1 / (4a): 62392-84-1 / (4b): 62392-85-2 /
 5-Methyl-2-cyclohexenon: 54307-74-3 /
 3-Methyl-2-cyclohexenon: 1193-18-6 / (4d): 6091-50-5 / (4e): 1753-40-8 /
 (4f): 500-02-7 / (4g): 930-68-7 /
 α -Hydroxy-3-methylcyclohexanon: 62392-78-3 /
 α -Hydroxymenthon: 62392-79-4 /
 α -Hydroxy-4-isopropylcyclohexanon: 62392-86-3 /
 α -Hydroxycyclohexanon: 533-60-8 / Trimethylchlorsilan: 75-77-4.

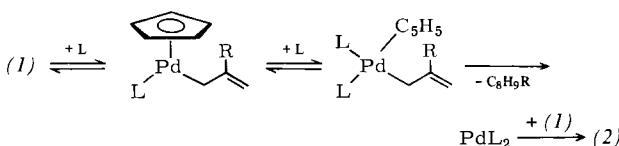
- [1] D. Enders, H. Eichenauer, Angew. Chem. 88, 579 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 549 (1976).
- [2] M. Schlosser, G. Heinz, Chem. Ber. 102, 1944 (1969); H. O. House, L. J. Czuba, M. Gall, H. D. Olmstead, J. Org. Chem. 34, 2324 (1969); G. Stork, P. F. Hudrik, J. Am. Chem. Soc. 90, 4462 (1968); D. Seebach, M. Teschner, Chem. Ber. 109, 1601 (1976).
- [3] Erzeugung des chiralen Lithiumenolats von (+)-S-3-Methyl-2-pentanen: D. Seebach, V. Ehrig, M. Teschner, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 1357.
- [4] Die sensibilisierte Photooxidation von Silylenolethern wurde bisher nur an einem acyclischen Derivat untersucht: M. Rubottom, M. L. Lopez Nieves, Tetrahedron Lett. 1972, 2423.
- [5] (\pm)-Verbindung: G. Stork, W. N. White, J. Am. Chem. Soc. 78, 4604 (1956).
- [6] N. M. Allinger, C. K. Riew, J. Org. Chem. 40, 1316 (1975).
- [7] A. S. Hussey, R. H. Baker, J. Org. Chem. 25, 1434 (1960).
- [8] J. Read, G. J. Robertson, J. Chem. Soc. 1926, 2209.

Eine allgemein anwendbare Synthese sandwichartiger Komplexe mit Pd—Pd- oder Pt—Pt-Bindung^[1]

Von Helmut Werner und Alfred Kühn^[*]

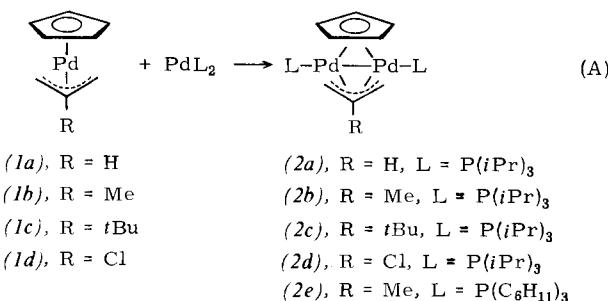
Synthesemethoden für Metallkomplexe mit Metall-Metall-Bindungen sind nach wie vor sehr gesucht. Wir hatten gefunden^[2], daß bei den Reaktionen der η^3 -Allyl- η^5 -cyclopentadienylpalladium-Komplexe (1a–c) mit tertiären Phosphanen oder Phosphiten im Molverhältnis 1:1 Zweikernkomplexe der Zusammensetzung $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-C}_3\text{H}_4\text{R})\text{Pd}_2\text{L}_2$ (2) entstehen. Kristallstrukturanalysen beweisen sowohl den sandwichartigen Aufbau als auch das Vorliegen einer direkten Pd—Pd-Einfachbindung^[2, 3].

Für den Bildungsmechanismus von (2) hatten wir aufgrund von NMR-Untersuchungen folgenden Vorschlag diskutiert^[4]:

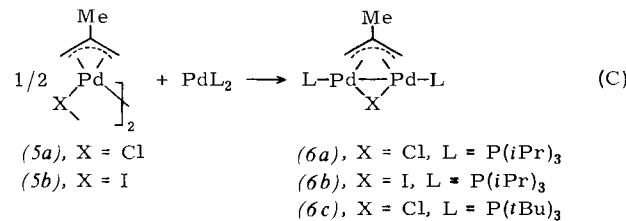
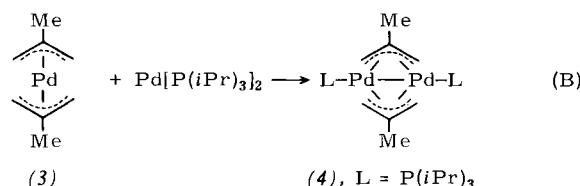


Der entscheidende Schritt sollte ein *nucleophiler Angriff* der mit L=PPh₃, P(OMe)₃ oder P(OPh)₃ sehr kurzlebigen Spezies PdL₂ auf (1) sein, wobei sich nach Umorientierung der Ligandensphäre das charakteristische Strukturelement L—Pd—Pd—L bildet.

