

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]

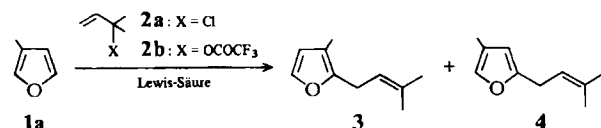
- [1] Vgl. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 30 (1982) 706; A. J. Birch, I. D. Jenkins in H. Alper: *Transition Metal Organometallics in Organic Synthesis*, Vol. 1, Academic Press, New York 1976.
[2] a) J. Evans, D. V. Howe, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Organomet. Chem.* 61 (1973) C48; b) A. Hafner, A. Salzer, *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, protonenrauschenkoppelt): **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 Furan **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

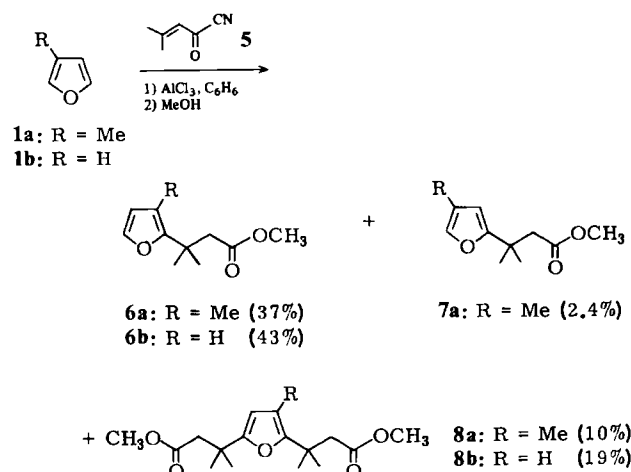
[**] Diese Arbeit wurde vom Niedersächsischen Minister für Wissenschaft und Kunst, von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. F. J. Hamerschmidt, Dragoco, für GC-MS-Messungen und Dr. E. J. Brunke für die sensorischen Bewertungen. Anmerkung 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

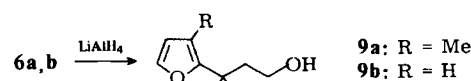
[a] A. J. Ultée, *J. Chem. Soc.* 1948, 530. [b] Der Umsatz an **1a** war sehr gering; das meiste **1a** wurde zurückgewonnen. Polymerisation der Produkte wurde nicht beobachtet. [c] Siehe [5a]. [d] Außerdem entstanden nicht identifizierte Produkte mit längerer GC-Retentionszeit. Bei Raumtemperatur wurden 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-pentennitril **5** in Gegenwart von AlCl₃.

Wir haben jedoch tertiäre Alkylgruppen auf anderem Weg in Furan einführen können, und zwar mit 4-Methyl-2-oxo-3-pentennitril **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 Furan 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

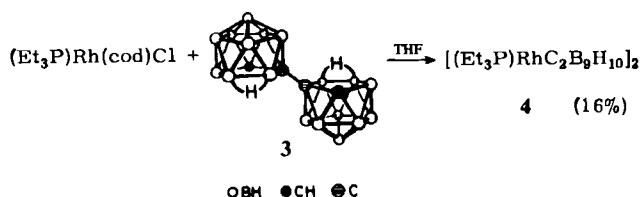
- [2] H. M. R. Hoffmann, N. F. Janes, *J. Chem. Soc. C* 1969, 1456.
 [3] a) P. H. Boyle, J. H. Coy, H. N. Dobbs, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 1972, 1617; b) M. Elliott, N. F. Janes, B. C. Pearson, *J. Chem. Soc. C* 1971, 2251; c) P. G. Wiering, H. Steinberg, T. J. de Boer, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 96 (1977) 119.
 [4] a) H. M. R. Hoffmann, J. Matthei, *Chem. Ber.* 113 (1980) 3837; b) R. Henning, H. M. R. Hoffmann, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 2305; c) H. M. R. Hoffmann, R. Henning, *Helv. Chim. Acta* 66 (1983) 828.
 [5] a) Siehe auch H. Klein, A. Erbe, H. Mayr, *Angew. Chem.* 94 (1982) 63; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 82; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 105; b) M. T. Reetz, *ibid.* 94 (1982) 97 bzw. 21 (1982) 96, zit. Lit.
 [7] a) Siehe H. M. R. Hoffmann, K. Haase, Z. M. Ismail, S. Preftitsi, A. Weber, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3880; b) Z. M. Ismail, H. M. R. Hoffmann, *Angew. Chem.* 94 (1982) 862; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) 859; *Angew. Chem. Suppl.* 1982, 1819; c) A. Jellal, M. Santelli, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 4487.
 [8] J. E. Fitzpatrick, D. J. Milner, P. White, *Synth. Commun.* 12 (1982) 489; D. N. Munro, D. J. Milner, *Chem. Ind. (London)* 1982, 603.

