

Katalysator^[5]. Das dabei entstehende hochaktive Magnesium reagiert unter starker Wärmetönung mit dem Übergangsmetallsalz, das in Gegenwart von Elektronendonoren zu den entsprechenden Komplexen umgesetzt wird.

Aus Cobalsalzen, 1,5-Cyclooctadien (COD) und Cyclopentadienderivaten erhält man glatt in einer Stufe η^5 -Cyclopentadienylcobalt-Halbsandwichkomplexe, denen als Katalysatoren für die Synthese von Pyridinen aus Alkinen und Nitrilen Bedeutung zukommt^[6]. Ein Überschuß an COD nimmt den aktiven Wasserstoff aus dem Cyclopentadien unter Bildung von Cycloocten auf.

Für den Erfolg der Synthese ist entscheidend, daß der Katalysator ständig hochreaktives Magnesium nachliefer. Ein wesentlicher Vorteil dieser Direktsynthese von Übergangsmetallkomplexen unter Verwendung von Anthracenaktiviertem Magnesium ist ihre außerordentliche Variabilität: Wir konnten somit bisher auch Metallocene (Cp_2V , Cp_2Co , Cp_2Fe), η^3 -Allylkomplexe von Co und Ni, Olefin-Metall(0)-Verbindungen ($Ni(COD)_2$, $Pt(COD)_2$, $Mo(Butadien)_3$) sowie Phosphankomplexe ($Pd(PPh_3)_4$, $Ni(C_2H_4)[P(OC_6H_4Me)_3]_2$) herstellen. Alle diese Spezies sind wiederum Katalysatoren für organische Reaktionen.

Typische Arbeitsvorschrift: Zu 7.2 g (300 mmol) Magnesium-umpulver (Korngröße <0.1 mm) werden unter Argon 1.1 g (6.2 mmol) Anthracen, 300 mL THF (über $NaAlEt_4$ /LiAlH₄ gereinigt) und 0.1 mL Methyliodid gegeben. Unter Rühren bei 23°C entsteht eine gelbgrüne Lösung, aus der sich in ca. 1–2 h orangefarbenes Anthracenmagnesium abscheidet. Man behandelt die Mischung 3 h im Ultraschallbad und erwärmt unter Rühren auf 65°C. Nach Zugabe von 27.0 g (250 mmol) COD und 7.3 g (111 mmol) monomerem Cyclopentadien wird die Wärmequelle entfernt und innerhalb 15 min 35.6 g (100 mmol) festes Cobalt(III)-acetylacetonat portionsweise eingerührt, wobei es zu heftigem Rückfluß kommt. Nach Abkühlen auf 20°C filtriert man über eine G3-Glasfritte und engt das klare Filtrat im Hochvakuum bis zur Trockne ein. Den Rückstand nimmt man in 500 mL Pentan auf und filtriert erneut über eine G3-Glasfritte. Aus der Lösung kristallisiert der Komplex (COD) $CoCp$ bei –80°C. Die orange-braunen Kristalle werden mit kaltem Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet; Ausbeute 18.4 g (79.1%).

Eingegangen am 19. Mai 1983 [Z 391]

