

- [2] a) C. Woenckhaus, M. Volz, G. Pfeleiderer, *Z. Naturforsch. B* 19 (1964) 467; b) E. L. Esmans, J. A. Lepoivre, F. C. Alderweireldt, A. De Bruyn, *J. Carbohydr. Nucleosides Nucleotides* 3 (1976) 93; c) D. R. Walt, V. M. Rios-Mercadillo, J. Auge, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7805; d) I. A. Mikhailopulo, T. I. Picota, V. A. Timoshchuk, A. A. Akhrem, *Synthesis* 1981, 388.
- [3] L. F. Tietze, A. Bergmann, K. Brüggenmann, 8. Vortragstagung der Fachgruppe Photochemie der GDCh, Tübingen 1983.
- [4] L. F. Tietze, A. Bergmann, K. Brüggenmann, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 3579.
- [5] A. Thomson, M. L. Wolf from in R. L. Whistler, M. L. Wolf from: *Methods in Carbohydrate Chemistry, Vol. II*, Academic Press, New York 1963, S. 215.
- [6] *Arbeitsvorschrift*: Man löst **8** bei 0°C in wasserfreiem Methanol ($c=0.1$ mol/L), versetzt mit 20 mol-% einer 1 M Natriummethanolatlösung und rührt bei dieser Temperatur unter Schutzgas 60–120 min; danach wird über sauren Ionenaustauscher filtriert, anschließend an Silicagel ($\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{MeOH}=15:1$) chromatographiert.
- [7] G. Büchi, J. A. Carlson, J. E. Powell, L. F. Tietze, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 540.
- [8] a) Azid-Herstellung: M. J. Camarasa, R. Alonso, F. G. de los Heras, *Carbohydr. Res.* 83 (1980) 152; b) Azid-Reduktion: Veränderte Vorschrift nach A. Bertho, J. Maier, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 498 (1932) 50.

Umsetzungen von Tricarbonyl(sorbinaldehyd)eisen mit Carbanionen: Eine Organometall-Repetierreaktion mit $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Wanderung**

Von Andreas Hafner, Wolfgang von Philipsborn und Albrecht Salzer*

Professor Karl Schlögl zum 60. Geburtstag gewidmet

Ungesättigte Aldehyde vom Typ des Croton- oder Sorbinaldehyds eignen sich nur schlecht zum Aufbau linearer Polyene durch Aldolkondensation^[1]. Da die endständige Methylgruppe die gleiche Reaktivität aufweist wie die α -ständige Methylengruppe gesättigter Aldehyde, tritt Selbstkondensation zu polymeren Produkten stets als Hauptre-

aktion auf. Einige C-H-acide Methylengruppen gehen außerdem überwiegend Michael-Addition an die Doppelbindungen ein, ohne daß Knoevenagel-Kondensation in nennenswertem Umfang beobachtet wird^[2]. Wir fanden nun, daß diese Nebenreaktionen bei Sorbinaldehyd durch Koordination an eine $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Gruppe vollständig unterdrückt werden können und eine große Zahl funktionalisierter Polyolefine als $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Komplexe in sehr guten Ausbeuten zugänglich werden. Die Komplexbildung des olefinischen π -Systems und seine weitaus schwächere Konjugation mit der reaktiven funktionellen Gruppe läßt sich unter anderem an den ^{13}C , ^{13}C -Kopplungskonstanten erkennen. [Sorbinaldehyd- $\text{Fe}(\text{CO})_3$] **1** und [1,3-Pentadien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$] weisen einen sehr ähnlichen Satz von $^1J_{\text{CC}}$ -Werten auf, der für ausgeglichene Bindungsordnungen in einem η^4 -1,3-Dien-System typisch ist ($J_{\text{CC}}=44.5 \pm 1.5$ Hz)^[4]. Ähnliches gilt für die komplexierten Ketone und Ester^[5].

Einige Umsetzungen des 1,3-Dienkomplexes **1** mit C-H-aciden Verbindungen benötigen nur katalytische Mengen Base^[6a] und liefern die Triolefinkomplexe **2A–7A** (Tabelle 1) in Ausbeuten zwischen 75 und 95% und mit vollständiger Diastereoselektivität bei der Bildung der Doppelbindung. Auf die Bedeutung von Verbindungen des Typs **4A** für enantioselektive Synthesen haben Monpert et al.^[7] sowie Franck-Neumann et al.^[8] hingewiesen.

