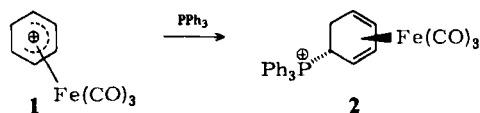


Metallorganische Varianten der Wittig-Reaktion: Synthese und Struktur von *trans*- $\mu(2-5:8-11-\eta$ - Dodecapentaen)-bis(tricarbonylisen)**

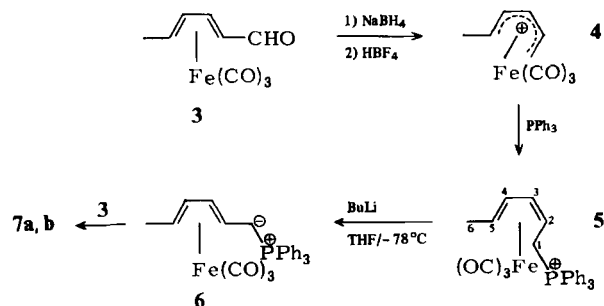
Von Andreas Hafner, Jost H. Bieri, Roland Prewo,
Wolfgang von Philipsborn und Albrecht Salzer*

Kationische Metallkomplexe vom Typ 1 reagieren leicht mit Nucleophilen, die das Dienylsystem im allgemeinen terminal und von der *anti*-Seite her angreifen. Das synthetische Potential dieser Reaktion wurde nutzbar gemacht^[1]. Bei Verwendung tertiärer Phosphane entstehen quantitativ metallkoordinierte Phosphoniumderivate vom Typ 2^[2a], die auf anderem Wege kaum zugänglich sind.

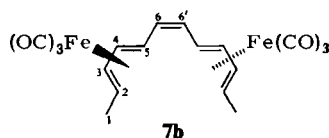


Sie können oxidativ dekomplexiert werden^[2b]; 2 selbst läßt sich nicht in ein stabiles Ylid umwandeln^[2a]. Dies gelingt erst bei Verwendung von Dimethyl(phenyl)phosphan^[2c].

Unsere Untersuchungen zeigen nun, daß bei Umsetzung acyclischer Dienylsysteme wie 4^[1] mit Triphenylphosphan und anschließender Deprotonierung mit *n*-Butyllithium stabile dunkelrote Lösungen des Ylidkomplexes 6 entstehen, die glatt mit 3^[3] in einer Wittig-Reaktion unter Bildung zweier isomerer Polyenkomplexe 7a und 7b im Verhältnis 1:3 reagieren^[4].



Die Produkte 7a und 7b haben die Summenformel $C_{12}H_{16}Fe_2(CO)_6$; ihre ^{13}C -NMR-Spektren lassen auf symmetrische Strukturen mit vier koordinierten und einer freien Doppelbindung schließen^[4]. Aufgrund der Symmetrie sowie der vorgegebenen (*E,E*)-Konfiguration von 3 können sie sich daher nur in der Konfiguration an C-6, C-6' unterscheiden. Anhand der Kopplung $^3J(C-5, HC-6')$ aus selektiv $\{^1H\}$ -entkoppelten ^{13}C -INEPT-Spektren ordnen wir 7a eine (*E*)-, 7b dagegen eine (*Z*)-Konfiguration an der mittleren Doppelbindung zu.



[*] Priv.-Doz. Dr. A. Salzer

Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Winterthurerstraße 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)

Prof. Dr. W. von Philipsborn, A. Hafner, Dr. J. H. Bieri, R. Prewo
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

[**] Reaktionen mit metallkoordinierten Olefinen, 2. Mitteilung. – 1. Mitteilung: [2b].

Beide Moleküle enthalten zwei (entartete) chirale Einheiten; sie können deshalb als Enantiomerenpaar oder als *meso*-Form vorliegen. Aus den spektroskopischen Daten von 7a und 7b läßt sich keine stereochemische Zuordnung ableiten, am wahrscheinlichsten erscheint jedoch für beide Moleküle eine *transoide* Anordnung der zwei $Fe(CO)_3$ -Gruppen. Für 7a wird dies durch die Röntgen-Strukturanalyse bestätigt (Fig. 1). Die Polyenkette ist fast planar, zeigt jedoch die bei komplexierten *s-cis*-Dienen übliche leichte Verdrehung der terminalen C–C-Bindungen.