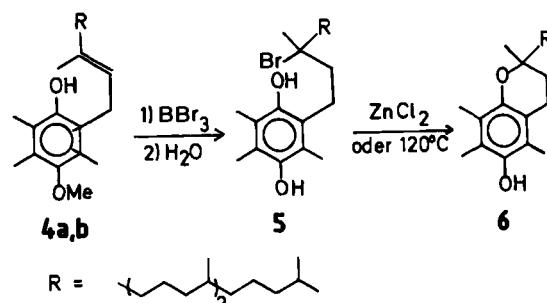
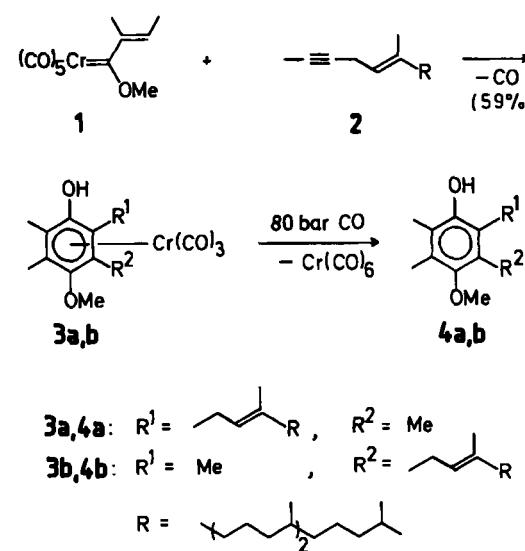
- [1] G. Wilke et al., DBP 1 191 375 (20. 04. 60/16. 12. 65), Studiengesellschaft Kohle m.b.H.; *Chem. Abstr.* 63 (1965) 7045; P. W. Jolly in *Ullmanns Enzyklopädie der technischen Chemie*, 4. Aufl., Bd. 16, S. 587, Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [2] a) H.-F. Klein, H. H. Karsch, *Chem. Ber.* 108 (1975) 944; W. Gausig, G. Wilke, *Angew. Chem.* 93 (1981) 201; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 186; b) J. R. Blackborow, D. Young: *Metal Vapour Synthesis in Organometallic Chemistry*, S. 179, Springer, Berlin 1979; c) Y.-H. Lai, *Synthesis* 1981, 586.
- [3] a) B. Bogdanović, S.-T. Liao, M. Schwickardi, P. Sikorsky, B. Spliethoff, *Angew. Chem.* 92 (1980) 845; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 818; b) B. Bogdanović, S.-T. Liao, K. Schlichte, 3rd Int. Symp. Homogeneous Catalysis, Abstr. C32 (1982) 104; c) B. Bogdanović, S.-T. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.*, im Druck.
- [4] H. Bönnemann, B. Bogdanović, DBP 3 205 550.1 (Prior. 17. 02. 82); Eur. Pat. 83 101 246.3 (10. 02. 83), Studiengesellschaft Kohle m.b.H.
- [5] Nach V. Dehmlow, Diskussionsbeitrag auf der Chemiedozententagung 1983 in Dortmund, ist dies ein Beispiel für nullwertig transferiertes Metall.
- [6] H. Bönnemann, *Angew. Chem.* 90 (1978) 517; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 505; H. Bönnemann, M. Samson, DBP 2 840 460 (16. 09. 78), Studiengesellschaft Kohle m.b.H.; H. Bönnemann, B. Bogdanović, W. Brijoux, R. Mynott: *Catalysis in Organic Chemistry*, Marcel Dekker, New York 1983; H. Bönnemann, W. Brijoux „The Cobalt-catalyzed Synthesis of Pyridine and its Derivatives“ in R. Ugo: *Aspects of Homogeneous Catalysis*, Vol. 5, D. Reidel, Dordrecht, im Druck.

Eine Carben-Komplex-Route zu Vitamin E**

Von Karl Heinz Dötz* und Werner Kuhn

In der Koordinationssphäre von Chrom(0) lassen sich Alkin-, Carbonyl- und ungesättigte Carben-Liganden zu metallkoordinierten Arenen cyclisieren^[1,3]. Nachdem dieser Reaktionstyp bereits für Synthesen in der Vitamin-K-Reihe ausgenutzt werden konnte^[5], haben wir unsere Arbeiten auf Vitamin E ausgedehnt.

