

führt direkt zu den Ketolen (4) (Methode A); alternativ werden durch sensibilisierte Photooxidation^[7] in Tetrahydrofuran und reduktive Hydrolyse die silylierten Ketole (5) zugänglich, die sich leicht zu (4) spalten lassen (Methode B). Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt^[8].

Die absolute Konfiguration der optisch aktiven Ketole (4) kennen wir noch nicht, die Enantiomerenreinheit wurde NMR-spektroskopisch bestimmt. Die neuen asymmetrischen C—C-Verknüpfungen finden regiospezifisch am weniger substituierten α -Kohlenstoffatom der Ketone (1) statt (Chiralitätszentrum an β -C).

Tabelle 1. Durch enantioselektive Carbonyladdition dargestellte chirale β -Ketole (4). Für die oxidative Spaltung der Hydrazone (3) wurde H_2O_2 (A) oder $^1\text{O}_2$ benutzt (B).

	R^1	R^2	R^3	$\text{Kp } [^\circ\text{C/Torr}] \text{ [a]}$ $\text{Fp } [^\circ\text{C}]$	$[\alpha]_D^{20}$ (c, CHCl_3) [b]	Ausbeute [%]			
						enant. [c]	chem. [d]		
						A	B	A	B [e]
(4a)	Me	H	nBu	110/0.3	−15.8° (0.6)	27	36	77	48
(4b)	Me	H	iPr	50/0.15	−18.5° (1.0)	40		72	
				(83–84/12) [f]					
(4c)	Me	Me	iPr	80/0.4	+ 1.95° (0.85)	47		58	
				(35/0.1) [g]					
(4d)	Et	Me	tBu	70/0.9	− 2.35° (0.8)	39		57	
				(71/2) [h]					
(4e)	iPr	H	tBu	105/0.2	+ 28.0° (4.45)	31	17	42 [i]	51
(4f)	tBu	H	Cyclohexyl	63–64 (B)	−14.9° (1.85) [j]	<10	62	60	32
				48 (A)					

[a] Ölbadtemperatur bei Kurzwegdestillation. [b] Jeweils höchster Drehwert der nach A erhaltenen, durch präparative Gaschromatographie gereinigten Ketole (4). [c] NMR-spektroskopisch mit dem Verschiebungsreagens Tris[3-(heptafluor-1-hydroxybutyliden)-D-campherato]europium(III) (Fa. Aldrich) bestimmt. [d] Ausbeute der destillierten, gaschromatographisch >90% reinen Ketole (4), bezogen auf Keton (1). [e] Ausbeute an silyliertem Ketol (5). [f] R. Heilmann, G. de Gaudemaris, P. Arnaud, G. Scheuerbrandt, Bull. Soc. Chim. Fr. 1957, 112. [g] J. Michel, P. Canonne, Can. J. Chem. 49, 4084 (1971). [h] V. I. Esafou, A. A. Vshivkov, L. V. Markova, L. I. Svalova, Zh. Org. Khim. 1973, 235; Chem. Abstr. 79, 18297t (1973). [i] 20% des Kondensationsprodukts, 2,6,6-Trimethyl-4-hepten-3-on, wurden ebenfalls isoliert. [j] Drehwert des Rohprodukts (B): $[\alpha]_D^{20} = -15.7^\circ$ (7.95, CHCl_3); diese Werte sind vermutlich durch Spuren einer stark (+)-drehenden Verunreinigung erniedrigt; durch mehrmaliges Umkristallisieren erhielten wir praktisch enantiomerenreines (4f), $\text{Fp} = 63^\circ\text{C}$, $[\alpha]_D^{20} = -47.5^\circ$ (0.8, CHCl_3).

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Die neuen Hydrazone (2) werden auf schon früher beschriebene Weise^[6] hergestellt. Zur Lösung von 10 mmol (2) in 25 ml Tetrahydrofuran tropft man unter Argon-Schutz und Rühren bei -78°C 6.2 ml einer 1.6 M Lösung von *n*-Butyllithium in *n*-Hexan. Man erwärmt in 1 h auf 0°C , kühlt auf -95°C ab, gibt tropfenweise 10 mmol Aldehyd oder Keton hinzu und läßt in 12 h auf -20°C erwärmen. Dann werden 10.5 mmol Chlor(trimethyl)silan bei -60°C zugegeben, das Gemisch wird bei Raumtemperatur noch 1 h gerührt. Aufarbeitung mit CH_2Cl_2 , Trocknen über Natriumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels liefert (3) als viskoses Öl.