Synthese und Strukturanalyse von $[(Et_3P)RhC_2B_9H_{10}]_2$ – ein zweikerniges Rhodacarbaboran mit vier Bindungen zwischen zwei Ikosaedern**

Von Paul E. Behnken, Carolyn B. Knobler und M. Frederick Hawthorne*

Bei Untersuchungen zur Homogenkatalyse von Olefinhydrierungen durch *closo*-3,3-(PPh₃)₂-3-(H)-3,1,2-RhC₂B₉H₁₁ 1^[1] haben wir das (Phosphan)rhodacarbaboran $[(Ph_3P)RhC_2B_9H_{11}]_2$ 2 gefunden und seine Molekülstruktur bestimmt^[2]. Dieser zweikernige Komplex entsteht formal aus zwei Molekülen 1 unter H₂-Abspaltung und Freisetzung von zwei Phosphanliganden. Besonders interessant hierbei sind die Rh-H-B-Wechselwirkungen, welche die Rh-Rh-Bindung und die Stereoselektivität ihrer Bildung begünstigen: Durch die Teilnahme von zwei terminalen B-H-Bindungen an diesen Wechselwirkungen wird von den sechs möglichen stereoisomeren Reaktionsprodukten ausschließlich 2 gebildet, dessen beide Enantiomere in der Elementarzelle des Kristallgitters vorliegen.

Um weitere Einblicke in die Natur solcher Wechselwirkungen zu gewinnen, setzten wir nun Cyclooctadien(triethylphosphan)rhodium(I)-chlorid mit dem Caesiumsalz des Dianions $[7-(7'-7'',8'-C_2B_9H_{11})-7,8-C_2B_9H_{11}]^{2-}$ 3^[3] in siedendem Tetrahydrofuran (15 h Rückfluß) um und erhielten so mit 16% Ausbeute die dunkelblaue Verbindung 4.



Kristalle von 4 enthalten Moleküle (Fig. 1), in denen zwei Rhodacarbaboran-Ikosaeder symmetrisch über drei Ecken miteinander verknüpft sind. Wie in der Vorstufe des Carbaborans 3 sind die Kohlenstoffatome C1 und C1' kovalent einander gebunden. Jedes der beiden C₂B₉-Fragmente wird von einem Rhodiumatom vervollständigt (Rh3 und Rh3'), deren gegenseitiger Abstand von 2.725(1) Å einer RhRh-Einfachbindung^[4] entspricht (der vergleichbare Abstand in 2 beträgt 2.763(1) Å).

[*] Prof. Dr. M. F. Hawthorne, P. E. Behnken, Dr. C. B. Knobler
 Department of Chemistry and Biochemistry, University of California
 Los Angeles, CA 90024 (USA)