Der Carben-Komplex Pentacarbonyl[(E)-1-methoxy-2-methyl-2-butenyldien]chrom 1 reagiert mit (E)-6,10,14,18-Tetramethyl-5-nonadecen-2-in (Methylphytylacetylen) 2 zum metallkoordinierten Hydrochinon-Derivat 3, das als Isomerengemisch **a** : **b** = 70 : 30 entsteht und durch Säulen-chromatographie an Silicagel getrennt werden kann. Der Tricarbonylchrom-Rest läßt sich bei Raumtemperatur unter CO-Druck quantitativ abspalten, wobei das für die Herstellung des Carben-Komplexes 1 benötigte Hexacarbonylchrom zurückgewonnen wird.



schritt gelingt in bekannter Weise mit Lewis-Säuren wie wasserfreiem Zinkchlorid^[11]. Als vorteilhafter erweist sich

[*] Priv.-Doz. Dr. K. H. Dötz, W. Kuhn
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[**] Vitamin-Synthesen mit Carben-Komplexen, 5. Mitteilung. – 4. Mitteilung: [1].

jedoch der thermisch induzierte Ringschluß, der praktisch quantitativ zu α -Tocopherol (Vitamin E) 6 führt.

Eingegangen am 5. April,
ergänzt am 4. Juli 1983 [Z 384]

Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 1045-1052

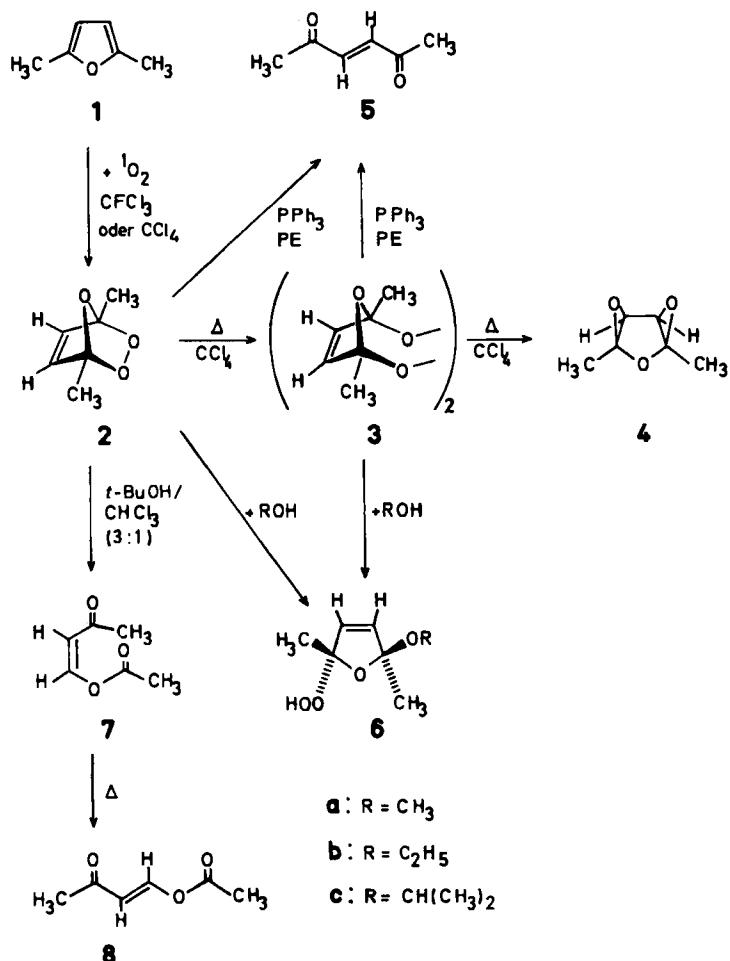
- [1] K. H. Dötz, W. Kuhn, *J. Organomet. Chem.*, im Druck.
 - [3] K. H. Dötz, R. Dietz, *Chem. Ber.* **111** (1978) 2517.
 - [5] K. H. Dötz, I. Pruskil, J. Mühlmeier, *Chem. Ber.* **115** (1982) 1278.
 - [10] J. F. W. McOmie, D. E. West, *Org. Synth. Coll. Vol. V* 1973, 412.
 - [11] P. Karrer, H. Fritzsche, B. H. Ringier, H. Salomon, *Helv. Chim. Acta* **21** (1938) 520.

