

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 Kupferbenzothiolat^[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) (LiN(iPr)₂, THF, –78 °C; (CH₃)₃SiCl, (C₂H₅)₃N, –78 bis +20 °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%.

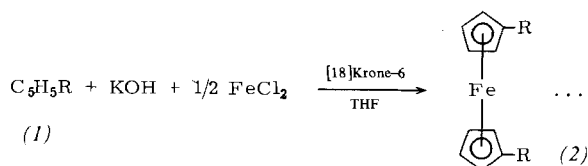
Eingegangen am 17. April 1979 [Z 303]

- [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. Csasko, *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 Silylenoletherbildung 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 Sališová und Howard Alper^[*]

Die Phasentransfer-Katalyse^[1] hat sich bei stöchiometrischen^[2] und katalytischen Reaktionen^[3] in der Organoübergangsmetallchemie 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 = *c*-C₆H₁₁

[*] Prof. Dr. H. Alper, Dr. M. Sališová
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]krone-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 Rühren fügt man 15 mmol FeCl₂ portionsweise innerhalb von 5 min zu. Nach 25–40 min kräftigem Rühren 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.

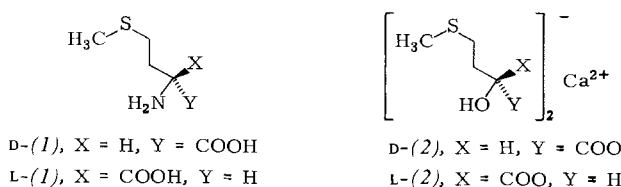
Eingegangen am 15. Juni 1979 [Z 304]

- [1] E. V. Dehmlow, *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.



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