

CH₂Cl₂ auf, trocknet über Na₂SO₄ und engt im Rotationsverdampfer ein. Das Rohprodukt wird mit 1.9 ml (30 mmol) Methyljodid versetzt und 16 h unter Rückfluß (60°C) erwärmt. Überschüssiges Methyljodid wird im Rotationsverdampfer entfernt und das zurückbleibende Öl mit 40 ml 3 N HCl/200 ml *n*-Pentan 30 min kräftig gerührt. Die organische Phase wird abgetrennt, über Na₂SO₄ getrocknet und vorsichtig eingengt. Kurzwegdestillation über Quarzwolle [130–140°C (Ölbadtemperatur)/110 Torr] ergibt 0.71 g (69 %) praktisch enantiomerenreines (*S*)-(4*b*).

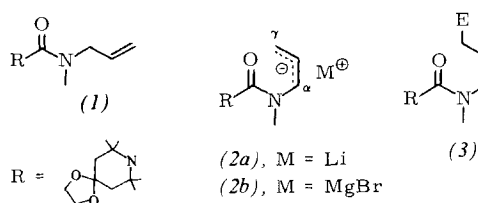
Eingegangen am 29. Januar 1979 [Z 194]

- [1] a) R. G. Riley, R. M. Silverstein, J. C. Moser, J. Insect. Physiol. 20, 1629 (1974); b) Science 183, 760 (1974); c) R. G. Riley, R. M. Silverstein, Tetrahedron 30, 1174 (1974).
[2] K. Mori, Tetrahedron 33, 289 (1977).
[3] a) D. Enders, H. Eichenauer, Angew. Chem. 88, 579 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 549 (1976); b) Tetrahedron Lett. 1977, 191; c) Chem. Ber. 112 (1979), im Druck; d) H. Eichenauer, E. Friedrich, W. Lutz, D. Enders, Angew. Chem. 90, 219 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 206 (1978).
[4] Asymmetrische Alkylierung von acyclischen Ketonen siehe auch A. I. Meyers, D. R. Williams, J. Org. Chem. 43, 3245 (1978); vgl. auch M. Larcheveque, E. Ignatova, T. Cuvigny, Tetrahedron Lett. 1978, 3961.
[5] Synthese durch Propylierung von Diethylketon (1*b*) nach der Hydrazonmethode: E. J. Corey, D. Enders, Chem. Ber. 111, 1337, 1362 (1978).
[6] H. Ahlbrecht, E. O. Düher, D. Enders, H. Eichenauer, P. Weuster, Tetrahedron Lett. 1978, 3691; K. G. Davenport, H. Eichenauer, D. Enders, M. Newcomb, D. E. Bergbreiter, J. Am. Chem. Soc. 101 (1979), im Druck.
[7] H. M. Fales, M. S. Blum, R. M. Crewe, J. M. Brand, J. Insect. Physiol. 18, 1077 (1972).
[8] D. Seebach, V. Ehrig, M. Teschner, Justus Liebigs Ann. Chem. 1976, 1357.
[9] Von allen neuen Verbindungen wurden korrekte Elementaranalysen erhalten; die spektroskopischen Daten (IR, NMR, MS) sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang.

Ein metallierter Allylharnstoff mit sterisch geschützter Carbonylgruppe als neuartiges „d³-Reagens“

Von Tillmann Hassel und Dieter Seebach^[*]

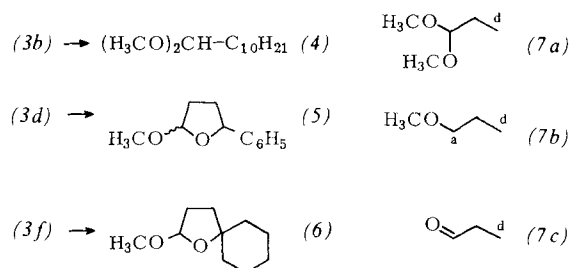
Der aus dem leicht zugänglichen 2,2,6,6-Tetramethyl-4-piperidon-ethylenacetal (TPMA), Phosgen und Allyl(methyl)amin hergestellte^[1] Harnstoff (1) (Kp=107°C/0.001 Torr) wird durch *n*-Butyllithium in Tetrahydrofuran (THF) zu (2*a*) metalliert^[2]. Wie die meisten heterosubstituierten Allyllithiumderivate^[3] reagiert (2*a*) mit Elektrophilen in α - und γ -Stellung



zum Heteroatom zu Produktgemischen. Normalerweise führt Austausch von Lithium gegen weniger elektropositive Metalle (Mg, Zn, Cd)^[3,4] zu erhöhter α -Reaktivität. Im Gegensatz hierzu setzt sich die aus (2*a*) und MgBr₂-Ether erhaltene Mg-Verbindung (2*b*) mit allen bisher verwendeten Elektrophilen praktisch ausschließlich in γ -Stellung zu den *cis*-Enamiden (3) um (vgl. Tabelle 1). Diese Produkte solvolysieren