[4 + 2]-Cycloaddition von Singulett-Sauerstoff an 2,5-Dimethylfuran: Isolierung und Reaktionen des monomeren und dimeren Endoperoxids**

Von *Klaus Gollnick** und *Axel Griesbeck*

*Professor Günther O. Schenck zum 70. Geburtstag
gewidmet*

G. O. Schenck et al.^[1] postulierten als Primärprodukt der photosensibilisierten Oxygenierung von 2,5-Dimethylfuran 1 das Endoperoxid 2. Wir berichten nun über die erstmalige Isolierung von monomerem 2. Durch mit Tetraphenylporphin photosensibilisierte Oxygenierung (Singulett-Sauerstoff-Reaktion) von 1 in Freon 11 (CFCl₃) bei Raumtemperatur, Abziehen des Lösungsmittels im Hochvakuum und anschließende Destillation des Rückstands bei



5°C/10⁻³ Torr in eine auf -78°C gekühlte Falle erhielten wir das *monomere* Endoperoxid **2**^[2a, b]. Während lösungsmittelfreies **2** in Mengen über etwa 100 mg stets explodiert, wandelt es sich in inerten Lösungsmitteln wie Benzol oder CCl₄ bei Raumtemperatur langsam, bei 55–60°C schnell und quantitativ in das schon früher nachgewiesene^[11] *dimere* Endoperoxid **3**^[2c] um^[3]. Weitere Temperaturerhöhung führt zum bisher nur in Lösung beobachteten^[4b] *cis*-Bis-epoxid **4**^[2d] und zu Polymeren (ca. 4:1).

2, aber auch 3, läßt sich in Benzol oder CCl_4 durch eine Lösung von Triphenylphosphoran in Petrolether (PE) zum bekannten Diketon 5^[2e] reduzieren. Löst man 2 in Methanol, Ethanol oder Isopropylalkohol, so entsteht jeweils nur eines der beiden *cis-trans*-isomeren Alkoxyhydroperoxide (vermutlich jeweils das *trans*-Isomer) 6a-c^[2f], wie wir aus den protonenentkoppelten ^{13}C -NMR-Spektren von 6a und 6b schließen. 6a-c können, wie für 6a lange bekannt^[1], auch direkt durch $^1\text{O}_2$ -Reaktion von 1 im entsprechenden Alkohol hergestellt werden. Interessanterweise werden die gleichen Alkoxyhydroperoxide auch durch Auflösen des dimeren Endoperoxids 3 in diesen Alkoholen erhalten. Eventuell handelt es sich hierbei um ein Afsangen des monomeren Endoperoxids 2, das in den Alkoholen im Gleichgewicht mit 3 vorliegt.

tert-Butylalkohol addiert sich nicht an **2**; vielmehr entsteht sowohl beim Auflösen von **2** als auch bei der $^1\text{O}_2$ -Reaktion mit **1** in *t*BuOH/CHCl₃ (3:1) das bisher nicht bekannte *cis*-3-Oxo-1-butenylacetat **7**^[2a], das thermisch in das *trans*-Isomer **8**^[2b, 5] umgelagert werden kann. Statt *tert*-Butylalkohol zu addieren, was sterisch nicht möglich ist, lagert sich **2** nach dem Baeyer-Villiger-Typ um; dabei ist die Vinyl-Wanderung zu **7** vor der CH₃-Wanderung bevorzugt^[6].

Eingegangen am 2. Mai,
ergänzt am 10. Juni 1983. [Z 374]

- [1] C. S. Foote, M. T. Wuesthoff, S. Wexler, I. G. Burstain, R. Denny, G. O. Schenck, K. H. Schulte-Elte, *Tetrahedron* 23 (1967) 2583.

