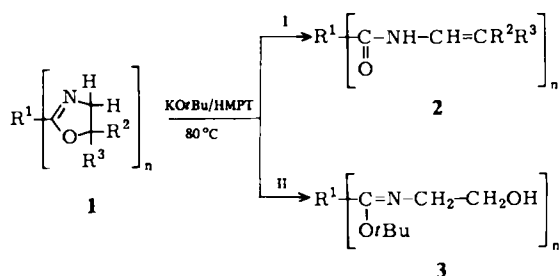


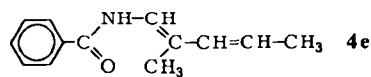
Tabelle 1. Reaktionen von 2-Oxazolinen **1** im System KOtBu/HMPT [a].
n = 1, bei II n = 2. Ferr. = Ferrocenyl.



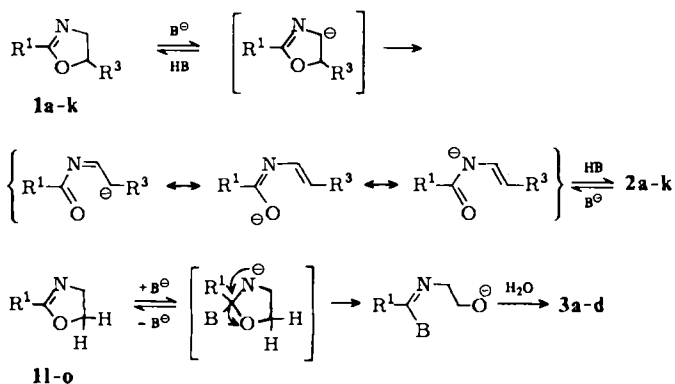
Edukt	R ¹	R ²	R ³	t [h]	Produkt	Ausb. [%] [b]
1a	CH ₃	H	CH ₃	16	2a [d]	[c]
1b	CH ₃	CH ₃	CH ₃	18	2b [c]	[c]
1c	(CH ₃) ₃ C	H	CH ₃	18	2c [d]	25
1d	(CH ₃) ₃ C	CH ₃	CH ₃	18	2d [d]	30
1e	C ₆ H ₅	H	CH ₃	1.3 [e]	2e [d]	76
1f	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	1.5 [f]	2f [d]	70
1g	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	18	2g [d]	86
1h	<i>o</i> -H ₂ NC ₆ H ₄	H	CH ₃	17	2h [d]	67
1i	<i>p</i> -C ₆ H ₄	H	CH ₃	7 [e]	2i [d]	90
1j	Ferr.	H	CH ₃	16	2j [d]	70
1k	Ferr.	CH ₃	CH ₃	4	2k [d]	83
1l	CH ₃	H	H	18	3a [c]	[c]
1m	(CH ₃) ₃ C	H	H	18	3b [c]	34
1n	C ₆ H ₅	H	H	18	3c [c]	50
1o	Ferr.	H	H	196	3d [c]	28

[a] Molverhältnis KOtBu : **1** = 5 : 1; 80 °C. [b] Die isolierten Produkte ergaben korrekte elementaranalytische und spektroskopische Daten. [c] Nicht isoliert, da mit HMPT gleichsiedend und wasserlöslich. Charakterisierung durch ¹H-NMR in HMPT. [d] Gemisch der *Z*- und *E*-Form; *Z*-Anteil 70–75%. [e] 110 °C. [f] 100 °C.

Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt stark von der Temperatur und vom Molverhältnis KOtBu : **1** ab. So wird z. B. **1e** in HMPT beim Molverhältnis KOtBu : **1e** = 5 : 1 bei 100 °C erst in etwa 2 h quantitativ umgesetzt, bei 140 °C bereits in 2 min. Für Synthesen im präparativen Maßstab ist das Molverhältnis KOtBu : **1** = 5 : 1 empfehlenswert. Unterhalb 2 : 1 nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit sprunghaft ab. Beim Molverhältnis 1.5 : 1 erfordert die quantitative Umsetzung 5 h. Äquimolare Mengen KOtBu und **1** reagieren nur noch schleppend. Intermediär gebildetes Vinylamid **2** ergibt dabei ein Folgeprodukt; z. B. reagiert **1e** bei 110 °C zu **4e** (22% Ausbeute).



