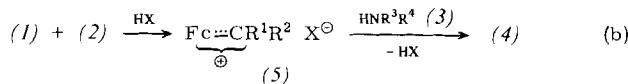


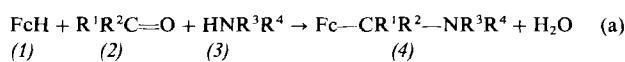
- [5] *T. Drahak, R. West, Abstr. of Papers, Fourth International Symposium on Organosilicon Chemistry, Karlsruhe 1978, S. 132.*
 - [6] *L. C. Snyder: A Quantum Chemist's View of Silicon Chemistry Related to Silicon Surface Reconstruction, Vortrag beim International Symposium on Atomic, Molecular and Solid State Theory, Flagler Beach, Florida, März 1978.*
 - [7] *R. West, E. Carberry, Science 189, 179 (1975); E. Hengge in A. Rheingold: Homotatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements. Elsevier, Amsterdam 1977, Kap. 9, S. 235; E. Carberry, R. West, J. Am. Chem. Soc. 91, 5440 (1969).*
 - [8] *K. Matsumura, L. F. Brough, R. West, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 1092.*
 - [9] *R. West, L. F. Brough, W. Wojnowski, Inorg. Synth. 19, 265 (1979).*

Da α -Ferrocenyl-alkylcarbeniumsalze (5) durch den Ferrocensubstituenten stabilisiert werden^[4], untersuchten wir, ob sich Gl. (b) realisieren lässt.



Kondensationen von Ferrocen (1) mit Carbonylverbindungen (2) zu makromolekularen und „oligomeren“, in einigen Fällen auch „monomeren“ Verbindungen wurden bereits beschrieben^[5]. Diese Reaktionen verlaufen wahrscheinlich über Carbeniumionen wie in (5). Wir berichteten kürzlich über die Umsetzung von Ferrocen und Isobutyraldehyd in Trifluoressigsäure zum α -Ferrocenyl-isobutylcarbenium-Ion^[6].

Wir haben nun gefunden, daß Eintopfsynthesen von Verbindungen des Typs (4) nach Gl. (b) besonders günstig verlaufen, wenn man im System Trichloressigsäure/Fluorschwefelsäure arbeitet und das Reaktionsgemisch in eine Lösung des Amins (3) einträgt. Tabelle 1 zeigt Beispiele.



Fc = Ferrocenyl; (a), $R^1 = R^2 = H$, $R^3 = R^4 = Me$; (b), $R^1 = H$, $R^2 = i-Pr$, $R^3 = R^4 = H$; (c), $R^1 = H$, $R^2 = i-Pr$, $R^3 = R^4 = Me$

Die Synthese von α -Ferrocenyl-alkylaminen (4) durch α -Aminoalkylierung nach Gl. (a) liegt nahe, weil (4a) aus Ferrocen (1) und Iminium-Ionen [formal aus (2) + (3)] erhalten werden kann^[3]. Es gelang uns aber nicht, die aus Isobutyraldehyd und Ammoniak bzw. Dimethylamin gebildeten Iminium-Ionen mit (1) zu (4b) bzw. (4c) umzusetzen.

Arbeitsvorschrift

Synthese von (4): Bei -10°C werden 1.86 g (10 mmol) (1) und 20 mmol (2) unter Rühren in 10.0 g Trichloressigsäure und 1.5 ml Essigsäure unter N_2 gelöst. Nach Zusatz von 1.5 ml Fluoroschwefelsäure lässt man 20 bis 40 min bei -10 bis 0°C reagieren. Das Reaktionsgemisch wird mit 10 ml Dichlormethan verdünnt und unter intensivem Rühren bei -78°C in ein Gemisch aus 20 ml Isopropylalkohol und dem Amin (3) eingetragen (Mengen siehe Tabelle 1). Nach lang-

Tabelle 1. Eintopfsynthesen von α -Ferrocenyl-alkylaminen (4) nach Gl. (b).

