

Arbeitsvorschrift

1,1-Dibrom-2-vinylcyclopropan^[5] wird mit Zink in Ether/Essigsäure in 47% Ausbeute zu einer 5:1-Mischung von *cis*- und *trans*-1-Brom-2-vinylcyclopropan reduziert, aus der sich das *cis*-Isomer^[2e,6] an einer Silicagelsäule isolieren lässt. Das *cis*-Isomer ergibt mit 1.1–1.2 Äquivalenten *tert*-Butyllithium in Ether (-78°C , 2 h) und anschließenden Zusatz von Tetrahydrofuran (THF) und Kupferbenzolthiolat^[7] (1 Äquivalent) eine rotbraune Lösung von *cis*-(2). Mit 0.66 Äquivalenten (5a) (-78°C , 5 min; -20°C , 1 h; 20°C , 1 h) bildet *cis*-(2) das Keton (6a) (93% Ausbeute). Umwandlung von (6a) in (7a) ($\text{LiN}(\text{iPr})_2$, THF, -78°C ; $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$, -78 bis $+20^{\circ}\text{C}$) und dessen thermische Umlagerung (ohne Lösungsmittel, 100 – 110°C , 30 min) führen zu 5-(Trimethylsiloxy)spiro[3.6]deca-5,8-dien (8a) (87%). Hydrolyse (1 N HCl in Methanol, 20°C , 1 h) ergibt das Keton (9a) (91%) in 74% Gesamtausbeute. (5b)–(5d) reagieren sehr ähnlich; die Gesamtausbeuten betragen 70, 74 und 29%.

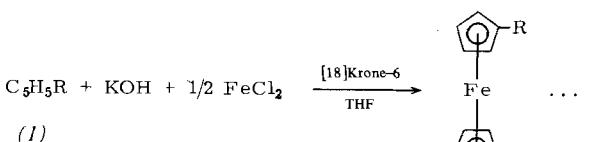
Eingegangen am 17. April 1979 [Z 303]

- [1] S. J. Rhoads, N. R. Raulins, Org. React. 22, 54 (1971); J. E. Baldwin, K. E. Gilbert, J. Am. Chem. Soc. 98, 8283 (1976); M. P. Schneider, B. Csacska, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 330.
- [2] a) J. P. Marino, T. Kaneko, Tetrahedron Lett. 1973, 3975; J. Org. Chem. 39, 3175 (1974); J. P. Marino, L. J. Browne, Tetrahedron Lett. 1976, 3245; b) E. Piers, I. Nagakura, ibid. 1976, 3237; c) E. Piers, I. Nagakura, H. E. Morton, J. Org. Chem. 43, 3630 (1978); d) E. Piers, E. Ruediger, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 166; e) P. A. Wender, M. P. Filosa, J. Org. Chem. 41, 3490 (1976).
- [3] Andere Säurederivate, z. B. Thiol- und Selenolester, eignen sich ebenfalls als Edukte. Acylimidazole sind weniger brauchbar.
- [4] T. Mukaiyama, Angew. Chem. 89, 858 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 817 (1977); E. W. Colvin, Chem. Soc. Rev. 7, 15 (1978).
- [5] R. C. Woodworth, P. S. Skell, J. Am. Chem. Soc. 79, 2542 (1957).
- [6] Alle hier aufgeführten Verbindungen ergaben passende Spektren. Alle ausreichend stabilen neuen Verbindungen ergaben korrekte Analysenwerte und/oder Molekulargewichte (hochauflösende Massenspektrometrie).
- [7] G. H. Posner, D. J. Brunelle, L. Sinoway, Synthesis 1974, 662.
- [8] Bei (6a)–(6d) verlief die Silylenetherbildung weitgehend regioselektiv; man erhielt ausschließlich oder fast ausschließlich (7a)–(7d). – Mit Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid statt Lithiumdiisopropylamid entstand (10) als Hauptprodukt.
- [9] Zur thermischen Umlagerung von Methylen(vinyl)cyclopropanen siehe auch W. E. Billups, B. A. Baker, W. Y. Chow, K. H. Leavell, E. S. Lewis, J. Org. Chem. 40, 1702 (1975), zit. Lit.

Phasentransfer-katalysierte Synthese von Ferrocen-derivaten^[**]

Von Marta Salisová und Howard Alper^[*]

Die Phasentransfer-Katalyse^[1] hat sich bei stöchiometrischen^[2] und katalytischen Reaktionen^[3] in der Organoobergangsmetallchemie bewährt. Wir berichten hier über die erste Phasentransfer-katalysierte Synthese von Metallocenen. Diese Reaktion verläuft nicht nur schnell und unter sehr milden Bedingungen, sondern ist auch außerordentlich einfach durchzuführen. Überdies wird kein metallisches Na-



(a), R = H; (b), R = CH₃; (c), R = C₆H₅CH₂; (d), R = n-C₃H₇; (e), R = C₆H₅

[*] Prof. Dr. H. Alper, Dr. M. Salisová
Department of Chemistry, University of Ottawa
Ottawa, Ontario (Canada) K1N 9B4

[**] Diese Arbeit wurde von der Imperial Oil Limited sowie vom Natural Sciences and Engineering Research Council unterstützt.

trium oder Kalium wie bei der üblichen Erzeugung des Cyclopentadienids benötigt; auch muß nicht unter strengstem Wasserausschluß gearbeitet werden.