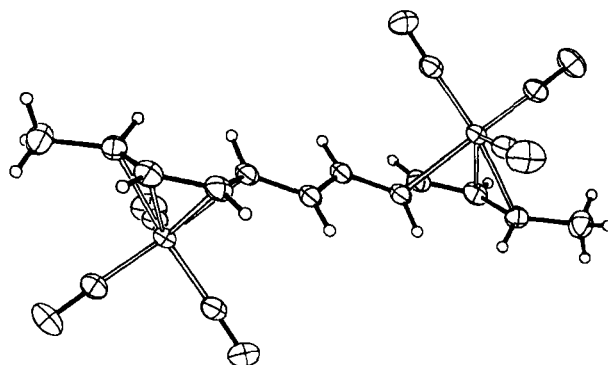
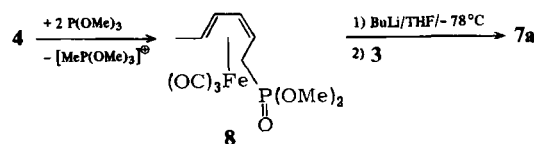


Fig. 1. Molekülstruktur des Komplexes 7a im Kristall. Strukturdaten (bei ca. $-140^\circ C$): $P2_1/c$; $a = 7.389(1)$, $b = 12.230(1)$, $c = 11.923(1)$ Å, $\beta = 117.83(1)^\circ$, $Z = 2$; 3448 symmetrieunabhängige Reflexe, $(\sin \theta)/\lambda \leq 0.76 \text{ Å}^{-1}$; $R = 0.036$, keine Absorptionskorrektur. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50485, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

7a und 7b sind weitgehend luftbeständig und auch bei höheren Temperaturen konfigurationsstabil. Sie sind in aliphatischen Lösungsmitteln mäßig, in Toluol oder $CHCl_3$ aber gut löslich. Bei Verwendung von Kalium-*tert*-butoxid zur Deprotonierung von 5 entsteht ausschließlich 7a, ebenso bei der Wittig-Horner-Variante, die durch Umsetzung von 4 mit Trimethylphosphit und spontanen Michaelis-Arbuzov-Zerfall des Primäraddukts zunächst zu 8 führt.



Die Wittig-Carbonylolefinierung ist eine Schlüsselreaktion in der präparativen organischen Polyenchemie^[5a, b], wurde jedoch gelegentlich auch zur Kettenverlängerung von Dien- $Fe(CO)_3$ -Komplexen benutzt^[5c]. In drei Punkten unterscheiden sich die hier beschriebenen von den herkömmlichen Reaktionen:

1. Die Reaktion kationischer Dienyl- $Fe(CO)_3$ -Komplexe mit Triphenylphosphan oder Trimethylphosphit liefert regiopezifisch anderweitig nur schwer zugängliche Dienylphosphoniumsalze oder -phosphonate.
2. Die nach Deprotonierung von 5 oder 8 zunächst gebildeten *cisoiden* Ylide sind offenbar nicht stabil; sie isomerisieren vollständig an C-2. Tatsächlich läßt sich 5 katalytisch mit CD_3ONa in CD_3OD zum isomeren (*E,E*)-Phosphoniumkomplex unter Deuterierung an C-1 umlagern^[2b]. Cyclischen Systemen wie 2 fehlt diese Stabilisierungsmöglichkeit; sie lassen sich deshalb nicht am Komplex in stabile Ylide umwandeln.

3. Bei Bildung des Ylids aus **5** mit *n*-BuLi und anschließender Umsetzung mit **3** wird nicht die sonst gefundene hohe (*E*)-Selektivität beobachtet, sondern das (*Z*)-Isomer bevorzugt. Verwendung von *t*BuOK nach Schlosser^[5d] wiederum führt unerwartet ausschließlich zum (*E*)-Isomer **7a**. Die Wittig-Horner-Reaktion hingegen zeigt die übliche (*E*)-Selektivität^[5b].