Spaltungsmethode A: (3) wird in 20 ml Methanol gelöst und mit 10 ml Pufferlösung (pH = 7) und 10 ml 30proz. Wasserstoffperoxid 2–24 h bei 20 – 80°C gerührt (DC-Kontrolle). Aufarbeitung mit Ether, Trocknen über Magnesiumsulfat und Entfernen des Lösungsmittels liefert die Ketone (4), die durch Destillation gereinigt werden.

Spaltungsmethode B: (3) wird in Tetrahydrofuran bei -78°C wie bereits früher beschrieben^[7] durch sensibilisierte Photooxidation (Belichtungszeit 4.5–10.5 h), gefolgt von Reduktion mit Dimethylsulfid und Hydrolyse gespalten. Aufarbeitung mit CH_2Cl_2 , Trocknen über Natriumsulfat, Entfernen des Lösungsmittels und Destillation ergibt die Ketole (5). Solvolyse in 5 ml Methanol/kat. HCl (5–10 min, 20°C), Neutralisation mit Natriumhydrogencarbonat und die übliche Aufarbeitung mit CH_2Cl_2 liefert die Ketole (4), die durch Destillation oder Umkristallisation gereinigt werden.

Eingegangen am 21. November 1977 [Z 904]
Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

- [1] Übersicht: H. Stetter in Houben/Weyl/Müller: Methoden der organischen Chemie, Bd. VII/2b. Thieme, Stuttgart 1976, S. 1449.
- [2] G. Wittig, Fortschr. Chem. Forsch. 67, 1 (1976).
- [3] E. J. Corey, D. Enders, Chem. Ber., im Druck, und dort zit. Lit.; T. Inoue, T. Uchamaru, T. Mukaiyama, Chem. Lett. 1977, 153; R. Noyori, K. Yokoyama, J. Sakata, I. Kuwajima, E. Nakamura, M. Shimizu, J. Am. Chem. Soc. 99, 1265 (1977).
- [4] W. A. Kleschick, C. T. Buse, C. H. Heathcock, J. Am. Chem. Soc. 99, 247 (1977), zit. Lit.
- [5] Intramolekulare asymmetrische Aldol-Reaktionen: A. Fischli, Chimia 30, 4 (1976); N. Cohen, Acc. Chem. Res. 9, 412 (1976); aldolartige asymmetrische Reaktionen: J. D. Morrison, H. S. Mosher: Asymmetric Organic Reactions. Prentice-Hall, Englewood Cliffs 1971; C. Mioskowski, G. Solla-

dié, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 162; I. Ojima, K. Yoshida, S. Inaba, Chem. Lett. 1977, 429.

- [6] D. Enders, H. Eichenauer, Angew. Chem. 88, 579 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 549 (1976); Tetrahedron Lett. 1977, 191.
- [7] Zur Spaltung von Dimethylhydrazonen mit Singulett-Sauerstoff vgl. E. Friedrich, W. Lutz, H. Eichenauer, D. Enders, Synthesis 1977, 893.
- [8] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. IR-, NMR- und Massenspektren sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang.

Einfache Synthese von funktionell substituierten Cyclopentenonen und Butenoliden aus funktionellen Vinylcarbanionen^[1]

