

mit je 20 ml Wasser, trocknet über Magnesiumsulfat und arbeitet wie üblich auf (vgl. Tabelle 1). – Bei (4) wurden 0.84 g (3 mmol) in 15 ml THF bei -78°C mit 3 mmol BuLi metallisiert, zur Cyclisierung (6) \rightarrow (7) wurde auf Raumtemperatur erwärmt, dann bei -70°C 3 mmol (9) zugesetzt. Nach 3 h bei Raumtemperatur neutralisierte man mit Eisessig, entfernte das Lösungsmittel und arbeitete wie üblich auf. – Methode B: Zur Lösung von 1.9 g (10 mmol) (5) in 25 ml THF tropft man bei -78°C 20 mmol Butyllithium (13 ml einer 1.5 M Lösung in Hexan). Man rührt 10 min, gibt die Lösung von 10 mmol $\text{R}^1\text{—Hal}$ in 10 ml THF hinzu und läßt auf $+10^{\circ}\text{C}$ erwärmen. Anschließend Zugabe von 10 mmol (9) in 10 ml THF, ca. 2 h Rühren, Aufarbeitung wie bei Methode A.

Aminosäuren (11) und (12): 2 g (10) werden mit 20 ml Ethanol, 10 ml Wasser und 2 g KOH (evtl. Glykol oder Triglykol statt Ethanol) bis zur vollständigen Hydrolyse unter Rückfluß gekocht (bis zu 20 h). Man setzt Wasser zu, evtl. nach Entfernen des Ethanols, extrahiert 2mal mit CH_2Cl_2 [Abtrennung von (2)]. Die weitere Aufarbeitung richtete sich nach den Eigenschaften von (11). Beim Ansäuern der wäßrigen Phase mit 6 N HCl fällt oft (11) aus. In anderen Fällen neutralisiert man die wäßrige Phase und engt im Vakuum ein. Für die Acylierung kann man das Rohprodukt (verunreinigt mit KCl) verwenden: 1 g (11) wird in 10 ml Dimethylformamid mit 2 Äquivalenten Essigsäureanhydrid 1 h auf 90°C erhitzt. Man engt bei 10^{-2} Torr ein und isoliert (12) durch Umkristallisation aus Ethanol oder Ethanol/Wasser.

Eingegangen am 9. Juni 1976,
ergänzt am 12. Oktober 1977 [Z 871]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] Asymmetrische Synthesen über heterocyclische Zwischenstufen, 1. Mitteilung.
- [2] Zu bekannten Methoden, die jedoch nicht alle diese Kriterien erfüllen, vgl. H. B. Kagan, T. P. Dang, J. Am. Chem. Soc. 94, 6429 (1972); W. S. Knowles, M. J. Sabacky, B. D. Vineyard, D. J. Weinkauff, ibid. 97, 2567 (1975); E. J. Corey, R. J. McCaully, H. S. Sachdev, ibid. 92, 2476 (1970); B. W. Bycroft, G. L. Lee, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 988; S. Yamada, T. Oguri, T. Shioiri, ibid. 1976, 136; U. Schmidt, E. Öhler, Angew. Chem. 88, 54 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 42 (1976).
- [3] Zu einer Strecker-Synthese von α -Methyl- α -amino-säuren, die infolge einer asymmetrischen Umlagerung zweiter Art mit hoher optischer Ausbeute verläuft, bei der aber das chirale Hilfsagens zerstört wird, vgl. K. Weinges, G. Graab, D. Nagel, B. Stemmler, Chem. Ber. 104, 3594 (1971); K. Weinges, K. Gries, B. Stemmler, W. Schrank, ibid. 110, 2098 (1977).
- [4] W. Böll, H.-J. May, BASF AG, persönliche Mitteilung.
- [5] H.-H. Hausberg, Dissertation, Universität Göttingen 1976.
- [6] W. Böll, BASF AG, persönliche Mitteilung.
- [7] Nach einer Röntgen-Strukturanalyse ist in (10a) das H-Atom der 1-Phenylethylgruppe in der Ebene des Heterocyclus zum O-Atom gerichtet; außerdem befindet sich die an C-4 eingetretene Benzylgruppe auf der gleichen Seite wie die Methylgruppe des Phenylethylrests: W. Saenger, Max-Planck-Institut für Experimentelle Medizin, Göttingen, persönliche Mitteilung.
- [8] Führt man bei (7b) \rightleftharpoons (8) an C-2 eine Methylgruppe ein, so geht das Ausmaß der Induktion deutlich zurück [6].