Nach den derzeitigen mechanistischen Vorstellungen bilden sich die Produkte **2** und **3** wie folgt (B = OrBu):



Mit diesem neuen Verfahren können aus leicht und in großer Variationsbreite zugänglichen 2-Oxazolinen^[4] *N*-Vinylamide unterschiedlichster Substitutionsmuster in meist guten Ausbeuten hergestellt werden. Wegen seines breiten Anwendungsspektrums ist das neue Verfahren in präparativer Hinsicht bisher bekannten Methoden überlegen.

Eingegangen am 24. März 1982 [Z 171]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1440–1448

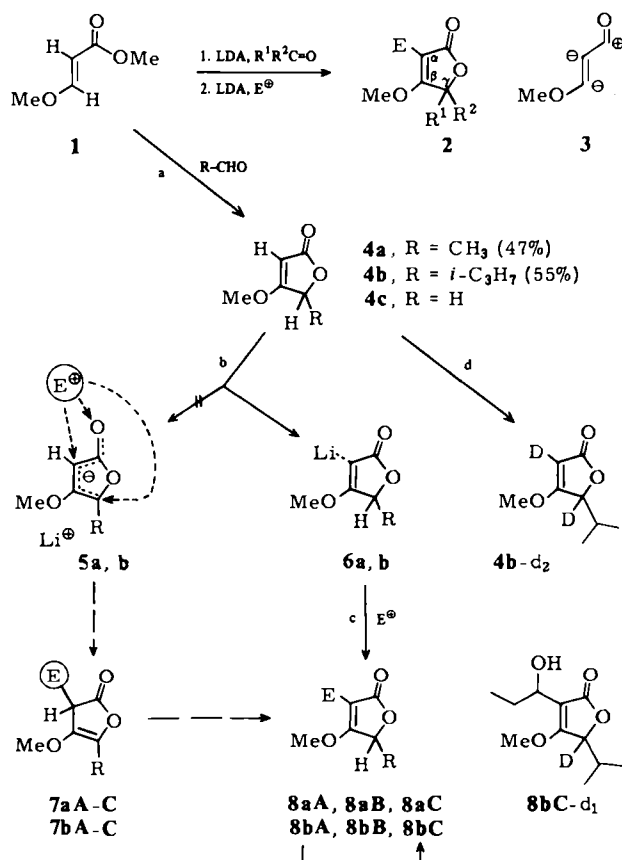
[2] G. Schmitt, P. Klein, W. Ebertz, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.

[4] J. A. Frump, *Chem. Rev.* 71 (1971) 483.

Kinetische Acidität von Methinprotonen und carbonylaktivierte Methylenprotonen**

Von Okiko Miyata und Richard R. Schmidt*

Wir haben den substituierten Acrylester **1** als vielseitiges Synthon **3** eingeführt^[1]. So können aus **1** zweistufig die α,γ,γ -trisubstituierten γ -Lactone (Tetronate) **2** hergestellt werden^[2,3]; mit Acetaldehyd und Isobutyraldehyd wurden in einer Einstufenreaktion die γ -substituierten Lactone **4a** und **4b** synthetisiert (Schema 1).



A, E = D; B, E = CH₃; C, E = CH–C₂H₅
OH

Schema 1. a: LDA in THF, –90 °C, 1 h. b: LDA in THF, –80 °C, 30 min. c: 40 min bei –80 °C, 30 min bei –50 °C; Ausb.: quant. **8aA**, 61% **8aB**, 48% **8aC**, quant. **8bA**, 68% **8bB**, 56% **8bC**. d: 1 M NaOMe in MeOD, R.T., 20 h; Ausb.: quant. **4b-d₂**.

[*] Prof. Dr. R. R. Schmidt, Dr. O. Miyata
Fakultät für Chemie der Universität
Postfach 55 60, D-7750 Konstanz

[**] Vinylcarbanionen, 15. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. O. M. dankt für ein Alexander-von-Humboldt-Stipendium. – 14. Mitteilung: [2].

