

- [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,  $\text{SO}_2/\text{CFCl}_3$ ,  $-70^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 65.74$  ( $^2J(\text{FF})$  155.3 Hz,  $\text{SF}_6$ ), 54.35 (SF);  $^1\text{H}$ -NMR (250.13 MHz,  $\text{SO}_2$ ):  $\delta = 3.45$  (quint.  $^4J(\text{HF})$  1.2 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 8.82 (s,  $\text{NH}_2$ ).  
 [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:  $\delta = 57.49$  ( $^2J(\text{FF})$  152.2 Hz,  $\text{SF}_6$ ), 55.88 (SF);  $^1\text{H}$ -NMR ( $-40^\circ\text{C}$ ):  $\delta = 3.48$  (quint.  $^4J(\text{HF})$  2.1 Hz,  $\text{CH}_3$ ), 8.91 (s,  $\text{NH}$ ).  
 [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. Mastriakov, 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 Carbonyl-olefinierung von $\alpha$ - und $\beta$ -Hydroxycarbonylverbindungen durch Organ-übergangsmetallreagentien in Konkurrenzversuchen mit entsprechenden OH-freien Verbindungen\*\*

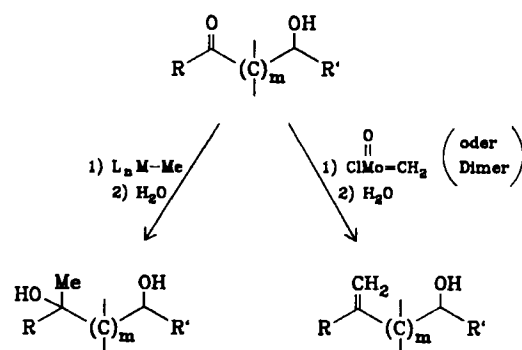
Von Thomas Kauffmann\*, Thomas Möller, Heidi Rennefeld, Siegfried Welke und Raphael Wieschollek

Die funktionellen Gruppen organischer Verbindungen haben in der Regel einsame Elektronenpaare oder  $\pi$ -Elektronenpaare und sind daher fast durchweg potentielle Liganden für Metalle mit leeren d-Orbitalen. Somit ist zu erwarten, daß Alkyl-übergangsmetallkomplexe, die sich gegenüber einzelnen elektrophilen funktionellen Gruppen sehr selektiv erwiesen haben<sup>[2]</sup>, auch mit bestimmten Gruppierungen funktioneller Gruppen hochselektiv reagieren („Gruppierungselektivität“).

Bei der Alkylierung von Alkoxy- und einigen Hydroxycarbonylverbindungen mit Alkyltitan- und -zirconiumverbindungen läßt die hohe Diastereoselektivität auf Chelatkontrolle schließen<sup>[1,3,4]</sup>; 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 Alkyl-übergangsmetallverbindungen schneller als entsprechende Ketone und Aldehyde angegriffen werden, denen eine solche Donorgruppe fehlt.

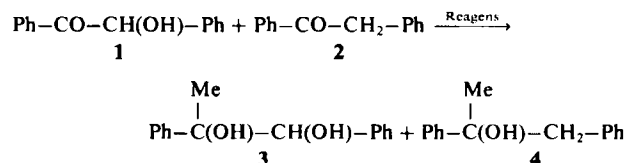
Da die Metall-Kohlenstoff-Bindung in Alkylchrom- und -titanverbindungen gegen Hydroxygruppen überraschend resistent ist<sup>[1]</sup>, haben wir in Konkurrenzversuchen geprüft, ob  $\alpha$ - und  $\beta$ -Hydroxyketone von solchen Reagentien besonders leicht alkyliert werden. Entsprechende Versuche wurden auch mit dem Carbonyl-olefinierungsreagens

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



Schema 1.  $m = 0, 1$ .

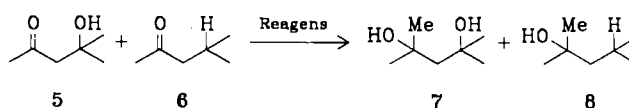
Vermutlich spielt bei diesen Reaktionen die Fixierung des Metallatoms an die Hydroxygruppe eine wesentliche Rolle. Die aktivierende Wirkung des  $-I$ -Effekts der Hydroxygruppe von 1 sowie die mögliche Desaktivierung von 2 durch Enolatbildung müssen allerdings auch berücksichtigt werden.



Schema 2. Ausbeuten siehe Tabelle 1 [6].

Tabelle 1. Konkurrenzversuche nach Schema 2.

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



Schema 3. Ausbeuten siehe Tabelle 2 [6].

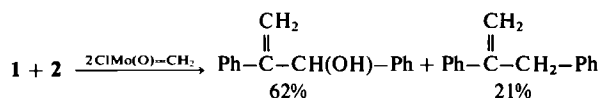
Tabelle 2. Konkurrenzversuche nach Schema 3.