Bis(tetraphenylcyclobutadien)nickel

Von Heinz Hoberg, Reinhild Krause-Göing und Richard Mynott^[*]

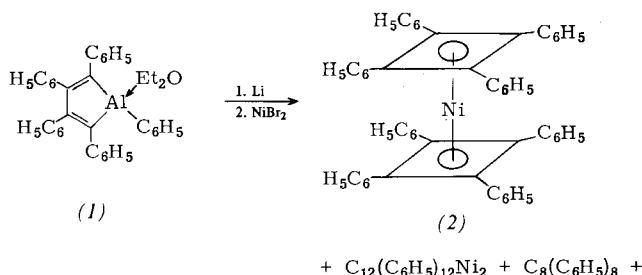
Bereits 1956 wurde auf die Möglichkeit hingewiesen, Cyclobutadien durch Koordination an ein Übergangsmetall zu

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Hoberg, Dipl.-Chem. R. Krause-Göing, Dr. R. Mynott [**]
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Postfach 011325, D-4330 Mülheim/Ruhr 1

[**] ^{13}C -NMR-Analyse.

stabilisieren^[1]. Criegee et al. konnten bald darauf den ersten Monocyclobutadien-Komplex herstellen^[2], hingegen sind Bis-(cyclobutadien)-Komplexe vom Sandwichtyp bisher nicht isoliert worden^[3].

Wir können jetzt anhand spektroskopischer Daten sowie des chemischen Verhaltens zeigen, daß die durch Umsetzung von (Pentaphenyl)aluminacyclopentadien (1) mit Li-Metall und NiBr_2 in ca. 5% Ausbeute erhaltene Verbindung der Zusammensetzung $\text{C}_8(\text{C}_6\text{H}_5)_8\text{Ni}$ ^[4] das Octaphenylderivat von Bis(cyclobutadien)nickel (2) ist.



(2) kristallisiert in kleinen blauen Nadeln^[5], $\text{Fp} = 404^{\circ}\text{C}$ (Zers.). – Im Massenspektrum findet man neben dem Molekülion bei $m/e = 770$ charakteristische Fragmente bei $m/e = 414$ [$\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Ni}$], 236 [$\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ni}$] und 178 [$\text{C}_2(\text{C}_6\text{H}_5)_2$]. Das vaporimetrisch in Benzol bestimmte Molekulargewicht von 765 bestätigt den monomeren Aufbau des Komplexes.

Im IR- sowie im ^1H -NMR-Spektrum sind nur Phenylgruppen nachzuweisen. Im UV-Spektrum (Toluol) werden außerhalb des Phenylabsorptionsbereichs (oberhalb 280 nm) drei Banden bei 295 ($\lg \epsilon = 4.8$), 370 (4.4) und 450 (4.7) nm beobachtet. Besondere Bedeutung für die Strukturzuordnung von (2) hat die Bande bei 295 nm, da für Cyclobutadienübergangsmetallkomplexe ein Absorptionsmaximum nahe 300 nm charakteristisch ist^[6]; das Maximum bei 450 nm entspricht einem $d \rightarrow d$ -Übergang im Ni-Komplex.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum (Tabelle 1) enthält nur fünf Signale, was auf eine hohe Symmetrie der Verbindung hindeutet und so ein (Tetraphenyl)nickelacyclopentadiensystem^[7] ausschließt.

Tabelle 1. ^{13}C -NMR-Spektrum (25.2 MHz, Varian-XL-100A-15) des Komplexes (2) in $[\text{D}_8]$ -Tetrahydrofuran bei 34°C , Bezugssignal $\beta\text{-CD}_2$ ($\delta_{\text{TMS}} = 25.3$).

	Signal	δ	Intensität
	1	133.8	klein
	2, 3	128.9	2
		128.4	2
	4	127.0	1
	5	114.5	klein

Die Signale bei $\delta = 128.9$, 128.4 und 127.0 im Verhältnis 2:2:1, erscheinen im Bereich protonierter Phenyl-C-Atome. Mit kleinerem Kippwinkel ($\alpha = 18^{\circ}$, Pulsfolge = 1.0 s) beobachtet man Resonanzen bei $\delta = 133.8$ und 114.5, die „quartären“ Phenyl- bzw. Cyclobutadien-C-Atomen zuzuordnen sind (vgl. Tabelle 2).

Tabelle 2. Chemische Verschiebung der Vierung-C-Atome in Cyclobutadien-Nickel-Komplexen.