Eingegangen am 28. April 1983 [Z 364]

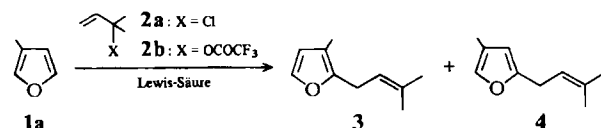
- [1] Vgl. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 30 (1982) 706; A. J. Birch, I. D. Jenkins in H. Alper: *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. 1, Academic Press, New York 1976.
[2] a) J. Evans, D. V. Howe, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* 61 (1973) C48; b) A. Hafner, A. Salzer, *Helv. Chim. Acta*, im Druck; c) G. Jaouen, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* 231 (1982) C21.
[3] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry*, Organoniron Compounds, Part B6, Springer, Berlin 1981.
[4] Trennung von **7a** und **7b** durch Lobar-Chromatographie: LiChroprep Si 60 (15–25 µm), Heptan. ¹³C-NMR (25.2 MHz, 25°C, CDCl₃, int. TMS, protonenrauschentkoppelt): **7a**: δ(CH₃) = 19.2, δ(C-2) = 57.0, δ(C-3,4) = 80.8, 85.0, δ(C-5) = 62.1, δ(C-6) = 132.4; **7b**: δ(CH₃) = 19.3, δ(C-2,5) = 56.2, 57.5, δ(C-3,4) = 82.4, 85.9, δ(C-6) = 131.7.
[5] a) H. Pommer, *Angew. Chem.* 89 (1977) 437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 16 (1977) 423; b) H. J. Bestmann, *Pure Appl. Chem.* 51 (1979) 515; c) R. C. Kerber in E. A. Koerner von Gustorf, F. W. Grevels, I. Fischler: *The Organic Chemistry of Iron*, Vol. 2, Academic Press, New York 1981; d) M. Schlosser, K. F. Christmann, *Liebigs Ann. Chem.* 708 (1967) 1.

Regiokontrollierte Prenylierung und Alkylierung von Furanen:

Herstellung von Rosenfuran und neuen Analoga**

Von Zeinhom M. Ismail und H. M. R. Hoffmann*

Die Friedel-Crafts-Alkylierung ist eine der wichtigsten Reaktionen von Arenen. Heteroarene sind weniger untersucht worden. Wir haben bereits eine Fülle von 2-Allylfuranen durch Silberionen-unterstützte Heterolyse von Allyliodiden in Gegenwart von Furanen^[2] erhalten; ähnliche Befunde wurden von anderen Gruppen mitgeteilt^[3]. Eine verbesserte Methodik zur Erzeugung von elektrophilen Zwischenstufen^[4] ermöglichte nun neuartige Alkylierungen der Furane **1a,b**: Die Prenylierung^[5] von 3-Methylfuran **1a** führt in einem Schritt ohne Polymerisation zu Rosenfuran **3** und dem neuen Isomer **4** (Tabelle 1).



Bei Vorversuchen mit **2a** und Silbertrifluoracetat erhielten wir **3** und **4** nur in sehr geringen Ausbeuten (Tabelle 1, Nr. 1); anscheinend ist **2a** nicht reaktiv genug. Das erwünschte Isomer **3** überwog im Verhältnis 4:1. Das gleiche Isomerenverhältnis wurde mit Zinkchlorid-Ether erhalten^[5a] (Nr. 2); obwohl bei –40°C gearbeitet wurde, zersetzte sich bei längerer Reaktionszeit ein Teil des Produkts,

[*] Prof. Dr. H. M. R. Hoffmann, Dr. Z. M. Ismail
Institut für Organische Chemie der Universität
Schneiderberg 1B, D-3000 Hannover