R ¹	(2)		(3)		Menge [g] [a]	Nr.	(4)		Lit.
	R ²	R ³	R ⁴				Ausb. [%]	Fp [°C]	
H	Me [b]	H	H	25	(4d)	23	—	—	[7]
H	Me [b]	Me	Me	13	(4e)	53	—	—	[8]
H	Me [c]	Me	Me	13	(4e)	62	—	—	[8]
H	Me [c]	H	Me	15	(4f)	31	—	—	[9]
H	Me [c]	H	iPr	30	(4g)	42	—	—	—
H	iPr	H	H	25	(4h)	32	—	—	[2]
H	iPr	H	Me	15	(4h)	37	51.5–52	—	—
H	iPr	Me	Me	13	(4c)	50	—	—	[2]
H	iPr	H	iPr	30	(4i)	40	79–80	—	—
H	iPr	(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂		30	(4j)	49	75.5–76.5	—	—
H	tBu	H	H	25	(4k)	57	66.5–67.5	—	[10]
H	tBu	H	Me	15	(4l)	60	113.5–114	—	—
H	tBu	Me	Me	13	(4m)	80	41–42	—	—
H	tBu	H	Ph	40	(4n)	36	74.5–75.5	—	—
H	tBu	H	tBu	35	(4o)	36	53–54	—	—
H	tBu	—(CH ₂) ₅ —		30	(4p)	68	103–104	—	—
H	tBu	—(CH ₂) ₂ —O—(CH ₂) ₂		30	(4q)	59	79.5–80	—	—
H	cHex	H	H	25	(4r)	40	88.5–89	—	[10]
H	cHex	H	Me	15	(4s)	37	98.5–99	—	—
H	cHex	H	CH ₂ Ph	30	(4t)	38	94–95	—	—
H	3-Oxo- 2-bornyl	Me	Me	13	(4u)	12 [d]	—	—	—
Me	Me	H	H	25	(4v)	27	50–51	—	—
Me	Ph	H	H	25	(4w)	28	104.5–105.5	—	—
	(CH ₂) ₅	Me	Me	13	(4x)	63 [e]	97.5–98.5	—	—

[a] Diese Angabe gilt für Ansätze nach der Arbeitsvorschrift. [b] Aus Acetaldehyd. [c] Aus Paraldehyd. [d] Neben 45% 3-(Ferrocenylmethylene)campher, $F_p = 110 - 110.5^\circ\text{C}$. [e] Neben 17% 1-Ferrocenylcyclohexen.

[*] Prof. Dr. I. Ugi, Dipl.-Chem. R. Herrmann
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

samem Auftauen gibt man 100 ml Dichlormethan zu, wäscht mit Wasser (3×100 ml), extrahiert mit 8proz. Phosphorsäure (2×100 ml), wäscht die sauren Extrakte mit 50 ml Dichlormethan und neutralisiert sie mit konz. NaOH; anschließend extrahiert man zweimal mit Dichlormethan, trocknet mit

Na_2SO_4 und zieht das Lösungsmittel ab. Der Rückstand wird aus Hexan umkristallisiert, im Vakuum destilliert oder chromatographisch gereinigt.

Eingegangen am 24. Juli 1979 [Z 345]