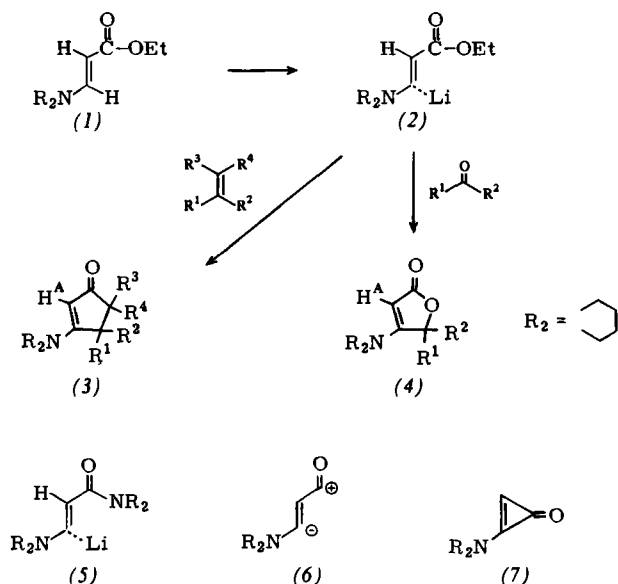
Von Richard R. Schmidt und Jörg Talbiersky[*]

Funktionelle Cyclopentenone und Butenolide sind als Bausteine für Naturstoffsynthesen von großer Bedeutung. Zu ihrer Herstellung wurden bereits zahlreiche Methoden entwickelt^[2].

Ein neuer, besonders einfacher Weg geht vom β -(1-Pyrrolidinyl)acrylsäure-ethylester (1)^[3] aus, welcher mit *tert*-Butyllithium unterhalb -100°C kinetisch kontrolliert nahezu quantitativ in das β -Alkoxy-carbonylvinyl-Lithium-Derivat (2) umgewandelt werden kann. Überraschend zeigt (1) unter diesen Bedingungen kaum Michael-Addition und keine Reaktion an

[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt
Fachbereich Chemie der Universität
Postfach 7733, D-7750 Konstanz
Dipl.-Chem. J. Talbiersky
Institut für Organische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-7000 Stuttgart 80

der Estergruppe. Auf diese Weise wird ein funktionell substituiertes C₃-Synthon zugänglich, das gute nucleophile und elektrophile Eigenschaften hat. Besonders mit polaren Mehrfachbindungssystemen sollten daher leicht Ringschlußreaktionen möglich sein, die mit dem früher von uns beschriebenen Vinylithium-Derivat (5) nicht oder nur schwer gelingen^[4]. Dies wird durch die hier vorgestellten Umsetzungen bestätigt.



Die Umsetzung von (2) mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen führt zu den funktionell substituierten 2-Cyclopenten-1-onen (3) [vgl. Tabelle 1]. Insbesondere ist darauf hinzuweisen, daß mit diesem Reagens auch Michael-Additionen an die CC-Doppelbindung von β -Aminoacrolein-Derivaten [Produkte (3c) und (3d)] erreicht werden können. Ebenso überraschend ist die Anwendungsbreite der Umsetzung von (2) mit Carbonylverbindungen als Heteromere Mehrfachbindungssystem. Nicht nur mit Aldehyden, sondern auch mit normalen Estern werden Cyclisierungen zu den funktionell substituierten 2-Buten-4-oliden (4) beobachtet [Tabelle 1]. Somit erweist sich das β -Ethoxycarbonylvinylithium-Derivat (2) als ein bequem zugängliches Äquivalent des Cyclopropenons (7), von dem bekannt ist, daß es unter Einschiebung von Mehrfachbindungssystemen – formal über das Zwitterion (6) – [3+2]-Cycloaddukte liefert^[5].

Tabelle 1. Produkte des Typs (3) oder (4) [a].

Verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	Ausb. [b] [%]	Fp [°C] Kp [°C/Torr]	¹ H-NMR (δ -Werte, CDCl ₃ , TMS int.)			
							H ^A	H ^B		H ^C
(3a)	Ph	H ^B	H ^C	COtBu	67	156	5.10 (s)	4.17 (d)	oder	3.95 (d) [d]
(3b)	COPh	H ^B	H ^C	COPh	25	191	4.97 (s)	5.52 (d)	oder	4.52 (d) [d]
(3c)	N(CH ₂) ₅	H ^B	H ^C	COPh	49	105	4.92 (s)	4.72 (d)	oder	4.60 (d) [d]
(3d)	N(CH ₂) ₄	H ^B	H ^C	COOEt	41	87	4.88 (s)	4.48 (d)		— [d, e]
(3e)	Ph	H ^B	Ph	CN	32	219	4.83 (s)	5.43 (s)		—
(4a)	OCH ₂ CH ₃ ^B	H ^C	—	—	52	74	4.68 (s)	1.28 (t)		5.80 (s)
(4b)	OCH ₃ ^B	COOCH ₃ ^C	—	—	58	121	4.68 (s)	3.48 (s)		3.90 (s)
(4c)	OCH ₃ ^B	C ₆ H ₅ ^C	—	—	43	80	4.75 (s)	3.47 (s)		7.27–7.77 (m)
(4d)	H ^B	C ₆ H ₅ ^C	—	—	51	138, 180/10 ⁻² [c]	4.68 (s)	5.72 (s)		7.40 (s)
(4e)	H ^B	CH ₃ ^C	—	—	49	90	4.42 (s)	4.92 (q)		1.50 (d)