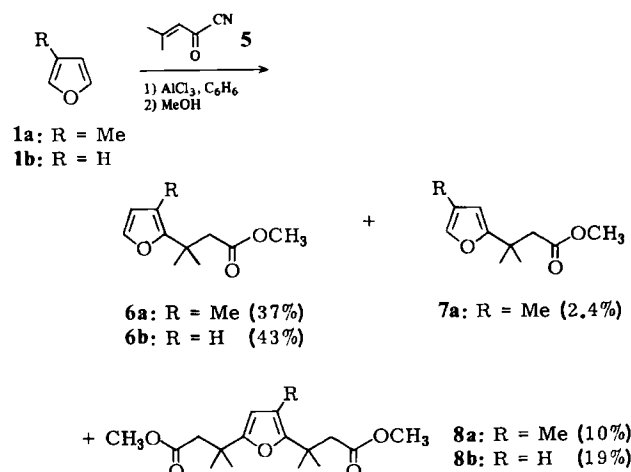
[**] Diese Arbeit wurde vom Niedersächsischen Minister für Wissenschaft und Kunst, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. F. J. Hamerschmidt, Dragoco, für GC-MS-Messungen und Dr. E. J. Brunke für die sensorischen Bewertungen. Anmerkung bei der Korrektur (12. Aug. 1983): Nachdem unsere Arbeit eingereicht war, haben G. A. Kraus und P. Gottschalk, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 2727, die durch Iodtrimethylsilan induzierte vinyloge Addition von Furanen an Enone beschrieben.

Tabelle 1. Synthese von Rosenfuran **3** und seinem Isomer **4** durch Prenylierung von 3-Methylfuran **1a**.

Nr.	Experimentelle Bedingungen	Verhältn. 3:4	Ausb. [%] 3+4
1	2a , [a], AgOCOCF ₃ , Pentan, RT, 17 h	80:20	5 [b]
2	2a , ZnCl ₂ ·Et ₂ O [c], CH ₂ Cl ₂ , –40°C, 1 h	80:20	30 [d]
3	2b , ZnI ₂ , CH ₂ Cl ₂ , Rückfluß, 2 h	74:26 [e]	73
4	2b , ZnI ₂ , CH ₂ Cl ₂ , RT, 18 h	89:11 [e]	73

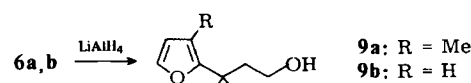
[a] A. J. Ultee, *J. Chem. Soc.* 1948, 530. [b] Der Umsatz an **1a** war sehr gering; das meiste **1a** wurde zurückgewonnen. Polymerisation der Produkte wurde nicht beobachtet. [c] Siehe [5a]. [d] Außerdem entstanden nicht identifizierte Produkte mit längerer GC-Retentionszeit. Bei Raumtemperatur wurden in 10 min 17% **3**+**4** gebildet (GC). Längere Reaktionszeit ergab Teere. [e] Produktverhältnisse wurden durch GC und unabhängig davon durch ¹H-NMR ermittelt.

so daß nur 30% Gesamtausbeute erreicht wurden. Wir aktivierten daher den Allylalkohol durch Trifluoracetylierung zu **2b** und fanden, daß die Prenylierung mit **2b** in siedendem Dichlormethan mit guter Ausbeute verlief (Nr. 3). Die Regioselektivität nahm bei tieferer Temperatur zu (89:11, Nr. 4). Tertiäre Alkylierung von **1a** ließ sich in keinem Fall nachweisen.



Schema 1. Tertiäre Alkylierung von **1a,b** mit 4-Methyl-2-oxo-3-pentenenitril **5** in Gegenwart von AlCl₃.

Wir haben jedoch tertiäre Alkylgruppen auf anderem Weg in Furane einführen können, und zwar mit 4-Methyl-2-oxo-3-pentenenitril **5**^[7] in Gegenwart von Aluminiumchlorid in Benzol (Schema 1). Dieses Reagens wirkt stärker regioselektiv als die Prenylierungsreagentien: Das Verhältnis **6a**:**7a** beträgt 94:6. Der Ester **6a**, eine Verbindung vom *cis*-Jasmon-Typ, hat einen interessanten, süßen, blumigen Duft. **6a** und **6b** wurden auch zu den Alkoholen **9a** bzw. **9b** reduziert.



Die Einführung von *funktionalisierten* tertiären Alkylgruppen in Furane mit unserer Methode geht über die einfache *tert*-Butylierung hinaus, die kürzlich beschrieben wurde^[8]. Wie wir zeigen konnten, lassen sich Zersetzung und Polymerisation bei der elektrophilen Alkylierung von Furanen wie **1a,b** vermeiden. Schließlich verläuft die Reaktion sowohl bezüglich des Furans als auch bezüglich des ambidenten Elektrophils regioselektiv.

Eingegangen am 29. April 1983 [Z 370]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 985–993