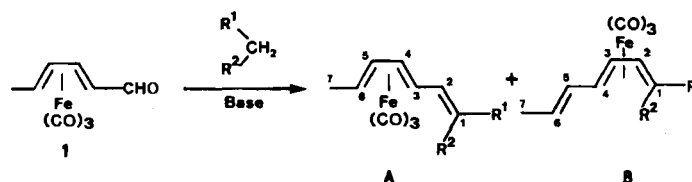


Tabelle 1. ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von Tricarbonyl(trien)eisen-Komplexen der Typen A und B [a] [13].

		C-1	C-2	C-3	C-4	C-5	C-6	C-7	R ¹	R ²
2A	$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	122.4	151.4	52.2	84.3	88.0	59.2	19.2	14.2* 61.0* 165.1*	14.1* 60.9* 164.3*
3A	$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{CN}$	79.4	167.7	51.3	82.6	89.8	61.5	18.9	113.4	111.6
4A	$\text{R}^1=\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{CN}$	102.8	163.9	53.5	85.5	90.9	62.4	19.6	14.7 62.7 162.7 [b]	115.2 [b]
5A	$\text{R}^1=\text{NO}_2$, $\text{R}^2=\text{H}$	135.1	144.3	49.2	82.7	88.0	59.4	18.6	—	—
6A	$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{COOH}$	114.5	163.1	54.5	87.2	90.4	61.5	19.3	170.0*	166.6*
7A	$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{COCH}_3$	138.3	149.8	52.3	84.3	88.3	59.9	19.0	31.3* 201.9*	26.0* 196.2*
8A	$\text{R}^1=\text{CHO}$, $\text{R}^2=\text{H}$	129.2	157.8	54.9	82.7	87.7	59.3	19.1	192.8	—
8B	$\text{R}^1=\text{CHO}$, $\text{R}^2=\text{H}$	54.2	80.8	85.3	65.9	131.0*	129.9*	18.3	195.7	—
9A	$\text{R}^1=\text{COCH}_3$, $\text{R}^2=\text{H}$	127.6	148.0	55.9	82.8	87.2	58.7	19.0	26.8 197.1	—
9B	$\text{R}^1=\text{COCH}_3$, $\text{R}^2=\text{H}$	53.6	80.8	84.5	64.8	129.2	131.6	18.2	29.4 202.6	—
10B	$\text{R}^1=\text{CN}$, $\text{R}^2=\text{H}$	23.3	80.4	85.3	65.5	130.5*	130.4*	18.3	121.4	—
11B	$\text{R}^1=\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{H}$	44.5	81.2	82.8	63.3	130.3*	127.7*	17.1	12.9 59.0 170.6	—
12A	$\text{R}^1=\text{CO}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$, $\text{R}^2=\text{CH}_3$	125.8	142.3	54.4	83.1	86.9	58.0	19.1	12.6 60.4 167.6	14.3

[a] $\delta(^{13}\text{C})$, aus ^1H -entkoppelten Spektren, in CDCl_3 , **4A** und **6A** in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$. Durch einen * markierte Zahlen können in den entsprechenden Kolonnen vertauscht sein. [b] Die Stellung von R^1 und R^2 folgt aus der Kopplung des Carbonyl- bzw. Nitril-C-Atoms mit $\text{H}-\text{C}-2$, $^1J(\text{CH})=5.5$ bzw. 12.5 Hz.

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

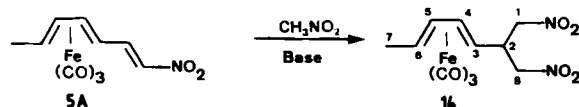
Anorganisch-chemisches Institut der Universität
Winterthurerstrasse 190, CH-8057 Zürich (Schweiz)

Dipl.-Chem. A. Hafner, Prof. Dr. W. von Philipsborn
Organisch-chemisches Institut der Universität Zürich

[**] Reaktionen mit metallkoordinierten Olefinen, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: [3].