[a] Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen. [b] Ausbeute an isolierter reiner Verbindung. [c] Ofentemperatur bei Kugelrohr-Destillation. [d] Keine Zuordnung. [e] Aus dem Spektrum nicht zu ermitteln.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

0.68 g (4 mmol) (1) werden unter N₂-Schutz in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. In die auf –113°C gekühlte

Lösung tropft man langsam 3 ml (5.1 mmol) *tert*-Butyllithium in *n*-Pentan (ca. 1.7 M Lösung). Nach 15 min werden 8 mmol Olefin oder Carbonylverbindung^[6] zugegeben. Es wird rasch auf Raumtemperatur erwärmt und noch 3 h^[7] gerührt. Nach Aufarbeitung mit Wasser/Chloroform wird der über Natriumsulfat getrocknete CHCl₃-Extrakt im Wasserstrahlvakuum eingeeengt und das Rohprodukt im Kugelrohr fraktioniert [(4d)], aus Ethylacetat/Petrolether umkristallisiert [(4b)] oder über Silicagel chromatographiert. Laufmittel für die Chromatographie: Ethylacetat [(3d), (4e)], Benzol/Aceton 7:3 [(3c)], Ethylacetat/Petrolether (tief) 12:4 [(4a)], 10:2 [(3e)], Ethylacetat/Methanol/Petrolether 7:1:14 [(3a), (3b)].

Eingegangen am 11. Januar 1978 [Z 909]

- [1] Vinyl-Anionen, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 4. Mitteilung: R. R. Schmidt, J. Talbiersky, Angew. Chem. 89, 891 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 853 (1977).
- [2] G. A. Garcia, L. A. Maldonado, P. Crabbé in P. Crabbé: Prostaglandin Research. Academic Press, New York 1977, S. 121; Y. S. Rao, Chem. Rev. 76, 652 (1976).
- [3] Y. Postowskii, E. I. Grünblat, L. Trefilova, Zh. Obshch. Khim. 31, 400 (1961); Chem. Abstr. 55, 23541 d (1961).
- [4] R. R. Schmidt, J. Talbiersky, Angew. Chem. 88, 193 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 171 (1976); Synthesis 1977, 869.
- [5] R. Breslow, L. J. Altman, J. Am. Chem. Soc. 88, 504 (1966), zit. Lit.
- [6] 15 mmol Ester für die Synthese von (4a)–(4c).
- [7] Im Falle von (3d) rührt man 18 h bei Raumtemperatur.

Isomerisierung unter Methylgruppenwanderung bei Trimethylphosphit-Arsenido- und -Antimonido-Übergangsmetallkomplexen^[1]

Von Wolfgang Malisch und Reinhard Janta^[*]

In Komplexen des Typs Cp(CO)₂(PR₃)M–E(CH₃)₂ (M = Mo, W; E = As, Sb; R = CH₃) ist das E-Atom ein Zentrum ungewöhnlicher basischer Aktivität, die sich in einer starken Tendenz zur Reaktion mit Elektrophilen ausprägt^[2]. Auf den elektronenreichen Zustand des E-Atoms zurückzuführen ist auch die jetzt von uns an Derivaten mit R = OCH₃ beobachtete irreversible Isomerisierung unter Verschiebung einer Methylgruppe des R₃P-Liganden zur Arsenido- oder Antimonido-Funktion.

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Malisch, Dipl.-Chem. R. Janta
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg