

- [9] R. Bartsch, H. Henle, T. Meier, R. Mews, unveröffentlicht.
- [10] R. Mews, *Angew. Chem.* 90 (1978) 561; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 530.
- [11] **8**: farbloser Festkörper, Zers. 66°C. NMR-Daten: $^{19}\text{F-NMR}$ (235.35 MHz, $\text{SO}_2/\text{CFCl}_3$, -70°C): $\delta = 65.74$ ($^2\text{J}(\text{FF})$ 155.3 Hz, SF_4), 54.35 (SF); $^1\text{H-NMR}$ (250.13 MHz, SO_2): $\delta = 3.45$ (quint. $^4\text{J}(\text{HF})$ 1.2 Hz, CH_3), 8.82 (s, NH_2).
- [12] Vgl. auch H. Henle, R. Hoppenheit, R. Mews, *Angew. Chem.* 96 (1984) 509; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 507; D. D. Des Marteau, W. Y. Lam, B. A. O'Brien, S.-C. Chang, *J. Fluorine Chem.* 25 (1984) 387.
- [13] NMR-Daten für **9**: $^{19}\text{F-NMR}$: $\delta = 57.49$ ($^2\text{J}(\text{FF})$ 152.2 Hz, SF_4), 55.88 (SF); $^1\text{H-NMR}$ (-40°C): $\delta = 3.48$ (quint. $^4\text{J}(\text{HF})$ 2.1 Hz, CH_3), 8.91 (s, NH).
- [14] R. Schmutzler, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1973, 2687.
- [15] M. Eisenhut, H. L. Mitchell, D. D. Traficante, R. J. Kaufman, J. M. Deutch, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* 96 (1974) 5385.
- [16] In den durch Elektronenbeugung untersuchten pentakoordinierten Dimethylamino-perfluor-Derivaten $(\text{CH}_3)_2\text{NPF}_4$ (L. V. Vilkov, V. C. Mastrjakov, H. J. Sagova: *Bestimmung des geometrischen Baus freier Moleküle*, Ausgabe Chemie, Leningrad 1978, S. 178/79 (russisch)) und $(\text{CH}_3)_2\text{NSF}_3$ (H. Oberhammer, R. Mews, H. Henle, unveröffentlicht) steht die planare $(\text{CH}_3)_2\text{N}$ -Gruppe nahezu senkrecht zur Äquatorebene.
- [17] R. Appel, L. Krieger, *J. Fluorine Chem.* 26 (1984) 445.
- [18] E. L. Muetterties, W. Mahler, K. J. Packer, R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 1298.
- [19] E. L. Muetterties, W. Mahler, R. Schmutzler, *Inorg. Chem.* 2 (1963) 613.
- [20] Wir danken W. Zolke für die Aufnahme und Simulation der NMR-Spektren.

Stark bevorzugte Alkylierung und Carbonylolefinition von α - und β -Hydroxycarbonylverbindungen durch Organoübergangsmetallreagentien in Konkurrenzversuchen mit entsprechenden OH-freien Verbindungen**

Von Thomas Kauffmann*, Thomas Möller,
Heidi Rennefeld, Siegfried Welke und Raphael Wieschollek

Die funktionellen Gruppen organischer Verbindungen haben in der Regel einsame Elektronenpaare oder π -Elektronenpaare und sind daher fast durchweg potentielle Liganden für Metalle mit leeren d-Orbitalen. Somit ist zu erwarten, daß Alkylübergangsmetallkomplexe, die sich gegenüber einzelnen elektrophilen funktionellen Gruppen sehr selektiv erwiesen haben^[2], auch mit bestimmten Gruppierungen funktioneller Gruppen hochselektiv reagieren („Gruppierungsselektivität“).

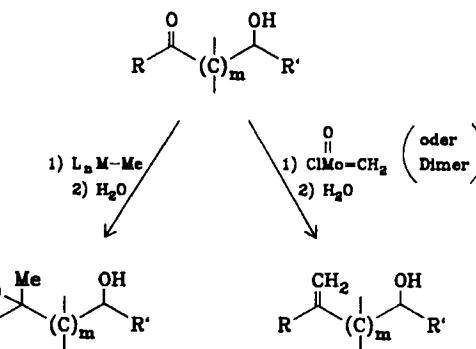
Bei der Alkylierung von Alkoxy- und einigen Hydroxycarbonylverbindungen mit Alkyltitan- und -zirconiumverbindungen lässt die hohe Diastereoselektivität auf Chelatkontrolle schließen^[1,3,4]; die Reagentien werden also während des Alkylierungsprozesses an den Sauerstoff der Alkoxy- bzw. Hydroxygruppe fixiert. Wir vermuteten daher, daß Ketone und Aldehyde, die in der Nachbarschaft zur Carbonylgruppe eine Sauerstoffdonorgruppe enthalten, durch Alkylübergangsmetallverbindungen schneller als entsprechende Ketone und Aldehyde angegriffen werden, denen eine solche Donorgruppe fehlt.