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

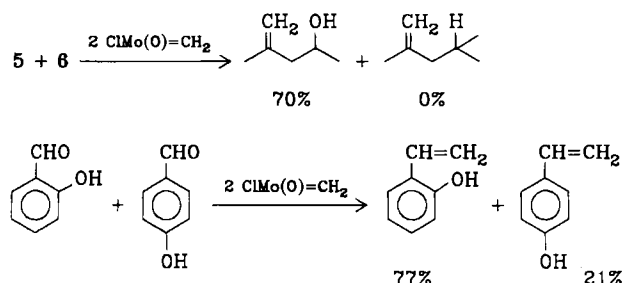
[\*] Prof. Dr. T. Kauffmann, cand. chem. T. Möller, H. Rennefeld, cand. chem. S. Welke, Dipl.-Chem. R. Wieschollek  
 Organisch-chemisches Institut der Universität  
 Orléans-Ring 23, D-4400 Münster

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

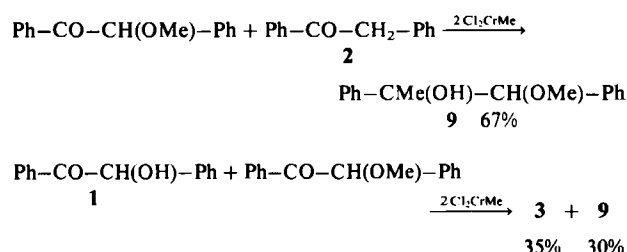
Daß auch die Methoxygruppe den Angriff auf eine benachbarte Carbonylgruppe erleichtert, zeigt ein Befund von Reetz<sup>[7]</sup> sowie der in Schema 6 angegebene erste Versuch, bei dem überhaupt kein **4** gebildet wird; der zweite Versuch läßt erkennen, daß das Chromreagens die Hydroxy- vor der entsprechenden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



Schema 4 [6].



Schema 5 [6].



Schema 6 [6].

Da bei der Einzelumsetzung von Benzoin **1** mit 2 Äquivalenten (*i*PrO)<sub>3</sub>Ti-Me praktisch ausschließlich das *erythro*-Isomer von **3** entsteht<sup>[4]</sup>, ist das bei unseren Konkurrenzversuchen mit (*i*PrO)<sub>3</sub>Ti-Me und Cl<sub>2</sub>Cr-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 (*nucleophile* Aktivliganden) sind eine direkte Analogie zu den chemoselektiven Oxidationen von Allyl- und Homoallylkoholen nach Sharpless et al.<sup>[8]</sup> (*elektrophiler* 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. Wingbermühle, *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*PrO)<sub>3</sub>Ti-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 $\beta$ -Ketocarbonsäurederivaten\*\*

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

Professor Dietrich Schulte-Frohlinde  
zum 60. Geburtstag gewidmet

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

Wir haben nun an den Diazoverbindungen R<sup>1</sup>CO-CN<sub>2</sub>-COR<sup>2</sup> den Einfluß zunehmender sterischer Hinderung auf das Reaktionsverhalten untersucht (R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sup>1</sup>=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, R<sup>2</sup>=2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>; R<sup>1</sup>=R<sup>2</sup>=2,4,6-(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>). Die durch Diazogruppen-Übertragung<sup>[5]</sup> aus **1** gut zugängliche Verbindung **2** mit zwei Mesitylresten (Ausbeute 81–89%, orangegelbe Kristalle, Fp=94°C) lieferte dabei eine Reihe von überraschenden Resultaten:

1. Das in der *E,Z*-Konformation vorliegende Diazodiketon **2** bildet bei der Photolyse ( $\lambda \geq 290$  nm) in wasserfreiem Diethylether ein Acylketen **3**, das infolge der starken sterischen Hinderung teilweise monomer vorliegt (IR-Spektrum, CCl<sub>4</sub>: Ketenbande bei 2090 cm<sup>-1</sup>). 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<sup>[4]</sup> wie **4**.
2. Die Photolyse in wassergesättigtem Diethylether führt zur  $\beta$ -Ketocarbonsäure **5** (X=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** (X=OCH<sub>3</sub>), der sich in *E*- und *Z*-Konfiguration isolieren läßt. Nach beendeter N<sub>2</sub>-Eliminierung liegt ein Gemisch aus 52% *Z*- (Fp=152°C) und 19% *E*-Form (Fp=125°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°C liefert in 74% Ausbeute das Amid **5** (X=NC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O). Es liegt am Ende der Reaktion in der *E*-Form (Fp=142°C) vor und kann thermisch oder säurekatalysiert in die *Z*-Form (Fp=96°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.