

zeste bisher beobachtete Eisen-Kohlenstoff-Abstand und 28 pm kürzer als der vergleichbare Eisen-Carbenkohlenstoff-Abstand in **1**^[2]. Die Carbiningruppe ist zum Phosphoranliganden hin, die äquatorialen Carbonylgruppen sind von ihm weggeneigt. Der Fe-P-Abstand beträgt 226.4(2) pm (Carbinchrom-Komplexe Cr-P 246.4 pm^[7]); die Bindungslänge Fe-C(Carbonyl) ist bei der axialen CO-Gruppe (180.6(6) pm) geringfügig kürzer als bei den äquatorialen (Fe-C1 182.6(6), Fe-C3 181.9(6) pm).

Arbeitsvorschrift:

Alle Arbeiten wurden unter N₂-Schutz mit wasser- und sauerstofffreien Lösungsmitteln durchgeführt. **2**: Eine Lösung von 8 g (24.6 mmol) **1** [2] in 500 mL *n*-Hexan versetzt man mit 5.15 g (19.6 mmol) Triphenylphosphoran und erhitzt das Gemisch 5 h unter Rückfluß, wobei **2** gegen Ende der Reaktion auszufallen beginnt. Das Lösungsmittel wird im Hochvakuum entfernt und der Rückstand an Silicagel chromatographiert. Nach Abtrennung des nicht umgesetzten Carbenkomplexes mit Pentan läßt sich **2** mit CH₂Cl₂ eluieren. Nach Abziehen des Solvens wird **2** aus Pentan/CH₂Cl₂ umkristallisiert; Ausbeute 8.11 g (59%), gelbe Kristalle, Fp = 110–115°C (Zers.). – **3**: 4.88 g (8.7 mmol) **2** gelöst in 100 mL CH₂Cl₂ werden bei –100°C mit 2 mL (23.0 mmol) BCl₃ versetzt. Dann erwärmt man die anfänglich dunkelgrüne Lösung innerhalb von 3 h auf –25°C, engt auf 30 mL ein und fällt **3** mit 100 mL vorgekühltem Diethylether als gelbe Flocken aus. **3** erhält man analysenrein durch mehrmalige Umkristallisation aus Et₂O/CH₂Cl₂ (1 : 1) als gelborange Rhomben; Ausbeute 1.63 g (28%), Fp = 110–118°C (Zers.).

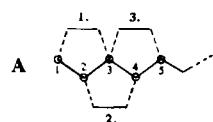
Eingegangen am 12. Juni,
in veränderter Fassung am 3. August 1984 [Z 876]

- [1] E. O. Fischer, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **100** (1975) 59.
- [2] E. O. Fischer, J. Schneider, K. Ackermann, *Z. Naturforsch.* **B39** (1984) 468.
- [3] a) M. Nitay, W. Priester, M. Rosenblum, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 3620; b) S. J. LaCroce, K. P. Menard, A. R. Cutler, *J. Organomet. Chem.* **190** (1980) C79; c) J. J. Bonnet, R. Mathieu, R. Poilblanc, J. A. Ibers, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 7487.
- [4] F. A. Cotton, R. V. Parish, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1440.
- [5] D. J. Daresbourg, M. Y. Daresbourg, *Inorg. Chem.* **9** (1970) 1691.
- [6] **2**: $a = 1312.0(2)$, $b = 1799.7(3)$, $c = 1468.3(3)$ pm, $\beta = 92.98(1)$ °, $V = 3462.3 \cdot 10^6$ pm³, P_2/n , $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.44$ g/cm³, $T = -40^\circ\text{C}$, 4187 Strukturfaktoren ($F \geq 3\sigma(F)$), $2^\circ \leq 2\delta \leq 48^\circ$, Mo_{Kα} ($\lambda = 71.069$ pm, Graphit-Monochromator), $R_1 = 0.063$, $R_2 = 0.072$ (Syntex/XTL); BCl₃ und CH₂Cl₂ fehlgeordnet. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 50961, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] H. Fischer, A. Motsch, U. Schubert, D. Neugebauer, *Angew. Chem.* **93** (1981) 483; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **20** (1981) 463.