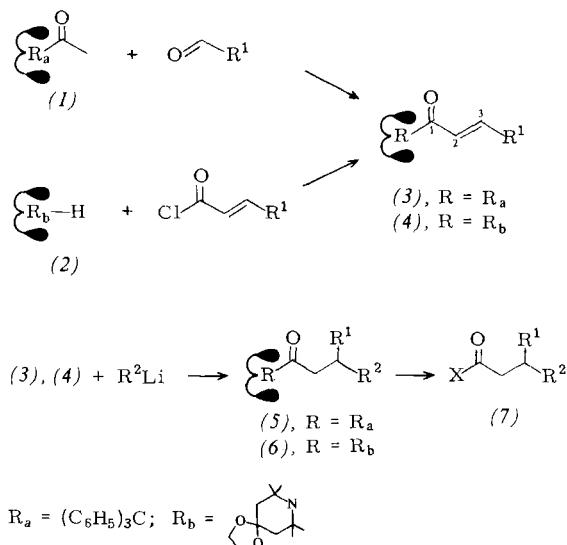
- [1] R. Urban, I. Ugi, Angew. Chem. 87, 67 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 61 (1975); R. Urban, D. Marquarding, I. Ugi, Hoppe-Seylers Z. Physiol. Chem. 359, 1541 (1978); I. Ugi in E. Gross, J. Maienhofer: The Peptides. Bd. II. Academic Press, New York, im Druck; J. Dugundji, R. Kopp, D. Marquarding, I. Ugi, Top. Curr. Chem. 75, 165 (1978); J. Brandt, C. Jochum, I. Ugi, P. Jochum, Tetrahedron 33, 1353 (1977).
- [2] G. Eberle, I. Lagerlund, I. Ugi, R. Urban, Tetrahedron 34, 977 (1978); D. Marquarding, H. Burghard, I. Ugi, R. Urban, H. Klusacek, J. Chem. Res. 1977 (S) 82, (M) 915.
- [3] J. K. Lindsay, C. R. Hauser, J. Org. Chem. 22, 355 (1957).
- [4] T. D. Turbitt, W. E. Watts, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1974, 177, 185, zit. Lit.
- [5] E. G. Perekalova, T. V. Nikitina, Organomet. React. 4, 267, 393 (1972); E. W. Neuse, K. Koda, J. Polym. Sci. A1, 4, 2145 (1966); W. Reeve, E. F. Group, J. Org. Chem. 32, 122 (1967); M. Shiga, I. Moloyama, K. Hata, Bull. Chem. Soc. Jpn. 41, 1891 (1968); A. N. Nesmeyanov, L. P. Yur'eva, O. T. Nikitin, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1969, 1096; D. Dudnik, J. M. Tancrede, M. Rosenblum, J. Organomet. Chem. 18, 365 (1969); H. Valot, Bull. Soc. Chim. Fr. 36, 564 (1969); M. I. Bruce, F. G. A. Stone, B. J. Thomson, J. Organomet. Chem. 77, 77 (1974).
- [6] R. Hermann, I. Ugi, Angew. Chem. 90, 734 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 689 (1978).
- [7] K. Schlogl, M. Fried, Monatsh. Chem. 95, 558 (1964).
- [8] G. Gokel, P. Hoffmann, H. Klusacek, D. Marquarding, E. Ruch, I. Ugi, Angew. Chem. 82, 77 (1970); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 9, 64 (1970).
- [9] P. Dixneuf, R. Dabard, Bull. Soc. Chim. Fr. 1972, 2847.
- [10] G. Eberle, Dissertation, Technische Universität München 1977.

α,β -Ungesättigte Carbonylverbindungen mit sterisch geschützter Carbonylgruppe — Erzwungene α^3 - versus α^1 -Reaktivität

Von Dieter Seebach und Rita Locher^{1,2}

Der ambidente Charakter von Enonen sowie Acryl-, Croton- und Zimtsäure-Derivaten ist ein altes synthetisches Problem; allgemein bevorzugen Organolithium-Verbindungen die 1,2-^[1a] und Gilman-Reagentien die Michael-Addition^[1b]. Grignard-Verbindungen sind nicht selektiv. Sterische Behinderung der Carbonylgruppe verschiebt die Reaktivität in die β -Stellung^[1c].

Verbindungen vom Typ (3) und (4) mit leicht abspaltbaren sterischen Schutzgruppen^[2], die den elektronischen Effekt der CO-Gruppe nicht aufheben, sollten nur noch Addi-



¹ Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. R. Locher
Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

Tabelle 1. Ausbeuten und physikalische Daten der durch Chromatographie an Silicagel und/oder Umkristallisation gereinigten Produkte vom Typ (3) bis (6). Reaktionen: (1) \rightarrow (3); (2) \rightarrow (4); (3) \rightarrow (5); (4) \rightarrow (6) (wenn nichts anderes vermerkt).