[*] Prof. Dr. D. Seebach
Laboratorium für Organische Chemie
der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)
Dipl.-Chem. T. Hassel
Institut für Organische Chemie der Universität Gießen
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Lahn-Gießen

wie andere TPA-Derivate^[1] unter Säurekatalyse bei Raumtemperatur: Aus (3*b*), (3*d*) und (3*f*) entstehen in wasserfreiem Methanol in Gegenwart einiger Tropfen Schwefelsäure die Acetale (4)^[5], (5)^[6] bzw. (6) (Kp=150°C/17 Torr) [Gesamtausbe. aus (1) und Iodoctan, Benzaldehyd bzw. Cyclo-



hexanon 62, 60 bzw. 75 %]. Damit erweist sich (2*b*) als d³-Reagens^[7] [siehe Synthons (7*a*)–(7*c*)].

Tabelle 1. Produkte (3*a*)–(3*g*) aus der Magnesiumverbindung (2*b*) und den Elektrophilen Iodmethan, Iodoctan, Propionaldehyd, Benzaldehyd, 2-Butanon, Cyclohexanon und Benzophenon (Ausbeuten an analysenreinen chromatographierten Proben). Alle spektroskopischen Daten sind mit den angegebenen Strukturen in Einklang; in den ¹H-NMR-Spektren tritt eine *cis*-Kopplung, *J*=9–11 Hz, der Vinyl-H-Atome auf.

Produkte (3)	E	Ausb. [%]	Fp [°C]
(3 <i>a</i>)	CH ₃	80	38
(3 <i>b</i>)	<i>n</i> -C ₈ H ₁₇	— [a]	Öl
(3 <i>c</i>)	C ₂ H ₅ CH(OH)	83	Glas
(3 <i>d</i>)	C ₆ H ₅ CH(OH)	85	63
(3 <i>e</i>)	C ₂ H ₅ C(OH)CH ₃	54	60
(3 <i>f</i>)	(CH ₃) ₂ C(OH)	87	82
(3 <i>g</i>)	(C ₆ H ₅) ₂ C(OH)	63	131

[a] Dieses Produkt enthält als einziges auch α -Isomer; es wurde ohne Trennung in (4) umgewandelt.

Arbeitsvorschrift

Die bei –80°C gerührte Lösung von 1.48 g (5 mmol) (1) in 25 ml THF wird mit 5.5 mmol *n*-BuLi (1.5 M in Hexan) versetzt. Nach 90 min gibt man die äquivalente Menge MgBr₂-Ether zu, läßt bis zur Auflösung des Niederschlages aufwärmen (0°C) und kühlt wieder auf Trockeneisttemperatur. Nach Zugabe von 5.5 mmol des Elektrophils läßt man über Nacht auf Raumtemperatur kommen und arbeitet mit Ether/Wasser auf. Analysenreine Proben (siehe Tabelle 1) erhält man durch Chromatographie an Silicagel (Cyclohexan/Essigester oder Pentan/Ether). Das rohe (3) kann direkt methanolysiert werden: Man löst es in 15–20 ml wasserfreiem Methanol, gibt 10 Tropfen konz. H₂SO₄ zu und rührt 8 h bei Raumtemperatur und nach Zugabe von festem wasserfreiem K₂CO₃ weitere 12–15 h. Aufarbeitung mit Pentan/Wasser und Chromatographie (SiO₂, Pentan/Ether 4:1) führen zu den reinen Acetalen (4)–(6) [z. B. 0.46 g (82%) (6) aus 1.29 g reinem (3*f*)].

Eingegangen am 2. Februar 1979 [Z 203]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 69961-43-9 / (2*a*): 69961-44-0 / (3*a*): 69961-45-1 / γ -(3*b*): 69961-46-2 / α -(3*b*): 69961-47-3 / (3*c*): 69961-48-4 / (3*d*): 69961-49-5 / (3*e*): 69961-50-8 / (3*f*): 69961-51-9 / (3*g*): 69961-52-0 / (4): 52517-67-6 / (5): 63298-04-4 / (6): 69961-53-1 / Iodmethan: 74-88-4 / Iodoctan: 629-27-6 / Propionaldehyd: 123-38-6 / Benzaldehyd: 100-52-7 / 2-Butanon: 78-93-3 / Cyclohexanon: 108-94-1 / Benzophenon: 119-61-9.