Iterative Cyclopentan-Anellierung von α,β -Enonen**

Von Maria Dorsch, Volker Jäger* und Wolfgang Spölein

Polycyclopentanoide Verbindungen^[1], zu denen prominente biologisch aktive Naturstoffe und theoretisch interessante Moleküle zählen, werden heute vielerorts synthetisiert^[1b]. Dabei sind effiziente Verfahren für iterative Cyclopentan-Anellierungen rar geblieben^[1, 2]. Wir berichten hier



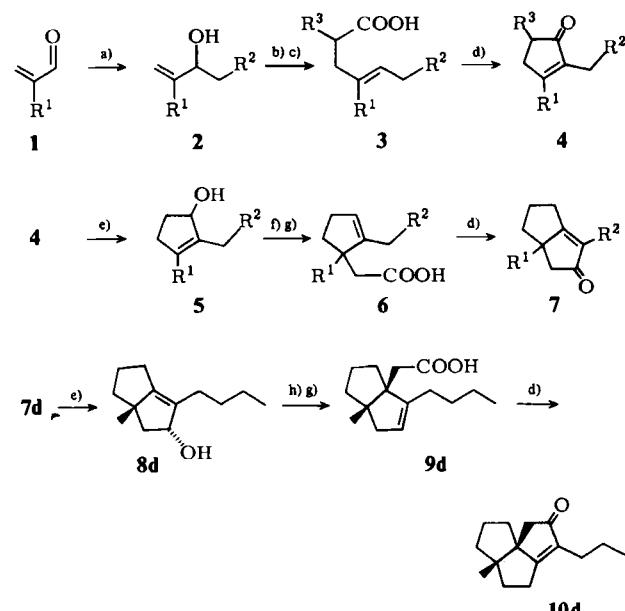
[*] Prof. Dr. V. Jäger, Dipl.-Chem. M. Dorsch, Dipl.-Chem. W. Spölein
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Dr. E. Guntrum und M. Treiber danken wir für einige Versuche. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Bayer AG, der BASF AG, der Haarmann & Reimer GmbH und der Hoechst AG unterstützt.

über ein Verfahren, bei dem in jeweils vier Schritten substituierte α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen in ring-homologe Cyclopentenone umgewandelt werden; bisher gelang uns die Synthese mono- und bicyclischer Enone sowie eines tricyclischen Enons.

Wichtige Einzelschritte des in **A** formulierten Anellierungsprinzips sind (siehe Schema 1):

1. Allylalkohol-Herstellung aus einem α,β -Enon durch LiAlH₄-Reduktion oder Grignard-Addition;
2. Claisen-Umlagerung nach Johnsons Orthoester^[3a, b] oder Irelands Ketenacetal-Variante^[3b-d] mit Hydrolyse zu 4-Alkensäuren^[3e];
3. Polyphosphorsäure(PPA)-induzierte Cyclodehydratisierung^[1, 4] zu Cyclopentenonen, bei eventuell vorgesetzter, gezielter C=C-Verschiebung.



Schema 1. Iterative Cyclopentan-Anellierungen. a) R²—CH₂MgI, Et₂O, 0°C; verdünnte Salzsäure. b) R³CH₂COEt, EtCOOH, 135–140°C [3a]. c) KOH, MeOH—H₂O, Rückfluß [3e]. d) PPA (ca. 83.5%, $n_D^{25} \approx 1.4721$ [7]); 7a: 110°C/7 h; 7b: 115°C/8 h; 7c–7e 110°C/3 h. e) LiAlH₄, Et₂O, –10°C für 5b–Se; LiAlH(OMe), Tetrahydrofuran (THF), 0°C, 17 h für 5a. f) Ac₂O, Pyridin, 4-Dimethylaminopyridin (DMAP) (kat.), Raumtemperatur. g) LICA, THF-Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), *t*BuSiMe₂Cl, –78–60°C; AcOH [3d]. h) AcOH, PPh₃, Et₂O—N—CO₂Et, Benzol, Raumtemperatur [6].

Tabelle 1. Ausbeuten bei Synthese mono- (1. Runde) und bicyclischer (2. Runde) Enone gemäß Schema 1.

R ¹	R ²	R ³	Ausbeute [%]	
			1 → 4	4 → 7
a	H	H	24	4
b	CH ₃	H	49	25
c	CH ₃	CH ₃	69	45
d	CH ₃	<i>n</i> Bu	75	69
e	CH ₃	<i>n</i> Bu	67	— [a]

[a] Nicht untersucht.

Einige der Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt. Prinzip und Details seien am Beispiel der Synthese des bicyclischen Enons 7c^[5a] (Zwischenstufe bei einer Isoconinen-Synthese von Paquette et al.^[1a]) erläutert: Methacrolein **1c** wurde mit Ethylmagnesiumbromid in 88% Ausbeute zu 2-Methyl-1-penten-3-ol **2c** umgesetzt, das mit Orthoessigsäuretriethylster bei ca. 140°C zum 4-Methyl-4-heptensäureester umgelagert und anschließend zu **3c** hy-