Die Stammverbindung **4c** reagiert – wie *Pelter et al.*^[4] fanden – nach Deprotonierung mit Elektrophilen in aprotischem Medium am γ -Kohlenstoffatom oder am Carbonylsauerstoffatom. Überraschenderweise erhielten wir aus **4a** und **4b** nach Deprotonierung mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran (THF) und Umsetzung mit CH_3OD , CH_3I oder $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ die α -substituierten Produkte **8aA–8aC** bzw. **8bA–8bC**. Diese Produkte könnten auch aus den γ -deprotonierten Spezies **5a** und **5b** über **7aA–7aC** bzw. **7bA–7bC** entstehen. Um diesen Weg auszuschließen, wurde **8bA** deprotoniert und mit Propionaldehyd umgesetzt; nach Aufarbeitung mit D_2O war nur **8bC**, jedoch kein **8bC-d₁**, entstanden. Es muß deshalb eine direkte Lithiierung von **4a** und **4b** zu **6a** bzw. **6b** angenommen werden. Der rasche H/D-Austausch in basisch-protischem Medium wurde durch die Bildung von **4b-d₂** aus **4b** in NaOMe/MeOD bewiesen.

Die Untersuchungen zeigen, daß im System LDA/THF die kinetische Acidität des α -Vinylprotons von **4a** und **4b** größer ist als die des carbonylaktivierten γ -Methylenprotons, obwohl bei Abstraktion des letzteren die resonanzstabilisierten Oxapentadienyl-Anionen **5a** bzw. **5b** entstehen würden. Dieser Befund unterstreicht die Bedeutung der direkten Deprotonierbarkeit von vinylischen Methingruppen, die induktiv aktiviert sind; wichtig ist sicherlich auch, daß die metallierte Spezies intramolekular komplexiert werden kann^[1].

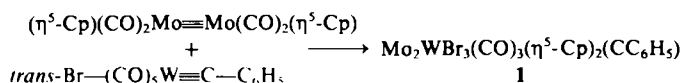
Eingegangen am 30. März 1982 [Z 172]
Das vollständige Manuskript dieser Arbeit erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 1398–1403

- [1] R. R. Schmidt, J. Talbiersky, P. Russegger, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4273.
[2] O. Miyata, R. R. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 1793.
[3] N. G. Clemon, G. Pattenden, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 585.
[4] a) A. Pelter, M. T. Ayoub, J. Schultz, R. Hänsel, D. Reinhardt, *Tetrahedron Lett.* 1979, 1627; b) A. Pelter, R. Al-Bayati, W. Lewis, *ibid.* 23 (1982) 353.

„Synthese nach Plan“ einer Alkylidin-überdachten trinuclearen (Mo, Mo, W) Cluster-Verbindung**

Von F. Albert Cotton* und Willi Schwotzer

Methoden zum Aufbau von Cluster-Verbindungen aus vorgewählten Metallatomen (Synthese nach Plan) sind noch rar. Dies trifft besonders auf die „elektronenarmen Dreikern-Cluster“^[1] zu (vgl. auch ^[2,3]). Wir berichten hier über eine Synthese nach Plan für eine Heterometall-Clusterverbindung aus Mo- und W-Atomen in relativ hohen Oxidationsstufen (im Mittel 10/3), deren Metall-Dreiring von einer Alkylidin-Gruppe ($\text{>C=C}_6\text{H}_5$) überdacht („capped“) wird. Die neue Verbindung **1** wurde hinreichend charakterisiert (NMR, IR) und ihre Struktur röntgenographisch gesichert. Die Herstellungsmethode ist ein Musterbeispiel für andere derartige Synthesen.



Das der Reaktion^[4] zugrundeliegende Prinzip besteht in der Addition einer $\text{M}\equiv\text{M}$ -Bindung an eine $\text{M}'\equiv\text{CR}$ -Bin-

[*] Prof. Dr. F. A. Cotton, Dr. W. Schwotzer
Department of Chemistry, Texas A & M University
College Station, Texas 77843 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation unterstützt.

dung, wobei eine tetraedrische Clusterverbindung des Typs $\text{M}_2\text{M}'\text{C}$ entsteht^[5].