- [1] T. Hassel, D. Seebach, Helv. Chim. Acta 61, 2237 (1978).
[2] Die Metallierung gelingt bei –80°C auch mit Lithium-diisopropylamid (LDA), beim Aufwärmen auf 0°C erfolgt jedoch Reptonierung, und zwar nicht zu (3), E = H, sondern zum *trans*-Isomer [*J*_{trans} = 15 Hz]; vgl. A. N. Tischler, M. H. Tischler, Tetrahedron Lett. 1978, 3407.

- [3] Übersichten: G. Courtois, L. Migoniac, J. Organomet. Chem. 69, 1 (1974); D. Seebach, K.-H. Geiss, J. Organomet. Chem. Library 1, 1 (1976); H. Ahlbrecht, Chimia 1977, 391.
- [4] D. Seebach, K.-H. Geiss, M. Pohmakotr, Angew. Chem. 88, 449 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 437 (1976); S. F. Martin, M. T. Du Priest, Tetrahedron Lett. 1977, 3925; P. W. K. Lau, T. H. Chan, ibid. 1978, 2383.
- [5] D. Seebach, E. J. Corey, A. K. Beck, Chem. Ber. 107, 367 (1974).
- [6] K.-H. Geiss, D. Seebach, B. Seuring, Chem. Ber. 110, 1833 (1977).
- [7] Übersicht: D. Seebach, Angew. Chem. 91, 259 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 239 (1979).

Ligandkonzentrations-Steuerung im System Nickel(0)/Triphenylphosphan/Butadien^[**]

Von Frank Brille, Paul Heimbach, Joachim Kluth und Hartmut Schenkluhn^[*]

Oligomerisierungsgrad und Isomerenverteilung bei der Cyclooligomerisation von Butadien an Nickelkatalysatoren lassen sich durch Zusatz geeigneter Phosphane und Phosphite steuern^[1]. Die Isolierung intermediärer Komplexe sowohl für die Cyclotrimerisation^[2] als auch für die Cyclodimerisation^[3] eröffnet die Möglichkeit, Elementarschritte des katalytischen Geschehens aufzuklären. Wie Art und Anzahl der Elementarschritte durch Zusatz der steuernden Liganden in situ beeinflusst werden, haben wir über Ligandkonzentrations-Steuerungskarten zu klären versucht.

Dazu haben wir die Nickel-katalysierte Cyclooligomerisation von Butadien mit unterschiedlichen Konzentrationen des steuernden Liganden durchgeführt und die wechselnde Zusammensetzung der Produkte gaschromatographisch bestimmt. Zur graphischen Darstellung werden auf der Abszisse logarithmisch die Ligand/Metall-Verhältnisse ($\lg[L]_0/[M]_0$) und auf der Ordinate die Produktverteilung in Mol-% aufgetragen.

Unter der Annahme, daß die Produktverhältnisse der Konzentration der intermediären Komplexe proportional sind und

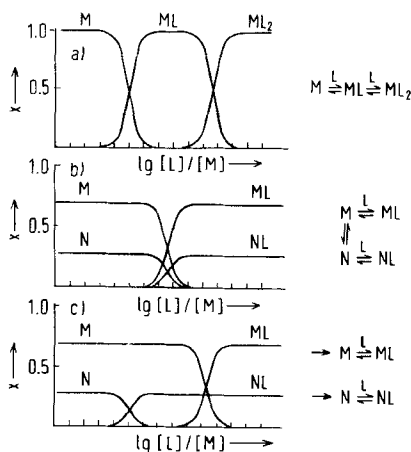


Abb. 1. Typische Titrationskurven a) für die stufenweise Zweifachassoziation des Liganden L an den Metallkomplex M. b) für die Assoziation von L an zwei im Gleichgewicht stehende Metallkomplexe M und N sowie c) für die Assoziation von L an zwei nicht im Gleichgewicht stehende (kinetisch separierte) Metallkomplexe M und N.

