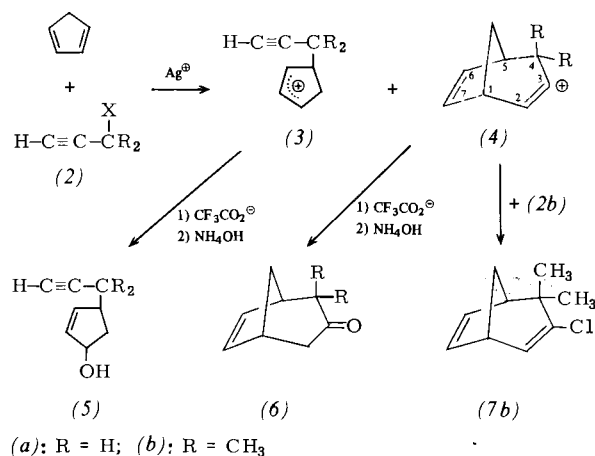
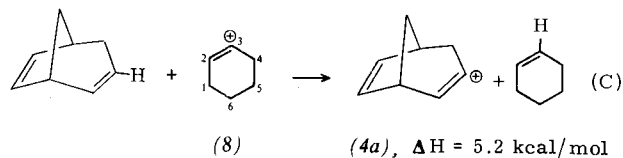


Die Cyclopentenole (5), die als Diastereomergemisch entstehen, ließen sich durch  $\text{CrO}_3$ -Oxidation zu den entsprechenden Cyclopentenonen identifizieren. Die spektroskopischen Daten der Ketone (6) stimmten mit Literaturangaben<sup>[3]</sup> überein. Die Struktur von (7b) wurde durch  $^{13}\text{C}$ -NMR- und Massenspektroskopie gesichert. Das  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung zeigt drei olefinische Protonen [Quartett bei  $\delta=5.82$  und  $6.30$  ( $\text{H}^6$  und  $\text{H}^7$ ;  $J_{6,7}=6$ ,  $J_{5,6}=J_{1,7}=3$  Hz) sowie ein Dublett bei  $\delta=6.03$  ( $\text{H}^2$ ;  $J_{1,2}=7$  Hz)]; beim Entkoppeln der Brückenkopfprotonen  $\text{H}^1$  und  $\text{H}^5$  beobachtet man im vinyllischen Bereich erwartungsgemäß zwei Dubletts und ein Singulett. Ähnliche  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sind von anderen 3-Halogenbicyclo[3.2.1]octa-2,6-dienen bekannt<sup>[4]</sup>.



Die Bildung der Produkte (5) bis (7) läßt sich mit Allenylkationen (1) als Zwischenstufen aus der Reaktion von  $\text{Ag}^{\oplus}$  mit (2) deuten. Cyclopentadien kann (1) am  $\text{sp}^2$ -Kohlenstoffatom angreifen und so zum Alkynylcyclopentenylkation (3) reagieren, das von  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$  abgefangen wird. Hydrolyse des dabei entstehenden Trifluoressigsäureesters liefert schließlich den Alkohol (5). Alternativ erscheint die Bildung von (3) dadurch möglich, daß Cyclopentadien schon das Alkynylhalogenid angreift, bevor die  $\text{CX}$ -Bindung vollständig gelöst ist.

Die bicyclischen Produkte (6) und (7b) leiten sich vom Vinylkation (4) ab, das durch konzertierte oder stufenweise Cycloaddition eines Allenylkations an Cyclopentadien entstehen kann. (4) ergibt mit  $\text{CF}_3\text{CO}_2^-$  einen Vinylester, dessen Hydrolyse zum Keton (6) führt. Andererseits kann (4) mit (2b) unter Bildung von (7b) und Freisetzung eines 1,1-Dimethylallenylkations reagieren. Die entsprechende Reaktion mit (2a) wird nicht beobachtet, wahrscheinlich weil das unsubstituierte Allenylkation zu wenig stabilisiert ist. In Übereinstimmung mit dem vorgeschlagenen Mechanismus wird auch (7b) nicht gebildet, wenn die Konzentration an (2b) durch langsame Zutropfen klein gehalten wird.



Nach MINDO/3-Berechnungen<sup>[5]</sup> ist das Vinylkation (4a) um 5 kcal/mol weniger stabilisiert als das monocyclische Vinylkation (8) (Gl. C) – vermutlich, weil der optimierte  $\text{C}^2\text{C}^3\text{C}^4$ -Winkel ( $146^\circ$ ) in (4a) stärker von der linearen Idealgeometrie abweicht als der entsprechende Winkel ( $153^\circ$ ) in (8)<sup>[6]</sup>. Für beide Vinylkationen (4a) und (8) findet man mit MINDO/3

eine Delokalisierung der positiven Ladung durch den hyperkonjugativen Effekt der  $\text{C}^1\text{C}^2$ - und  $\text{C}^4\text{C}^5$ -Bindungen.

Eingegangen am 25. November 1977 [Z 889]

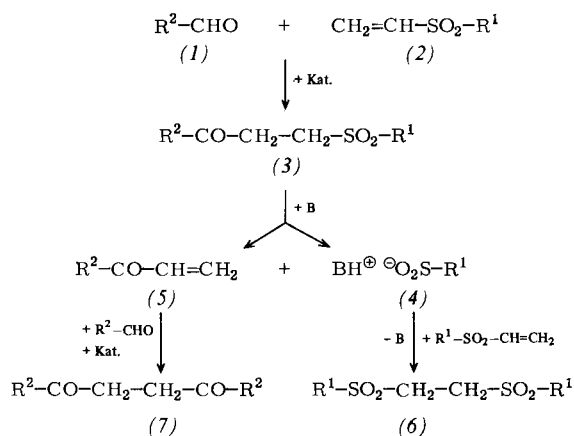
- [1] H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 85, 877 (1973); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 12, 819 (1973).
- [2] Zur Bedeutung des Silber-Gegenions vgl. H. M. R. Hoffmann, G. F. P. Kernaghan, G. Greenwood, *J. Chem. Soc. B* 1971, 2258.
- [3] (6a): N. A. LeBel, R. N. Liesemer, *J. Am. Chem. Soc.* 87, 4301 (1965); A. E. Hill, G. Greenwood, H. M. R. Hoffmann, *ibid.* 95, 1338 (1973). – (6b): N. J. Turro, S. S. Edelson, J. R. Williams, T. R. Darling, W. B. Hammond, *J. Am. Chem. Soc.* 91, 2283 (1969); H. M. R. Hoffmann, K. E. Clemens, R. H. Smithers, *ibid.* 94, 3940 (1972).
- [4] W. R. Moore, W. R. Moser, J. E. La Prade, *J. Org. Chem.* 28, 2200 (1963); C. W. Jefford, J. Mareda, J.-C. E. Gehret, nT. Kabengele, W. D. Graham, U. Burger, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 2585 (1976).
- [5] R. C. Bingham, M. J. S. Dewar, D. H. Lo, *J. Am. Chem. Soc.* 97, 1285 (1975).
- [6] H. Fackler, P. v. R. Schleyer, H. Mayr, unveröffentlicht.

## Neue Methode zur Darstellung symmetrischer $\gamma$ -Diketone<sup>[1]</sup>

Von Hermann Stetter und Hans-Jürgen Bender<sup>[\*]</sup>

Die thiazoliumsalz-katalysierte Addition von aliphatischen, aromatischen und heterocyclischen Aldehyden<sup>[2]</sup> an aktivierte Doppelbindungen läßt sich auch auf  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Sulfone übertragen.

Überraschenderweise wird jedoch hierbei als Produkt nicht das zu erwartende  $\gamma$ -Ketosulfon gefunden, sondern ein 1:1-Gemisch aus  $\gamma$ -Diketon und  $\gamma$ -Disulfon. Wir erklären dies mit der Spaltung des  $\gamma$ -Ketosulfons (3) in Sulfinat (4) und Vinylketon (5). An das Vinylketon addiert sich ein weiteres Molekül Aldehyd (1) zum symmetrischen  $\gamma$ -Diketon (7), das schließlich isoliert werden kann. Das Sulfinat-Ion hingegen bildet mit noch unverbrauchtem Vinylsulfon (2) das ebenfalls isolierbare  $\gamma$ -Disulfon (6).



Diese Reaktion, die bei mehreren Aryl-Vinyl-Sulfonen beobachtet wurde, ist präparativ nutzbar, wenn als Doppelbindungskomponente (2) Divinylsulfon ( $\text{R}^1 = \text{CH}=\text{CH}_2$ ) verwendet wird, da dann die Trennung von  $\gamma$ -Disulfon und  $\gamma$ -Diketon ohne Schwierigkeiten gelingt. Außerdem läßt sich dann das Verhältnis Aldehyd:Vinylsulfon auf 2:1 beschränken.