Der tatsächliche Reaktionsverlauf ist jedoch komplizierter, wie aus den unterschiedlichen Br/W-Verhältnissen in Produkt (3 : 1) und Edukt (1 : 1) hervorgeht. Bei den Untersuchungen wurde auch CO-Eliminierung beobachtet.

Das Reaktionsprodukt **1** kann nach chromatographischer Reinigung als braunschwarze, mäßig luftempfindliche Kristalle isoliert werden (Ausbeute 20%). Der Festkörper enthält diskrete Moleküle (Fig. 1). Im Molekül sind die beiden Mo-Atome und das W-Atom direkt zu einem gleichschenkligen Dreieck verknüpft, das von einer Benzylidengruppe durch drei C—M-Bindungen überdacht ist. Auf der entgegengesetzten Seite der Mo_2W -Ebene befinden sich eine die Mo—Mo-Bindung überbrückende CO-Gruppe sowie die beiden Br-Atome über den W—Mo-Bindungen. Drei weitere Liganden (Br, 2CO) vervollständigen das verzerrte Koordinationsoktaeder am Wolframatom. Die $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$ -Liganden an den Molybdänatomen können formal als je drei wechselseitig *cis*-stehende Liganden auf oktaedrischen Koordinationsplätzen dieser Atome betrachtet werden. Die Struktur gehört daher dem gleichen Typ an wie die bekannten^[1] Anionen $[\text{Mo}_3\text{O}_4\text{F}_9]^{5-}$, $[\text{W}_3\text{O}_4\text{I}_9]^{5-}$ sowie weitere Dreikern-Clusterverbindungen aus der Chemie von Mo^{IV} in wäßriger Lösung.

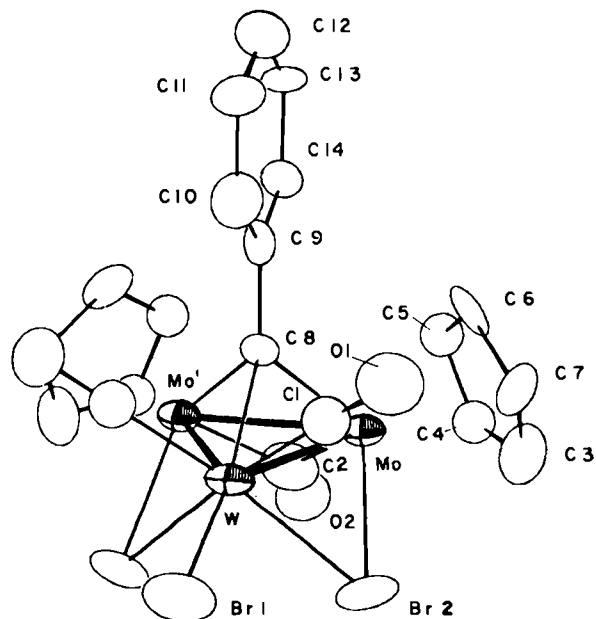


Fig. 1. ORTEP-Darstellung der molekularen Struktur von **1**. Der Metallcluster Mo_2W wurde durch stärker ausgeprägte Linien akzentuiert.

Wichtige Bindungslängen sind: Mo—Mo 276.6(3), Mo—W 264.7(2), Mo—CPh 198(1), W—CPh 215(2) pm. **1** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe Pnma mit $Z=4$; jedes Molekül weist eine kristallographische Spiegelebene auf, in welcher sich das W-Atom, $\mu\text{-CO}$, das terminale Br-Atom sowie die gesamte Benzylidengruppe befinden. Ordnet man die Oxidationszahlen – 1 für Br und C_5H_5 , – 2 für $\mu\text{-CO}$ und – 3 für CPh zu, so verbleiben acht Elektronen für den Mo_2W -Cluster. Nach früheren Untersuchungen der Bindungsverhältnisse in Clusterverbindungen dieses Strukturtyps^[3] resultiert daraus ein Satz von drei Einfachbindungen, während die übrigen beiden Elektronen delokalisierte symmetrische MOs mit leicht antibindendem Charakter (in bezug auf den Mo_2W -Ring) besetzen.

Eingegangen am 15. März 1982 [Z 149]