[2] a) Elementaranalytische und spektroskopische Daten sind in Einklang mit den angegebenen Strukturen. - b) 2: gelbliches Öl; MG: 128.1 (ber.), 144 (osmometrisch in Benzol); $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4 , 80 MHz): δ = 1.70 (s, 2 CH_3), 6.25 (s, 2 olef. H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3 , 80 MHz): δ = 13.478 (q, 2 CH_3), 112.342 (s, 2 C_2CO_2), 124.119 (d, $-\text{CH}-$). - c) 3: gelblicher Feststoff, Fp = 143°C (Zers.) (aus Ether/Petrolether 1:1); MG: 256.2 (ber.), 254 (osmometrisch in Aceton); $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.81 (s, 4 CH_3), 6.31 (s, 4 olef. H). - d) 4: farblose Flüssigkeit; $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.58 (s, 2 CH_3), 3.42 (s, 2 tert. H). - e) 5: farblose Nadeln (Subl.), Fp = 83°C (78°C [1]); $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.28 (s, 2 CH_3), 6.67 (s, 2 olef. H). - f) 6a: farblose Kristalle, Fp = 81°C (76°C [1]); $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.47 (s, CH_3), 1.53 (s, CH_3), 3.33 (s, OCH_3), 5.99 (AB-System, 2 olef. H), 8.63 (s, OOH); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 22.262 (q, CH_3), 25.109 (q, CH_3), 51.007 (q, OCH_3), 131.636 (d, $-\text{C}-$), 134.634 (d, $-\text{CH}-$), 111.554 (s, C_2CO_2), 114.159 (s, C_2CO_2). Das protonenentkoppelte Spektrum zeigt nur einen Satz von ^{13}C -Signalein. - 6b: farbloses Öl; $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.17 (t, OCH_2CH_3 , J = 7 Hz), 1.49 (s, CH_3), 1.55 (s, CH_3), 3.63 (m, OCH_2CH_3), 5.95 (AB-System, 2 olef. H); $^{13}\text{C-NMR}$: δ = 15.508 (q, OCH_2CH_3), 22.353 (q, CH_3), 25.594 (q, CH_3), 58.851 (t, OCH_2CH_3), 131.333 (d, $-\text{CH}-$), 135.088 (d, $-\text{CH}-$), 111.221 (s, C_2CO_2), 114.068 (s, C_2CO_2). Das protonenentkoppelte Spektrum zeigt nur einen Satz von ^{13}C -Signalein. - 6c: farbloses Öl; $^1\text{H-NMR}$: δ = 1.18 (d, $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$), 1.54 (br. s, 2 CH_3), 4.00 (sept., $\text{OCH}(\text{CH}_3)_2$, J = 6 Hz), 5.93 (AB-System, 2 olef. H). - g) 7: gelbliche Flüssigkeit, Kp ≈ 67–70°C/10 Torr; $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.29 (s, CH_3), 2.41 (s, CH_3), 5.45 (d, olef. H, J = 7 Hz), 7.60 (d, olef. H, J = 7 Hz). - h) 8: gelbliche Flüssigkeit, Kp ≈ 74–76°C/10 Torr (71–72°C/10 Torr [5]); $^1\text{H-NMR}$: δ = 2.25 (s, CH_3), 3.31 (s, CH_3), 5.86 (d, olef. H, J = 13 Hz), 8.10 (d, olef. H, J = 13 Hz).

[3] Für 2 in CCl_4 wurden zwei verschiedene $^1\text{H-NMR}$ -Spektren mitgeteilt. Nach unseren Ergebnissen beobachteten Adam et al. [4a] tatsächlich das monomere 2, Graziano et al. [4b] dagegen eher das dimere 3.

[4] a) W. Adam, K. Takayama, *J. Org. Chem.* 44 (1979) 1727; b) M. L. Graziano, M. R. Iesce, R. Scarpati, *J. Chem. Soc. Perkin I* 1982, 2007.

[5] L. R. Fedor, N. C. De, S. K. Gurwara, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2906.

[6] I. Saito, A. Nakata, T. Matsuura, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1697, fanden beim Endoperoxid von 1,3-Di-*tert*-butylisobenzofuran eine analoge Umlagerung vom Baeyer-Villiger-Typ.

[*] Prof. Dr. K. Gollnick, A. Griesbeck
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, D-8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.