Produkt	R^1	R^2	Ausb. [%]	Fp [°C]	Kp [°C/Torr]
(3a)	CH_3		82	177	
(3b)	C_6H_5		54	153–154	
(4a)	H		47 [a]	69	
(4b)	CH_3		83 [a]	76–77	
(4c)	C_6H_5		45 [a]	118	
(5aa)	CH_3	CH_3	89	81	
(5ab)	CH_3	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	90	Öl [b]	
(5ac)	CH_3	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	22	102–103	
(5ad) = (5ba)	CH_3	C_6H_5	78	120–121	
(5ae)	CH_3	1,3-Dithian-2-yl	59	112–113	
(5ba) = (5ad)	C_6H_5	CH_3	62	120–121	
(5bb)	C_6H_5	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	78	102–103	
(5bc)	C_6H_5	1,3-Dithian-2-yl	77	161	
(5c) [c]	H	C_6H_{13}	57	91	
(6aa)	H	CH_3	36 [d]	55/10 ⁻³	
(6ab)	H	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	80	Öl [b]	
(6ba)	CH_3	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	67	Öl [b]	
(6ca)	C_6H_5	CH_3	87	Öl [b]	
(6cb)	C_6H_5	$n\text{-C}_4\text{H}_9$	81	Öl [b]	
(6d) [e]	H	C_6H_{13}	98	80/10 ⁻²	
R_b COCH ₃ [f]			82 [a]	49	

[a] Bezogen auf das Säurechlorid bei Umsetzung mit (2) im Molverhältnis 1:2 [2c]. [b] Nach Chromatographie an Silicagel mit Hexan/Essigester [bei Amiden (6)] oder Dichlormethan/Hexan [beim Keton (5ab)]. [c] Aus (1) und 1-Iodheptan. [d] Daneben 52% des „dimeren Methylierungsproduktes“ (6). $\text{R}^1 = \text{H}$, $\text{R}^2 = \text{CH}(\text{COR}_b)$ (C_2H_5) in α -Stellung, Fp = 120–121 °C. [e] Aus R_b COCH₃ und 1-Iodheptan. [f] Aus (2) und Acetylchlorid.

tion an die $\text{C}=\text{C}$ -Doppelbindung zeigen. Wir stellten aus 1,1,1-Triphenylaceton (1)^[3a], das – wie erwartet – von Butyllithium in Tetrahydrofuran (THF) glatt deprotoniert wird, mit Acet- und Benzaldehyd durch Aldolkondensation die Enone (3a) bzw. (3b) her. Die Amide (4a) bis (4c) erhielten wir durch Acylierung der Base (2)^[2c] mit Säurechloriden (siehe Tabelle 1).

Tatsächlich sind die Enone (3) und Amide (4) außerordentlich aktive α^3 -Reagentien: Zwischen –80 und –40 °C addieren sie in THF Methyl-, *n*-Butyl-, Phenyl- und 1,3-Dithian-2-yl-lithium in hohen Ausbeuten zu den gesättigten Carbonylverbindungen (5) bzw. (6). Selbst mit *tert*-Butyllithium konnte ein Addukt [(5ac)] isoliert werden (siehe Tabelle 1). Durch Carbonyladdition (α^1 -Reaktivität) entstandene Alkohole wurden nicht gefunden, Deprotonierung von (3a) in γ -Stellung, die zu einem Dienolat führen würde, findet überraschenderweise allenfalls als Nebenreaktion statt. Zur Spaltung von (5) nutzten wir die Eignung des Trityl-Anions als Abgangsgruppe^[4], zur Spaltung von (6) die Retro-Mannich-Reaktion der Gruppe R_b ^[2c]. So erhält man aus den Tritylketonen (5c)^[3b] und (5bb) nach einer für schwer hydrolyzable Carbonsäurederivate empfohlenen Vorschrift^[3c] Triphenylmethan (>96%) und die Säuren (7), $\text{X} = \text{OH}$ [Nonansäure (82%) bzw. 3-Phenylheptansäure (81%)]. Das Amid (6d)^[3d] wird durch ethanolische Salzsäure zu einem Gemisch aus Nonansäure (10%) und deren Ethylester (62%) gespalten^[3e]. Alle neuen Verbindungen wurden spektroskopisch und elementaranalytisch identifiziert; Schmelzpunkte und Ausbeuten finden sich in Tabelle 1.

Die beschriebenen Versuche zeigen, daß Michael-Aczeptoren vom Typ (3) und (4) nützliche Reagentien zur Synthese von Säurederivaten (7) sein können: Die auch mit Grignard-Verbindungen erhältlichen Addukte (5) kristallisieren meist gut und sind leicht isolierbar. Ihre Carbonylgruppe ist vor nucleophilem Angriff geschützt, kann aber zu Carbonsäurefunktionen umgewandelt werden.

Eingegangen am 17. Juli 1979 [Z 351a]