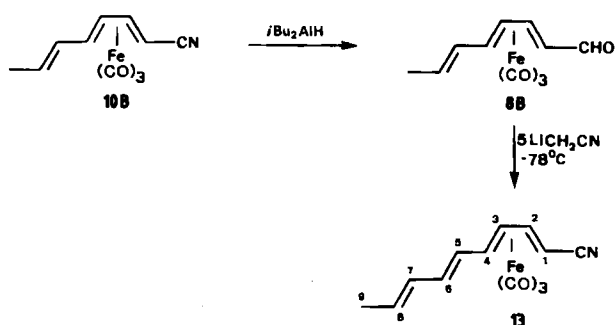
Lediglich die Umsetzung von **1** mit Acetaldehyd verläuft hauptsächlich unter Selbstkondensation des aliphatischen Aldehyds und weniger zu **8**, ein Hinweis darauf, daß die Reaktionsfähigkeit des Aldehydkohlenstoffs in **1** durch die Dien- $\text{Fe}(\text{CO})_3$ -Einheit vermindert wird. Eine Doppeladdition beobachten wir bei der Umsetzung in rei-

nem Nitromethan, wobei die Michael-Addition des zweiten Nucleophils nur an der ungeschützten Doppelbindung von **5A** abläuft^[9a].



Überraschenderweise nimmt die Umsetzung mit stark basischen Nucleophilen einen etwas anderen Verlauf. Die Reaktion von **1** mit Aceton in KOH/CH₃OH/H₂O ergibt ausschließlich das erwartete Produkt **9A**. Aus KOH/CH₃OH kann jedoch nur das Isomer **9B** isoliert werden^[6a]. Auch die Reaktionen von LiCH₂CN und LiCH₂CO₂C₂H₅ mit **1** bei -78°C führen bei Abbruch der Reaktion nach 15 min zunächst zu Kondensationsprodukten vom Typ **A** als *cis/trans*-Gemisch neben nichtumgesetztem **1**. Bei längeren Reaktionszeiten wird jedoch kein Produkt **A**, sondern es werden **10B** bzw. **11B** in 80–90% Ausbeute gewonnen. Dabei sind mindestens zwei Moläquivalente Nucleophil erforderlich^[6b]. Die Bildung von **9B–11B** unter Wanderung der Fe(CO)₃-Gruppe bei tiefen Temperaturen (nach Quenchesperimenten teilweise bei -78°C, vollständig bei Raumtemperatur) ist offenbar basekatalysiert und im wesentlichen kinetisch kontrolliert. **9A–11A** lassen sich nicht im gleichen Basensystem zu den isomeren Komplexen umlagern, so daß die Wanderung über eine bei der Reaktion durchlaufene Zwischenstufe stattfinden muß. Die Wanderung unterbleibt jedoch, wenn das Carbanion einen weiteren Substituenten R² trägt. So führt die Umsetzung von **1** mit Propionsäureethylester zu **12A** (85%).

Metallverschiebungen dieses Typs waren unseres Wissens bisher ohne Beispiel. Thermische 1,3-Wanderungen einer Fe(CO)₃-Gruppe in acyclischen Triolefinkomplexen erfordern normalerweise Aktivierungsenergien >130 kJ/mol^[10]. Wir fanden, daß bei längerem Erhitzen von **11B** in siedendem Toluol **11A** teilweise als *cis/trans*-Gemisch gebildet wird. Nach Untersuchungen von Goldschmidt et al.^[11] ist es wahrscheinlich, daß die Zusammensetzung des Produktgemisches der der Isomere im thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Komplexe vom Typ **B** sind dann stabiler, wenn R¹ ein elektronenziehender Rest ist^[10].



Verbindungen vom Typ **B** können für eine ungewöhnliche Repetierreaktion eingesetzt werden: So läßt sich **10B** nach Reduktion zum Aldehyd **8B** (90%)^[6a] einer weiteren Kondensations-/Wanderungs-Sequenz unterwerfen, die in 85% Ausbeute zum Nitril **13** führt^[9b]. Die Fe(CO)₃-Gruppe, die wiederum eine 1,3-Verschiebung erfährt, bewirkt auch hier einen einheitlichen Reaktionsverlauf. Diese Reaktionssequenz läßt sich vermutlich mehrfach wiederholen.

Die freien Polyolefine können in 90–95% Ausbeute durch oxidative Dekomplexierung erhalten werden (1.5 Äquivalente Ce(NH₄)₂(NO₃)₆, Acetonitril, 0°C, Reaktionszeit <1 h). Wird FeCl₃ statt Ce(NH₄)₂(NO₃)₆ unter den gleichen Reaktionsbedingungen verwendet, betragen die Ausbeuten 85%^[12].