Verbindung	Lösungsmittel	δ
$[\text{C}_4(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{NiBr}_2]_2$ [a]	CDCl_3	100.1
$[\text{C}_4(\text{CH}_3)_4\text{NiCl}_2]_2$ [b]	CDCl_3	108.0
(2)	$[\text{D}_8]$ -THF	114.5

[a] H. H. Freedman, J. Am. Chem. Soc. 83, 2194 (1961). [b] Siehe [2a].

Der vollständigen Einhüllung des zentralen Ni-Atoms in (2) durch die beiden Tetraphenylcyclobutadien-Liganden entspricht die geringe chemische Reaktivität. So lassen sich die Liganden selbst bei 110°C und 1 atm mit CO nicht verdrängen. (2) wird von kochendem Wasser in 24 h nicht angegriffen und ist an der Luft längere Zeit stabil. In konz. HNO₃ wird (2) bei 20°C langsam oxidiert, wobei hauptsächlich 1,2,3,4-Tetraphenyl-2-buten-1,4-dion^[8] entsteht. Massenspektrometrisch ist ein weiteres Reaktionsprodukt mit Molekülion bei m/e = 372 [C₄(C₆H₅)₄O] nachweisbar.

Das Cyclobutadiensystem in (2) läßt sich nur schwer reduzieren oder hydrieren. Keine Veränderung bewirken: LiAlH₄ in Diethylether (35°C, 48 h), Et₂AlH in Toluol (110°C, 48 h), H₂/Raney-Nickel in Hexan oder H₂/PtO₂ in Ethanol (20°C, 72 h). Metallisches Kalium greift jedoch (2) in flüssigem Ammoniak an; Hydrolyse ergibt vorwiegend 1,2,3,4-Tetraphenylbutan und wenig 1,2,3,4-Tetraphenylbuten.

Eingegangen am 14. November 1977 [Z 883]

- [1] H. C. Longuet-Higgins, L. E. Orgel, J. Chem. Soc. 1956, 1969.
 [2] a) R. Criegee, G. Schröder, Justus Liebigs Ann. Chem. 623, 1 (1959);
 b) vgl. auch A. Efraty, Chem. Rev. 77, 691 (1977).
 [3] Bis(tetraphenylcyclobutadien)nickel wurde als „instabile“ Zwischenstufe diskutiert: M. Tsutsui, H. Zeiss, J. Am. Chem. Soc. 82, 6255 (1960).
 [4] H. Hoberg, R. Krause-Göing, C. Krüger, J. C. Sekutowski, Angew. Chem. 89, 179 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 183 (1977); R. Krause-Göing, Dissertation, Universität Bochum 1977.
 [5] Die Kristallqualität genügt trotz zahlreicher Kristallisationsversuche noch nicht für eine dreidimensionale Röntgen-Strukturanalyse.
 [6] H. P. Fritz, Z. Naturforsch. B 16, 415 (1961).
 [7] J. J. Eisch, J. E. Galle, J. Organomet. Chem. 96, C23 (1975).
 [8] L. M. Vallarino, G. Santarella, Gazz. Chim. Ital. 94, 252 (1964).

Durch Co₂(CO)₈/Ph₃P katalysierte Reaktion von Aldehyden mit Hydrosilan und Kohlenmonoxid^[1]

Von Yoshio Seki, Shinji Murai und Noboru Sonoda^[*]

Olefine^[2] und cyclische Ether^[3] reagieren mit Hydrosilanen und Kohlenmonoxid in Gegenwart von Co₂(CO)₈ zu Enol-silylethern bzw. silyl-geschützten Hydroxyaldehyden. Ausgehend von Aldehyden führt die neue katalysierte Reaktion mit HSiR₃ und CO zu 1,2-Bis(siloxy)olefinen (1).

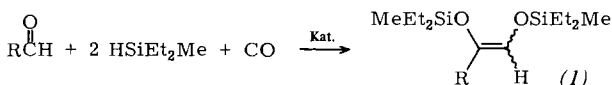


Tabelle 1. Physikalische Eigenschaften einiger silyl-geschützter 1,2-Endiole (1).

	R	Kp [°C/Torr]	IR [a] ν(C=C) [cm ⁻¹]	¹ H-NMR [b] δ(HC=C, s)
(1a)	n-Hexyl	120–123/0.5	1685	5.44, 5.90
(1b)	n-Propyl	130–150/25	1685	5.44, 5.92
(1c)	Cyclohexyl	140–150/0.8	1685	5.48, 5.78
(1d)	Et ₂ MeSiO(CH ₂) ₄	155–165/0.4	1685	5.44, 5.92

[a] Ohne Lösungsmittel.

[b] In CCl₄. Das Signal bei höherem Feld entspricht jeweils dem (Z)-, das bei tieferem Feld dem (E)-Isomer.