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

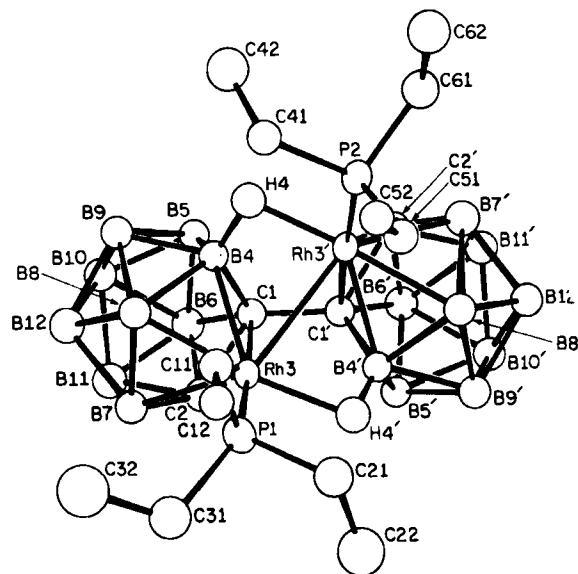


Fig. 1. ORTEP-Darstellung des zweikernigen Rhodiumkomplexes $[(Et_3P)RhC_2B_9H_{10}]_2$ 4. Zur besseren Übersicht wurden lediglich die brückenbildenden H-Atome eingezeichnet. Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung ($R_w = 0.036$) siehe Supplement.

Unterstützt wird die Metall-Metall-Bindung durch zwei Rh-H-B-Dreizentrenwechselwirkungen (die Abstände 2.306(7) und 2.323(7) Å für Rh3-B4' bzw. Rh3'-B4, 1.92(7) und 1.85(7) Å für Rh3-H4' bzw. Rh3'-H4 sind den analogen Abständen in 2 ähnlich). Das Molekül 4 hat C₂-Symmetrie, die Drehachse verläuft durch die Mitte der Bindungen Rh3-Rh3' sowie C1-C1'. Anders als in der asymmetrischen Struktur von 2 werden in 4 die Rh-H-B-Wechselwirkungen durch die C1-C1'-Bindung auf die Ikosaederecken B4 und B4' beschränkt, die C1 bzw. C1' benachbart sind.

Der Carbaboranligand 3 ist aufgrund der Asymmetrie seiner C₂B₉H₁₁-Hälften diastereomer; die Spiegelebene beider Fragmente wird durch Substitution an je einem der Kohlenstoffatome vernichtet, und 3 besteht aus zwei chemisch unterscheidbaren Stereoisomeren (¹B-NMR-spektroskopisch nachweisbar), die sich in der Konfiguration einer C₂B₉H₁₁-Einheit unterscheiden. Das ³¹P-NMR-Spektrum (C₆D₆/THF = 1:9, 20°C) der chromatographisch gereinigten Verbindung 4 zeigt Signale, die sich dem Molekül 4 ($\delta = 34.4$, d, $J_{PRh} = 173$ Hz) und einem unsymmetrischen Molekül ($\delta = 32.3$, $J_{PRh} = 177$ Hz; $\delta = 29.2$, $J_{PRh} = 149$, $^3J_{PP} = 6.6$ Hz) zuordnen lassen, in dem die ikosaedrischen Fragmente entgegengesetzte Konfiguration haben. Eine hypothetische Struktur für das unsymmetrische Isomer von 4 weist sowohl eine Rh-H-C- als auch eine Rh-H-B-Wechselwirkung auf. Inversion einer C₂B₉H₁₁-Einheit bei intakten C1-C1'- und Rh3-Rh3'-Bindungen sollte zu einer Wechselwirkung zwischen C2 und Rh3' führen. Wechselwirkungen dieses Typs wurden bei Strukturuntersuchungen bereits charakterisiert^[5].

Eingegangen am 26. April 1983 [Z 355]
 Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 929-944

- [1] T. E. Paxson, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 4674.
 [2] R. T. Baker, R. E. King III, C. B. Knobler, C. A. O'Con, M. F. Hawthorne, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 8266.
 [3] M. F. Hawthorne, D. A. Owen, J. W. Wiggins, *Inorg. Chem.* 10 (1971) 1304.
 [4] F. A. Cotton, T. R. Felthouse, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 584.
 [5] Y. W. Yared, S. L. Miles, R. Bau, C. A. Reed, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7076.