drolysiert wurde. Nach Erhitzen von **3c** in PPA wurden 96% des 2,3-Dialkylcyclopentenons **4c** isoliert (GC-Reinheit: 97%). Der in der nächsten Runde benötigte Allylalkohol **5c** wurde glatt und quantitativ durch LiAlH₄-Reduktion erhalten; Cyclopentenole ließen sich jedoch mit Orthoessigsäureester nicht wie gewünscht oder nur unbefriedigend umsetzen (geprüft mit **5a**, **5b** und **5d**). **5c** wurde deshalb acetyliert (94%) und über das mit Lithium-cyclohexyl-isopropylamid (LICA)/*tert*-Butyldimethylchlorsilan erhältliche Ketenacetal^[3d] in die ein quartäres C-Atom enthaltende Cyclopentenylessigsäure **6c** umgelagert (59%). Die PPA-Cyclisierung lieferte glatt das Bicyclo[3.3.0]octenon **7c** (82%). Wie erhofft, war zunächst die *endo*-Doppelbindung von **6c** in die *exo*-Position verschoben und das entstandene Isomer dann aus dem Gemisch durch Acylium-Angriff selektiv abgefangen worden.

Wie oft läßt sich diese Sequenz wiederholen? Am Beispiel von **7d** konnten wir auch die dritte Runde anschließen: Die LiAlH₄-Reduktion von **7d** führte zunächst - hochstereoselektiv und quantitativ - zum Bicyclooctenol **8d**, das sich entgegen der Erwartung (Dreiding-Modellbetrachtungen) nach Nuclear-Overhauser-Effekt-Differenz-Messungen als das für die Claisen-Umlagerung ungeeignete *endo*-Isomer entpuppte^[5b]! Die Korrektur dieses Sachverhaltes (inclusive Acetylierung) wurde durch Behandeln von **8d** mit Azodicarbonylsäureester/Triphenylphosphoran/Essigsäure nach Mitsunobu^[6] erreicht (82% Ausbeute an *exo*-Acetat in ca. 80% Reinheit nach ¹H- und ¹³C-NMR). Die Ireland-Claisen-Umlagerung wurde mit dem daraus hergestellten, isolierten Ketenacetal vorgenommen^[3d] und führte in 42% Ausbeute zu der jetzt zwei vicinale quartäre C-Atome^[3f] aufweisenden Carbonsäure **9d**. Umsetzung mit PPA und Reinigung des Rohproduktes durch Mitteldrucksäulenchromatographie ergab den Tricyclus **10d** (60%); die Gesamtausbeute der 3. Runde beträgt 21%.

Die weiteren Beispiele in Tabelle 1 demonstrieren das Potential dieser Synthesesequenz. So sind z. B. Dihydrojasmon **4d**^[4a,c] und das unnatürliche Methyldihydrojasmon **4e** im 10-g-Maßstab einfach zugänglich. Bei geringerem Substitutionsgrad verläuft die PPA-Cyclisierung unbefriedigend (2-Methylcyclopentenon **4a** entsteht aus **3a** in 32%)^[4b]. Bei den Anellierungen ist die zur Einführung der Essigsäure-Seitenkette herangezogene Claisen-Ireland-Methode der kritische Schritt. Die übrigen Stufen verlaufen durchweg in guter bis sehr guter Ausbeute, so daß sich insbesondere für die PPA-induzierte C=C-Isomerisierung/Cyclodehydratisierung zahlreiche Anwendungen eröffnen.

Eingegangen am 22. Juni 1984 [Z 896]

- [1] Übersichten: a) L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 79 (1979) 41; 119 (1984) 1; b) vgl. z. B. *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 29 (1981) 220, 868; 31 (1983) 14, 262, 360, 638, 710; 32 (1984) 429.
- [2] B. M. Trost, M. J. Bogdanowicz, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 289, 5311; A. E. Greene, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 3059; J. Huguet, M. Karpf, A. Dreiding, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 2413. - Vgl. potentiell wiederholbare Cyclopentenon-Anellierungen: C. Santelli-Rouvier, M. Santelli, *Synthesis* 1983, 429; M. Miyashita, T. Yanami, T. Kumazawa, A. Yoshikoshi, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 2149; G. Mehta, K. S. Rao, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1839, zit. Lit.
- [3] a) W. S. Johnson, L. Werthemann, W. R. Bartlett, T. J. Brocksom, T. Li, D. J. Faulkner, M. R. Petersen, *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 741; b) Übersichten: S. J. Rhoads, N. R. Raulins, *Org. React.* 22 (1975) 1; G. Bennett, *Synthesis* 1977, 589; F. E. Ziegler, *Acc. Chem. Res.* 10 (1977) 227; c) R. E. Ireland, R. H. Mueller, *J. Am. Chem. Soc.* 94 (1972) 5897; R. E. Ireland, R. H. Mueller, A. K. Willard, *ibid.* 98 (1976) 2868; d) J. A. Katzenellenbogen, K. J. Christy, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 3315; e) V. Jäger, H. J. Günther, *Tetrahedron Lett.* 1977, 2543; H. J. Günther, E. Güntrum, V. Jäger, *Liebigs Ann. Chem.* 1984, 15; f) S. E. Denmark, M. A. Harmata, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 1543, zit. Lit.