Umsetzung von n-Heptanal mit Diethyl(methyl)silan im Überschuß (1:3) und Kohlenmonoxid in Gegenwart von

[*] Y. Seki, Prof. Dr. S. Murai [⁺], Prof. Dr. N. Sonoda
 Department of Petroleum Chemistry, Faculty of Engineering, Osaka
 University
 Suita, Osaka 565 (Japan)

[⁺] Korrespondenzautor.

Co₂(CO)₈ und Triphenylphosphan ergibt ein Gemisch von (E)- und (Z)-1,2-Bis[diethyl(methyl)siloxy]-1-octen (1a) in 66 % Ausbeute (vgl. Tabelle 1). Durch die Verwendung des Phosphans Ph₃P als Cokatalysator wird eine unerwünschte Hydrosilylierung des Aldehyds unterdrückt. In analoger Weise sind aus n-Butanal bzw. Cyclohexancarbaldehyd die Produkte (1b) mit 67 % bzw. (1c) mit 37 % Ausbeute erhältlich; im zuletzt genannten Fall überwiegt die Konkurrenzreaktion zu Diethyl(methyl)siloxymethylencyclohexan (61 %) unter dehydrierender Silylierung. Es ist interessant, daß eine ähnliche Reaktion (ohne Ph₃P, 5:1-Überschuß an HSiEt₂Me) von Tetrahydrofuran in 89 % Ausbeute zu einem Produkt gleichen Typs (1d) führt – wahrscheinlich über die Zwischenstufe 5-Diethyl(methyl)siloxy-n-pentanal, das unter anderen Reaktionsbedingungen (ohne Ph₃P, 5:1-Überschuß an Tetrahydrofuran) als Produkt isoliert wurde^[3].

Hydroformylierung (Oxo-Synthese) erzeugt aus Aldehyden bekanntlich Formiate^[4] (O—C-Verknüpfung). Im Gegensatz dazu bilden sich bei Verwendung eines Hydrosilans statt Wasserstoff keine Ester, sondern die Bissiloxyalkene (1) (C=C-Verknüpfung).

Arbeitsvorschrift

Synthese von (1a): Eine Lösung von 1.14 g (10 mmol) n-Heptanal, 4.4 ml (30 mmol) Diethyl(methyl)silan, 0.068 g (0.2 mmol) Co₂(CO)₈ und 0.052 g (0.2 mmol) Triphenylphosphan in 20 ml Benzol läßt man in einem 100 ml-Autoklaven aus rostfreiem Stahl nach Spülung mit N₂ (50 kp/cm²) und CO (50 kp/cm²) unter Rühren 20 h bei 140°C mit 50 kp/cm² Kohlenmonoxid reagieren. Nach Abkühlen und Dekompression läßt sich im Produkt durch GLC-Analyse [5 % Silicon OV-1 auf Uniport KS, 3 m, 170°C, interner Standard n-Hexadecan] (1a) nachweisen (Ausbeute 66 %); daneben findet man mit längeren Retentionszeiten wenigstens zwei weitere, nicht identifizierte Verbindungen (insgesamt ca. 14 %). Das Verhältnis der E/Z-Isomere von (1a) kann nach fraktionierender Destillation (Kp = 120–123°C/0.5 Torr) wiederum durch präparative Gaschromatographie (190°C) bestimmt werden.

Eingegangen am 7. November 1977 [Z 880]

CAS-Registry-Nummern:

Co₂(CO)₈: 10210-68-1/Diethyl(methyl)silan: 760-32-7/Kohlenmonoxid: 630-08-0.

[1] 5. Mitteilung über Übergangsmetall-Reaktionen von Silanen. – 4. Mitteilung: [2c].

[2] a) Y. Seki, A. Hidaka, S. Murai, N. Sonoda, Angew. Chem. 89, 196 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 174 (1977); b) Y. Seki, A. Hidaka,

S. Makino, S. Murai, N. Sonoda, J. Organomet. Chem. 140, 361 (1977);

c) Y. Seki, S. Murai, A. Hidaka, N. Sonoda, Angew. Chem. 89, 919 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 881 (1977).

[3] Y. Seki, S. Murai, I. Yamamoto, N. Sonoda, Angew. Chem. 89, 818 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 789 (1977).

[4] R. F. Heck: Organotransition Metal Chemistry, A Mechanistic Approach. Academic Press, New York 1974, S. 218; F. Piacenti, M. Bianchi in I. Wender, P. Pino: Organic Syntheses via Metal Carbonyls, Vol. 2. Wiley, New York 1977, S. 12, 37.