Diese Annahme konnten wir jetzt bestätigen [siehe Gl. (A)] und darüberhinaus zeigen [Gl. (B) und (C)], daß auf analogem Wege auch Zweikernkomplexe mit *zwei* η^3 -gebundenen, brückenden Liganden gebildet werden können.



[*] Prof. Dr. H. Werner, Dipl.-Chem. A. Kühn
 Institut für Anorganische Chemie der Universität
 Am Hubland, D-8700 Würzburg



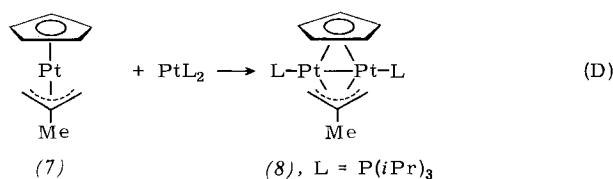
kenbildenden *Allyl-Liganden* sowie mit *einem Allyl-Liganden* und *einem Halogenid-Ion* zugänglich sind. Als Reaktionspartner PdL₂ wurden dabei die Verbindungen mit L=P(iPr)₃^[5], P(tBu)₃ und P(C₆H₁₁)₃^[6] verwendet.

Zu bemerken ist, daß bei der Reaktion von (1d) mit PR₃ oder P(OR)₃ im Molverhältnis 1:1 *nicht* die entsprechenden Zweikernkomplexe (2), sondern die η^1 -Allylverbindungen C₅H₅Pd(C₃H₄Cl)L entstehen, die in einigen Fällen isoliert werden können und beim Erwärmen unter Bildung von C₅H₅Pd(L)Cl Allen eliminieren^[7]. Eine solche C₃H₄-Eliminierung ist wahrscheinlich auch die Ursache dafür, daß als Nebenprodukt der Umsetzung von (1d) und Pd[P(iPr)₃]₂ das von Felkin et al.^[8] aus C₅H₅Pd[P(iPr)₃]Cl mit Mg in THF synthetisierte $(\mu\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu\text{-Cl})\text{Pd}_2[\text{P}(i\text{Pr})_3]_2$ gebildet wird.

Es ist nicht gelungen, eine Verbindung des Typs (2) mit L=P(tBu)₃ darzustellen. Umsetzung von (1b) oder (1c) mit P(tBu)₃ im Molverhältnis 1:1 ergibt mit 50 % Ausbeute Pd[P(tBu)₃]₂^[6], das auch bei höherer Temperatur sich gegenüber (1b) oder (1c) inert verhält.

(4) ist das erste Beispiel eines Allylkomplexes, in dem nicht ein einzelnes Metallatom M, sondern ein M₂-Fragment sandwichartig von zwei symmetrisch π -gebundenen Allylgruppen koordiniert ist. Eine Verbindung des Typs (6), $(\mu\text{-C}_3\text{H}_5)(\mu\text{-I})\text{Pd}_2(\text{PPh}_3)_2$, haben Kobayashi et al.^[9] beschrieben; sie wurde ausgehend von (C₃H₅PdI)₂ und PPh₃ erhalten.

Die konsequente Anwendung unserer Erkenntnisse über den Bildungsmechanismus von (2) hat auch die Synthese eines ersten analogen Zweikernkomplexes mit einer Pt—Pt-Bindung ermöglicht.



Die Geschwindigkeit der Reaktion von (7) mit Pt[P(iPr)₃]₂^[6] ist deutlich geringer als die der Reaktion von (1b) mit Pd[P(iPr)₃]₂ – wahrscheinlich, weil (7) erheblich reaktionsträger als (1b) ist und weil die Palladiumkomplexe PdL₂ einen stärker nucleophilen Charakter haben als ihre Analoga PtL₂.

Arbeitsvorschriften

(2a): 114.4 mg (0.27 mmol) Pd[P(iPr)₃]₂, gelöst in 2.5 ml Toluol, werden unter Rühren zu 56.9 mg (0.27 mmol) (1a) in 2.5 ml Toluol zugetropft. Dabei tritt ein Farbwechsel von Tiefrot nach Orange ein. Nach Abkühlen der Lösung auf –30°C bilden sich orangegelbe Kristalle, die über eine G3-