Eingegangen am 2. Oktober,
ergänzt am 16. November 1984 [Z 1022]

- [1] R. Kuhn, W. Badstübner, C. Grundmann, *Chem. Ber.* 69 (1936) 98.
- [2] Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, Band 7, Teil 1, Thieme, Stuttgart 1954, S. 96.
- [3] A. Hafner, J. H. Bieri, R. Prewé, W. von Philipsborn, A. Salzer, *Angew. Chem.* 95 (1983) 736; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 713.
- [4] S. Zobl-Ruh, W. von Philipsborn, *Helv. Chim. Acta* 64 (1981) 2378.
- [5] G. Cerioni, A. Hafner, W. von Philipsborn, *Magn. Reson. Chem.*, im Druck.
- [6] a) Herstellung von **2A–7A**: 4.5 mmol **1**, 4.9 mmol CH₂R¹R², katalytische Menge Piperidin, Raumtemperatur, 35 mL Benzol; **8A**: 4.5 mmol **1**, 20 mL CH₃OH, 0.02 g KOH, 20 mmol CH₃CHO; **8B**: 4.0 mmol **10B**, 8.0 mmol *i*Bu₂AlH, T = -78°C, t = 5 h; **9A**: 4.5 mmol **1**, 9.5 mmol Aceton, 0.02 g KOH in 0.1 mL H₂O; **9B**: 4.5 mmol **1**, 9.5 mmol Aceton, 0.02 g KOH in 0.1 mL CH₃OH; **10B**, **11B**, **12A**: 4.5 mmol **1**, 9.0 mmol LiCHR¹R², T = -78°C, t = 12 h, 30 mL Tetrahydrofuran (THF); b) Arbeitsvorschrift: **10B**: 10 mmol CH₃CN (0.95 mL) werden in 20 mL wasserfreiem THF gelöst, auf -78°C abgekühlt und nach Zugabe von 18 mmol *n*BuLi in Hexan während 2 h bei dieser Temperatur belassen. Nachdem 9 mmol (2.0 g) **1** in 10 mL wasserfreiem THF langsam zugegeben worden sind, wird die Lösung weitere 5 h bei -78°C gerührt und dann innerhalb 7 h auf Raumtemperatur erwärmt. Nach der Neutralisation mit 10% HCl wird THF abgezogen und der Rückstand mit CHCl₃ ausgeschüttelt. Nach Filtration über Alox 90 (Aktivitätsstufe III) kann das Produkt aus Hexan/Ether umkristallisiert oder durch Chromatographie (Li-Chroprep-Si 60, 15–25 µm) mit CH₂Cl₂ gereinigt werden. Ausbeute 2.1 g **10B** (90%). Zur Herstellung von **13** aus **8B** sind 5 Äquivalente LiCH₂CN notwendig. Die Lösung muß nach dem Aufwärmen noch 60 h bei Raumtemperatur belassen werden.
- [7] A. Monpert, J. Martelli, R. Gré, R. Carrière, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 1961.
- [8] M. Franck-Neumann, D. Martina, M. P. Heitz, *Tetrahedron Lett.* 23 (1982) 3493.
- [9] a) **14**: ¹³C-NMR (25.2 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 18.9 (C-7), 40.7 (C-2), 54.0 (C-3), 60.2 (C-6), 77.5, 78.0 (C-1,8), 82.0 (C-4), 86.9 (C-5), 210.7 (CO). b) **13**: ¹³C-NMR (50.4 MHz, CDCl₃, TMS): δ = 18.3 (C-9), 23.4 (C-1), 66.0 (C-4), 80.6 (C-2), 85.5 (C-3), 121.4 (CN), 129.5, 131.0, 131.9, 133.9 (C-5,6,7,8), 208.0 (CO).
- [10] H. W. Whitlock, C. Reich, W. D. Woessner, *J. Am. Chem. Soc.* 93 (1971) 2483.
- [11] Z. Goldschmidt, Y. Bakal, *J. Organomet. Chem.* 269 (1984) 191.
- [12] Aus **9B** und **11B** können auch mit H₂O₂/KOH oxidativ die Polyolefine freigesetzt werden: M. Franck-Neumann, M. P. Heitz, D. Martina, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 1615; **14** kann durch HBF₄/Propionsäureanhydrid und anschließendes Ausfällen mit Ether dekomplexiert werden.
- [13] Die Strukturen aller Produkte sind durch ¹H-NMR-, ¹³C-NMR-Spektren, MS und C,H-Analysen gesichert.