Da die Metall-Kohlenstoff-Bindung in Alkylchrom- und -titanverbindungen gegen Hydroxygruppen überraschend resistent ist^[1], haben wir in Konkurrenzversuchen geprüft, ob α - und β -Hydroxyketone von solchen Reagentien besonders leicht alkyliert werden. Entsprechende Versuche wurden auch mit dem Carbonylolefinitionsreagens

[*] Prof. Dr. T. Kauffmann, cand. chem. T. Möller, H. Rennefeld, cand. chem. S. Welke, Dipl.-Chem. R. Wieschollek
Organisch-chemisches Institut der Universität
Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

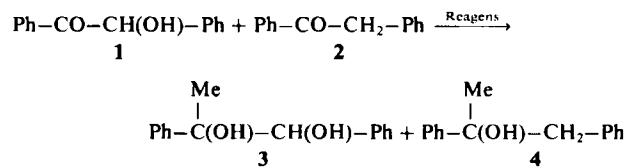
[**] Übergangsmetallaktivierte organische Verbindungen, 18. Mitteilung.
Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 17. Mitteilung: [1].

$\text{ClMo}(\text{O})=\text{CH}_2$ durchgeführt, das gegen Hydroxygruppen besonders resistent ist^[5]. Wir fanden dabei erwartungsgemäß chemoselektive Methylierungen und Carbonylolefinitionen nach dem allgemeinen Schema 1 (in der Regel setzte man bei -60°C um und erwärmte das Reaktionsgemisch in ca. 12 h auf Raumtemperatur).



Schema 1. $m = 0, 1$.

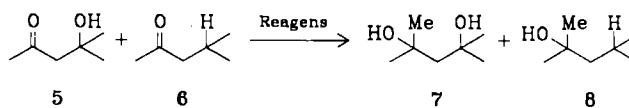
Vermutlich spielt bei diesen Reaktionen die Fixierung des Metallatoms an die Hydroxygruppe eine wesentliche Rolle. Die aktivierende Wirkung des $-I$ -Effekts der Hydroxygruppe von 1 sowie die mögliche Desaktivierung von 2 durch Enolatbildung müssen allerdings auch berücksichtigt werden.



Schema 2. Ausbeuten siehe Tabelle 1 [6].

Tabelle 1. Konkurrenzversuche nach Schema 2.

Reagens	Molverhältnis Substrate : Reagens	Ausbeute [%]		Rückgewinnung [%]	
		3	4	1	2
$\text{Cl}_2\text{Cr}-\text{Me}$	1:1:1	40	0	52	96
$\text{Cl}_2\text{Cr}-\text{Me}$	1:1:2	52	0	36	99
$(\text{iPrO})_3\text{Ti}-\text{Me}$	1:1:2	56	0	—	89
$\text{IMg}-\text{Me}$	1:1:1	15	20	67	75
$\text{IMg}-\text{Me}$	1:1:2	38	29	58	61
$\text{Li}-\text{Me}$	1:1:2	23	41		

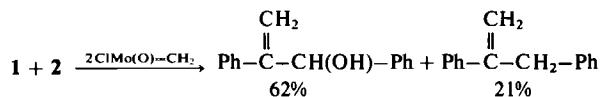


Schema 3. Ausbeuten siehe Tabelle 2 [6].

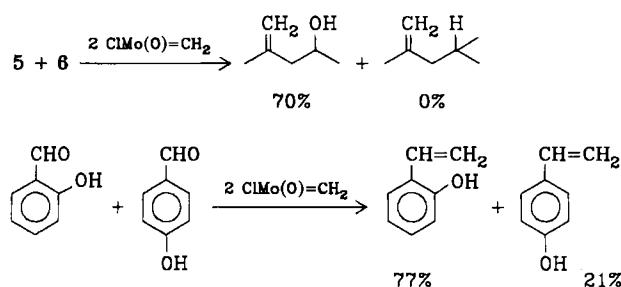
Tabelle 2. Konkurrenzversuche nach Schema 3.