Cyclopentadien (1a) in Tetrahydrofuran (THF) reagiert mit Kaliumhydroxid und Eisen(II)-chlorid sowie [18]Krone-6 als Phasentransfer-Katalysator bei Raumtemperatur in 1 h zu Ferrocen (2a); die Ausbeute beträgt 60%. Analog werden die substituierten Cyclopentadiene (1b)–(1e) zu den 1,1'-disubstituierten Ferrocenen (2b)–(2e) umgesetzt (45, 55, 40 bzw. 65% Ausbeute). Die physikalischen Daten (Fp oder Kp, IR-, NMR- und Massenspektren) von (2a)–(2e) stimmen ausgezeichnet mit den Literaturwerten überein^[4]. Andere Kronenether, z. B. Dibenzo[18]krene-6, können ebenfalls verwendet werden, doch ist die Aufarbeitung nicht so einfach wie bei [18]Krone-6. Ohne Kronenether beträgt die Ausbeute z. B. an Ferrocen (2a) nur 12%. Die Ausbeuten der hier beschriebenen Fest/Flüssig-Phasentransfer-Reaktion sind viel höher als die der entsprechenden Reaktion zwischen zwei flüssigen Phasen [(1), wäßriges NaOH, FeCl₂, Benzol, C₆H₅CH₂N(C₂H₅)₃Cl⁻].

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 30 mmol (1a) in 60 ml THF werden 1.5 mmol [18]Krone-6 und danach 2.5 g KOH gegeben. Nach 15 min Röhren fügt man 15 mmol FeCl₂ portionsweise innerhalb von 5 min zu. Nach 25–40 min kräftigem Röhren wird die Lösung in einen Scheidetrichter gefüllt, der Wasser und Benzol enthält. Die Benzolschicht wird mit Wasser gewaschen, mit MgSO₄ getrocknet und eingedampft. Das so erhaltene rohe Ferrocen (2a) läßt sich durch Umkristallisieren oder Chromatographie (Al₂O₃, Hexan/Benzol 5:1) reinigen.

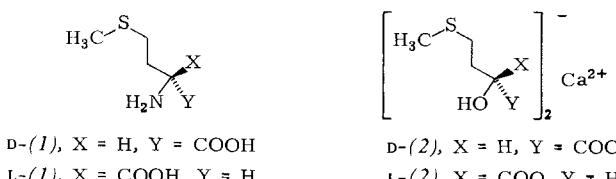
Eingegangen am 15. Juni 1979 [Z 304]

- [1] E. V. Dehmow, Angew. Chem. 89, 521 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 493 (1977).
- [2] H. Alper, H. N. Paik, J. Am. Chem. Soc. 100, 508 (1978), zit. Lit.
- [3] H. Alper, J. K. Currie, Tetrahedron Lett. 1979, 2665; H. Alper, J. K. Currie, H. des Abbayes, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 311, zit. Lit.
- [4] M. Rosenblum: Chemistry of the Iron Group Metallocenes. Part I. Wiley, New York 1965.

Enantioselektive Synthese der Hydroxyanaloga von D- und L-Methionin

Von Axel Kleemann, Bernd Lehmann und Jürgen Martens^[*]

Das Calciumsalz D,L-(2) der D,L-2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäure („Hydroxyanalogon des Methionins“) wird wie D,L-Methionin D,L-(1) für die Supplementierung von Mischfutter und für Spezialdiäten verwendet. Während die ernährungsphysiologische Äquivalenz von D-(1) und L-(1) experimentell belegt ist^[1], stehen entsprechende Studien mit D-(2) und L-(2) noch aus.



D-(1), X = H, Y = COOH

L-(1), X = COOH, Y = H

D-(2), X = H, Y = COO⁻

L-(2), X = COO⁻, Y = H

Wir haben diese Enantiomere jetzt erstmals hergestellt. Durch Diazotierung von D-Methionin D-(1) (analog^[2]) erhielten wir D-2-Hydroxy-4-(methylthio)buttersäure D-(3),

[*] Dr. A. Kleemann, Dr. B. Lehmann, Dr. J. Martens
Degussa, Fachbereich Forschung Chemie
Postfach 602, D-6450 Hanau