Bei den in Tabelle 1 angegebenen Beispielen wurde unter folgenden Reaktionsbedingungen gearbeitet:

[\*] Prof. Dr. H. Stetter, Dipl.-Chem. H.-J. Bender  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule  
Professor-Pirlet-Straße 1, D-5100 Aachen

Zu einem Gemisch aus 0.02 mol Thiazoliumsals<sup>[2]</sup> und 0.04 mol Natriumacetat in 200 ml Ethanol werden im Falle aliphatischer Aldehyde 0.2 mol Aldehyd und 0.1 mol Divinylsulfon in die heiße Lösung unter Rühren gemeinsam zuge- tropft, während aromatische sowie heterocyclische Aldehyde sofort vollständig der Reaktionslösung zugegeben werden können, so daß nur noch die Doppelbindungskomponente zuge- tropft werden muß. Durch 12 h Nachrühren unter Rückfluß, Eingießen der Reaktionslösung in Wasser und Extraktion mit Chloroform erhält man das entsprechende  $\gamma$ -Diketon, das durch Destillation oder Kristallisation gereinigt wird.

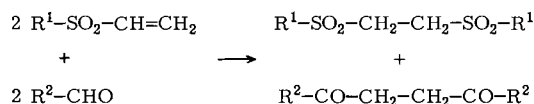


Tabelle 1. Beispiele für die Addition von aromatischen, heterocyclischen und aliphatischen Aldehyden an Divinylsulfon ( $\text{R}^1 = \text{CH}_2=\text{CH}-$ ).

$\text{R}^2$	Ausb. [a]	Kp [°C/Torr] Fp [°C]	Lit. (Kp, Fp)
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	43	110/7	[3]: 53.5/0.1
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	56	75/0.3	[4]: 53
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	53	98/0.3	[5]: 100/0.4
$n\text{-C}_6\text{H}_{13}$	63	68	[6]: 68.5
$n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	61	76	
2-Furyl	75	131	[7]: 131
2-Thienyl	48	130–131	[8]: 131–132
Phenyl	46	143–144	[9]: 144

[a] Da keine Zwischenprodukte isoliert wurden, sind die Ausbeuten auf die Menge des Diketons (7) bezogen, also über alle drei zuvor formulierten Reaktionsstufen berechnet.

Eingegangen am 25. November 1977 [Z 890]

- [1] Addition von Aldehyden an aktivierte Doppelbindungen, 18. Mitteilung. – 17. Mitteilung: H. Stetter, J. Nienhaus, Chem. Ber., im Druck.  
 [2] H. Stetter, Angew. Chem. 88, 695 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 639 (1976).  
 [3] W. B. Sudweeks, J. Org. Chem. 40, 1131 (1975).  
 [4] S. Yashihiko, I. Hashimoto, M. Ryang, J. Org. Chem. 33, 2159 (1968).  
 [5] G. Hooz, D. M. Gunn, Chem. Commun. 1969, 139.  
 [6] M. Larcheveque, G. Valette, T. Cuvigny, Synthesis 1975, 256.  
 [7] E. Niwa, Chem. Ber. 102, 1443 (1969).  
 [8] D. C. Owsley, M. J. Nelke, J. J. Bloomfield, J. Org. Chem. 38, 901 (1973).  
 [9] M. Scheidt, L. Knorr, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 27, 1168 (1894).

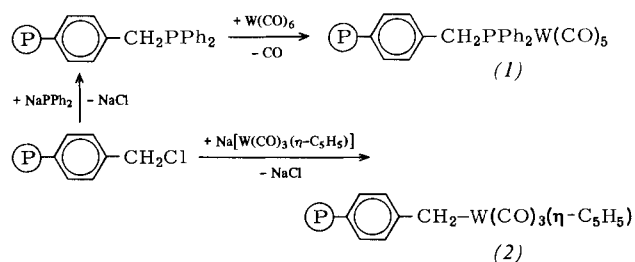
## Olefin-Metathese mit polymer-gebundenen Wolframkomplexen<sup>[1]</sup>

Von Siegfried Warwel und Peter Buschmeyer<sup>[\*]</sup>

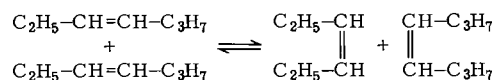
Einfache Abtrennung homogener Übergangsmetall-Katalysatoren vom Substrat sowie Katalysator-Recyclingverfahren sind für technische Anwendungen von entscheidender Bedeutung. Zur Lösung solcher Probleme bietet sich die sogenannte Heterogenisierung von Übergangsmetallkomplexen, d. h. ihre Verknüpfung mit unlöslichen anorganischen oder organischen Trägern, an.