Reagens	Molverhältnis Substrate : Reagens	Ausbeute [%]		Rückgewinnung [%]	
		7	8	5	6
$\text{Cl}_2\text{Cr}-\text{Me}$	1:1:1	31	1	41	84
$\text{Cl}_2\text{Cr}-\text{Me}$	1:1:2	50	1	29	80
$(\text{iPrO})_3\text{Ti}-\text{Me}$	1:1:2	42	1	—	80
$\text{IMg}-\text{Me}$	1:1:1	13	22	65	70

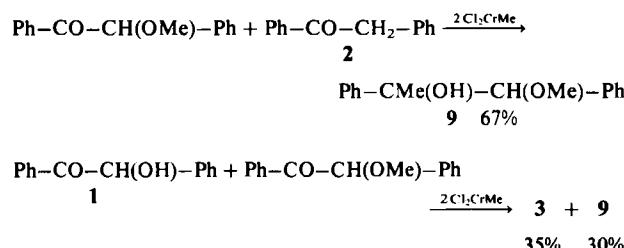
Daß auch die Methoxygruppe den Angriff auf eine benachbarte Carbonylgruppe erleichtert, zeigt ein Befund von Reetz^[7] sowie der in Schema 6 angegebene erste Versuch, bei dem überhaupt kein **4** gebildet wird; der zweite Versuch läßt erkennen, daß das Chromreagens die Hydroxy- vor der entsprechenden Methoxyverbindung nur schwach bevorzugt.



Schema 4 [6].



Schema 5 [6].



Schema 6 [6].

Da bei der Einzelumsetzung von Benzoin **1** mit 2 Äquivalenten $(i\text{PrO})_3\text{Ti}-\text{Me}$ praktisch ausschließlich das *erythro*-Isomer von **3** entsteht^[4], ist das bei unseren Konkurrenzversuchen mit $(i\text{PrO})_3\text{Ti}-\text{Me}$ und $\text{Cl}_2\text{Cr}-\text{Me}$ erhaltene **3** sehr wahrscheinlich ebenfalls als *erythro*-Isomer angefallen. Dies konnte noch nicht geprüft werden, da in der Literatur keine NMR-Daten für *erythro*-**3** angegeben sind. Ob **9**, wie anzunehmen, als einheitliches Diastereomer vorliegt, ist ebenfalls noch nicht gesichert.

Die chemoselektiven Reaktionen nach Schema 1 (*nucleophilic* Aktivliganden) sind eine direkte Analogie zu den chemoselektiven Oxidationen von Allyl- und Homoallylalkoholen nach Sharpless et al.^[8] (*electrophilic* Aktivligand in Form einer Peroxidgruppe). Somit zeichnet sich hier ein übergeordnetes Reaktionsprinzip ab.

Eingegangen am 3. Dezember 1984,
in veränderter Fassung am 21. Januar 1985 [Z 1098]

- [1] T. Kauffmann, R. Abeln, D. Wingermühle, *Angew. Chem.* **96** (1984) 724; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 729.
- [2] Am bekanntesten ist die ausgeprägte Aldehydselektivität bei Konkurrenzversuchen mit Aldehyd/Keton-Paaren: Ti, Zr, Mn: Übersicht von D. Seebach, B. Weidmann, L. Widler und von J. F. Normant in R. Scheffold: *Modern Synthetic Methods* 1983, Salle, Frankfurt 1983; Nb, Ta: T. Kauffmann, E. Antfang, B. Ennen, N. Klas, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 2301; Cr: [1], zit. Lit.
- [3] M. T. Reetz, *Angew. Chem.* **96** (1984) 542; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 556; M. T. Reetz, A. Jung, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 4833.
- [4] M. T. Reetz, *Top. Curr. Chem.* **106** (1982) 1, und speziell Zitat 83.
- [5] T. Kauffmann, P. Fiegenbaum, R. Wieschollek, *Angew. Chem.* **96** (1984) 500; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **23** (1984) 531.
- [6] Ansätze: Schema 2 und 3: je 10 mmol der beiden Carbonylverbindungen in 20 mL Tetrahydrofuran (THF); Schema 4: je 2.5 mmol der beiden Car-

bonylverbindungen in 17 mL THF; Schema 5 und 6: je 2.3 mmol der beiden Carbonylverbindungen in 50 mL THF.