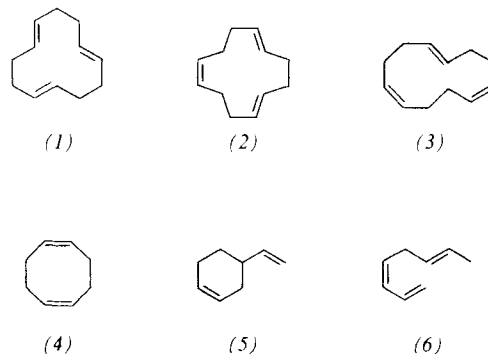
[*] Prof. Dr. P. Heimbach ^[+], Ing. (grad.) F. Brille, Dipl.-Chem. J. Kluth, Dr. H. Schenkluhn ^[+]
Universität Essen – Gesamthochschule,
Fachbereich 8 – Chemie, Organische Chemie I
Postfach 6843, D-4300 Essen 1
und Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, D-4330 Mülheim/Ruhr

[**] Steuerung metallkatalysierter Reaktionen, 6. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 5. Mitteilung: H. Bandmann, P. Heimbach, A. Roloff, J. Chem. Res. (S) 1977, 261; (M) 1977, 3055.

[⁺] Korrespondenzautoren.

An- sowie Abschaltphänomene vernachlässigt werden dürfen, lassen sich aus den Produktkurven in Analogie zu klassischen Titrationskurven Vorstellungen über die Anzahl der Zwischenprodukte, ihre Beziehung zueinander und ihre Konzentrationen im stationären Zustand gewinnen. Abbildung 1 zeigt drei häufig auftretende Assoziationsschemata und die zugehörigen Titrationskurven.

Abbildung 2 ist die Ligandkonzentrations-Steuerungskarte für das System Nickel/Triphenylphosphan/Butadien^[4]. Je nach $\lg[L]_0/[Ni]_0$ entstehen die sechs Produkte (1)–(6)^[5] in unterschiedlichen Anteilen. Bei kleinem $\lg[L]_0/[Ni]_0$ überwiegen die Cyclotrimere (1)–(3), bei höherem die Cyclodimere (4)–(6) [(6) ist in Abb. 2 nicht eingezeichnet, weil sein



Anteil zu gering ist; neben 1,cis-3,trans-6-Octatrien tritt auch 1,trans-3,trans-6-Octatrien auf].

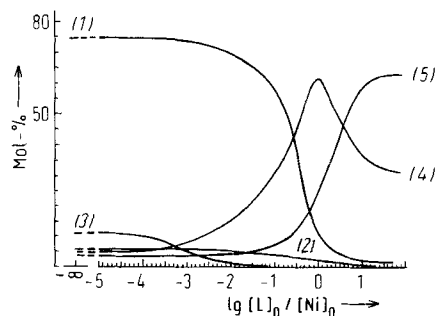


Abb. 2. Ligandkonzentrations-Steuerungskarte für das katalytische System Nickel/Triphenylphosphan/Butadien; Produktverteilung in Mol-% bezogen auf eingesetztes Butadien bei vollständigem Umsatz. $T = 60^\circ\text{C}$. $[Ni]_0 = 40 \text{ mmol/l}$, $t = 15 \text{ h}$, $[Ni]_0 : [\text{Butadien}]_0 = 1 : 170$, Lösungsmittel Toluol.

Die katalytischen Reaktionen wurden im 10ml-Maßstab durchgeführt, wobei $\lg[L]_0/[Ni]_0$ gaschromatographisch über das Verhältnis zweier innerer Standards (Tetralin/*n*-Dodecan) bestimmt wurde (experimentelle Details siehe ^[6]).

Um Aussagen über die Steuerung des Oligomerisierungsgrades zu erhalten, wurde in einer Teilsteuerungskarte die Verteilung der Cyclotrimere und der Cyclodimere gegen $\lg[L]_0/[Ni]_0$ aufgetragen (Abb. 3a). Man erhält nahezu das typische Bild einer Titrationskurve^[4]; der Vorgang entspricht somit überwiegend einem einfachen Ligandassoziationsprozeß (vgl. Abb. 1a; zur Teilsteuerungskarte der Trimere siehe ^[6]).

Abbildung 3b zeigt das Verhältnis der Dimere (4)–(6) in Abhängigkeit von $\lg[L]_0/[Ni]_0$. Hier sind mehrere Assoziationsprozesse zu erkennen. Je nach Produkt tritt die steuernde Erstassoziation des Liganden bei verschiedenen Ligand/Metall-Verhältnissen auf. Entsprechend Abbildung 1c sollten demnach die zugehörigen intermediären Komplexe kinetisch separiert sein. Interessant ist zusätzlich, daß sich für (4) und (5) nacheinander zwei Assoziationsprozesse abspielen^[7]. Es ist also für die Interpretation dieser Befunde er-