Wir haben erstmals polymer-gebundene Carbonylwolfram-Komplexe zur Metathese offenkettiger Monoolefine verwendet. Die nach Pittman et al.<sup>[2]</sup>, ausgehend von einem kommerziellen Merrifield-Harz<sup>[3]</sup>, hergestellten Wolfram-Polymer-Komplexe (1) und (2)

[\*] Priv.-Doz. Dr. S. Warwel, Dipl.-Chem. P. Buschmeyer  
 Institut für Technische Chemie und Petrochemie der Technischen Hochschule  
 Alte Maastrichter Straße 2, D-5100 Aachen



metathetisierten nach Aktivierung mit  $i\text{BuAlCl}_2/\text{O}_2$  *trans*-3-Hepten bei Raumtemperatur selektiv bis zum Gleichgewicht



Anschließend wurde (1) oder (2) vom Kokatalysator und den Olefinen durch Filtration getrennt. Nach Waschen mit Methanol und Trocknung bei 25°C im Vakuum waren die Komplexkatalysatoren erneut benutzbar.

Der koordinativ an die polymere Matrix gebundene Wolframkomplex (1) erwies sich dabei als Depot-Katalysator: Der polymere Phosphan-Ligand dient als Speicher für eine koordinativ ungesättigte Wolfram-Spezies, die durch die Alkylaluminiumverbindung abgelöst wird und dann einen homogenen Katalysator für die Metathesereaktion bildet. (1) konnte deshalb nur wenige Male wiederverwendet werden (Abb. 1).

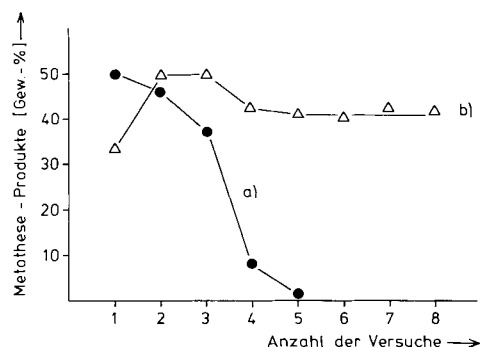


Abb. 1. Metathese von *trans*-3-Hepten mit polymer-gebundenen Wolfram-Komplexkatalysatoren – Abhängigkeit des Umsatzes von der Anzahl der Katalysator-Recyclingdurchgänge bei Verwendung von a) (1)/ $i\text{BuAlCl}_2/\text{O}_2$  und b) (2)/ $i\text{BuAlCl}_2/\text{O}_2$  im Verhältnis  $\text{W}:\text{Al}:\text{O}_2:\text{Olefin} = 1:4:2:700$  (22–24°C; 60 min pro Metathese-Reaktion).

Der kovalent an das Polymer gebundene Wolframkomplex (2) vereinigt hingegen die Vorteile homogener und heterogener Metathese-Katalysatoren: Aktivität und Selektivität unter milden Bedingungen einerseits sowie leichte Abtrennbarkeit von der Reaktionslösung, Regenerierungsfähigkeit und insbesondere mehrfache Wiederverwendbarkeit andererseits. Bei mehrfachem Recycling entspricht das Aktivitätsprofil von (2) dem echter heterogener Kontakte; nach einer geringen Anfangswirksamkeit (Versuch 1) wurde ein Maximum der Katalysatoraktivität beobachtet (Versuche 2 und 3), die sich dann auf einen konstanten Wert einpendelte (Versuche 4 bis 8).

Die Anwendungsbreite der Katalysatoren wurde an anderen offenkettigen Olefinen mit innenständiger Doppelbindung (*cis*- und *trans*-2-Hexen, *n*-Octen-Isomergemisch) untersucht und bestätigt; auch die Cometathese dieser Olefine mit Vinylcyclohexen konnte erfolgreich durchgeführt werden. Durch die Entwicklung weiterer Komplexkatalysatoren mit Polymerliganden könnten sich neue Möglichkeiten zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus der Olefin-Metathese eröffnen.