- [7] Nach Reetz [4] wird bei der Umsetzung von $(i\text{PrO})_3\text{Ti}-\text{Me}$ mit *o*-Methoxybenzaldehyd und Benzaldehyd im Konkurrenzversuch die Methoxyverbindung stark bevorzugt methyliert (Molverhältnis der Methylierungsprodukte 87:13; keine Ausbeuteangabe).
- [8] K. B. Sharpless, T. Verhoeven, *Aldrichimica Acta* **12** (1979) 63.

Isolierung der (*E*)-Enole von β -Ketocarbonsäurederivaten**

Von *Herbert Meier**, *Wolfgang Lauer* und *Friedrich Ulrich Scholter*

Professor Dietrich Schulte-Frohlinde
zum 60. Geburtstag gewidmet

β -Ketocarbonsäurederivate haben als Zwischenstufen in der organischen Synthese große Bedeutung^[1]. Ein einfacher Zugang besteht in der Wolff-Umlagerung von 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen^[2]; die intermediären Acylketene addieren rasch Wasser oder andere Nucleophile^[3]. Auch in Abwesenheit von Nucleophilen und Cycloadditionspartnern lassen sich Acylketene nicht isolieren, da sie rasch dimerisieren^[4].

Wir haben nun an den Diazoverbindungen $\text{R}^1\text{CO}-\text{CN}_2-\text{COR}^2$ den Einfluß zunehmender sterischer Hinderung auf das Reaktionsverhalten untersucht ($\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$; $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$, $\text{R}^2 = 2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$; $\text{R}^1 = \text{R}^2 = 2,4,6-(\text{CH}_3)_3\text{C}_6\text{H}_2$). Die durch Diazogruppen-Übertragung^[5] aus **1** gut zugängliche Verbindung **2** mit zwei Mesitylresten (Ausbeute 81–89%, orangegelbe Kristalle, $\text{Fp} = 94^\circ\text{C}$) lieferte dabei eine Reihe von überraschenden Resultaten:

1. Das in der *E,Z*-Konformation vorliegende Diazoketon **2** bildet bei der Photolyse ($\lambda \geq 290 \text{ nm}$) in wasserfreiem Diethylether ein Acylketen **3**, das infolge der starken sterischen Hinderung teilweise monomer vorliegt (IR-Spektrum, CCl_4 : Ketenbande bei 2090 cm^{-1}). Um die zentrale CC-Einfachbindung des Ketens ist eine schnelle Rotation anzunehmen, da sie nur wenig Doppelbindungscharakter aufweist. Im Gegensatz zu normalen Ketenen dimerisieren Acylketene wie **3** laut IR- und NMR-Spektren zu Sechsringlactonen^[4] wie **4**.
2. Die Photolyse in wassergesättigtem Diethylether führt zur β -Ketocarbonsäure **5** ($\text{X} = \text{OH}$), die bei Raumtemperatur nur sehr langsam zu **6** decarboxyliert. Ihre Halbwertszeit beim Zerfall (Reaktion erster Ordnung) beträgt über zwei Tage!
3. Die Photolyse in Gegenwart von Methanol liefert den Methylester **5** ($\text{X} = \text{OCH}_3$), der sich in *E*- und *Z*-Konfiguration isolieren läßt. Nach beendeter N_2 -Eliminierung liegt ein Gemisch aus 52% *Z*- ($\text{Fp} = 152^\circ\text{C}$) und 19% *E*-Form ($\text{Fp} = 125^\circ\text{C}$) vor, das säulenchromatographisch (Silicagel/Benzol) getrennt werden kann. Im alkalischen Medium (z. B. Triethylamin) erhält man dagegen die reine *E*-Form.
4. Die Thermolyse von **2** in Morpholin bei $50-60^\circ\text{C}$ liefert in 74% Ausbeute das Amid **5** ($\text{X} = \text{NC}_4\text{H}_8\text{O}$). Es liegt am Ende der Reaktion in der *E*-Form ($\text{Fp} = 142^\circ\text{C}$) vor und kann thermisch oder säurekatalysiert in die *Z*-Form ($\text{Fp} = 96^\circ\text{C}$) überführt werden.

[*] Prof. Dr. H. Meier, Dipl.-Chem. W. Lauer, Dr. F. U. Scholter
Institut für Organische Chemie der Universität
Johann-Joachim-Becher-Weg 18-20, D-6500 Mainz

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