- [4] a) S. Dev, *Chem. Ind.* 1954, 1071; C. Rai, S. Dev, *J. Ind. Chem. Soc.* 34 (1957) 178; b) M. F. Ansell, J. E. Emmett, B. E. Grimwood, *J. Chem. Soc.* 1969, 141, zit. Lit.; c) T. Fujita, S. Watanabe, K. Suga, T. Inaba, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 29 (1979) 100; d) P. E. Eaton, G. R. Carlson, J. T. Lee, *J. Org. Chem.* 38 (1973) 4071; P. E. Eaton, R. H. Mueller, G. R. Carlson, D. A. Cullison, G. F. Cooper, T.-C. Chou, E.-P. Krebs, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 2751; e) vgl. C.-W. Schellhammer in Houben-Weyl-Müller: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 7/2a, Thieme, Stuttgart 1973, S. 447 ff.

- [5] a) Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und passende IR-, ¹H- und ¹³C-NMR-Daten; b) eine auf Anregung eines Gutachters durchgeführte DIBAH-Reduktion lieferte ein Gemisch mit **8d** als Hauptprodukt und möglicherweise geringen Anteilen des *exo*-Isomers.

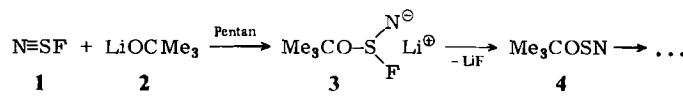
- [6] O. Mitsunobu, *Synthesis* 1981, 1.

- [7] R. G. Downing, D. E. Pearson, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 1718.

Umsetzung von „LiNS(F)OCMe₃“ zu einem (Li₈)₂-Doppelcluster**

Von *Wilhelm Isenberg, Rüdiger Mews** und *George M. Sheldrick*

Nucleophile Substitutionen an Thiazyfluorid **1**^[1] sollten den Zugang zu Thiazylderivaten R-S≡N eröffnen. Jedoch sind Mitglieder dieser Verbindungsklasse nur in Ausnahmefällen stabil; vielfach werden schwer überschaubare Folgereaktionen beobachtet^[2]. Als Primärsschritt einer solchen Substitution wird die Addition des Nucleophils **2** an



1 erwartet; dann folgen Abspaltung von LiF und weitere Reaktionen, deren Produkte man nicht kennt. Alternativ setzt sich **3** zum stabileren Mischsalz der Zusammensetzung **5**^[3]



um: Wird **1** im Unterschuß eingesetzt, so wird LiF nur zum Teil eliminiert, ein Teil **3** bleibt erhalten. Bei der Bildung von **5** treten vier Einheiten **3** mit vier weiteren Li⁺ zu zwei durch vier Me₃CO-S-Brücken verknüpften „Li₄(N/F)₄-Achtringen“ zusammen, über deren Mitten sich jeweils noch ein F[⊖]-Ion befindet (Abb. 1)^[5]. In den gewellten, achtgliedrigen Ringen sind F- und N-Atome statistisch verteilt. Formal trägt ein solcher Ausschnitt die Ladung +2. Sie wird durch zwei Fragmente [Li₄(OCMe₃)₅][⊖], die die zentralen Achtringe einschließen, neutralisiert. Ob die [Li₄(OCMe₃)₅][⊖]-Einheit ein Ausschnitt aus der Struktur des Edukts LiOCMe₃ ist, läßt sich nicht sagen, da dessen Struktur nicht bekannt ist^[4].

Bei Umsetzungen von Organolithium-Verbindungen und Lithiumamiden, bei denen Lithiumhalogenide entstehen, kommt es häufig zur Selbsthemmung der Reaktion^[6,7] durch Komplexbildung der Edukte mit den Lithiumhalogeniden. Auch können Zwischenstufen durch Bildung von „Mischverbindungen“ wie **5** (Mischsalz aus Lithium und Fluorid, Alkoholat sowie Imid) stabilisiert werden.

Nicht nur für die NSF-, sondern auch für die Lithium-Chemie ist **5** äußerst interessant. Bisher wurden zahlreiche

[*] Prof. Dr. R. Mews, Dr. W. Isenberg [*], Prof. G. M. Sheldrick
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

[†] Neue Anschrift: Siemens AG-Röntgenanalyse E 689 F
Östliche Rheinbrücke 50, D-7500 Karlsruhe 21

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