

Erst die Faltung des Ringes^[12] ermöglicht Wechselwirkung von π - und π^2 -Orbital und damit eine Vergrößerung des Grenzorbitalabstandes, wobei die mit zunehmender Deplanarisierung des Chelattrings einhergehende Abnahme der π -Rückbindung der einsamen Elektronenpaare am Sauerstoff zum Metall dem grenzorbitalbedingten Trend zur σ^2, π -Geometrie entgegenwirkt. Die für d^0 -Systeme (Zr^{IV}) ungewöhnliche Farbe des in Lösung tiefvioletten **2a** ($\lambda_{max}(\text{Pentan}) = 495 \text{ nm}$, $\epsilon = 299$, Bande bis weit ins Sichtbare auslaufend) sollte einem Elektronenübergang aus dem HOMO (π) ins LUMO (π^2) zuzuschreiben sein und nach Abbildung 2 bei um so größerer Wellenlänge liegen, je weniger gefaltet der ZrO_2C_2 -Ring ist. Um dies zu testen, und weil explizite Rechnungen für **2a** nur Energiedifferenzen von wenigen kcal zwischen A und selbst stark gefaltetem B ergeben, haben wir versucht, ein Modellsystem mit planarem Chelatring und reiner σ^2 -Bindung des Endiolatliganden zu verwirklichen. Dazu wurde **2b** aus dem Stickstoffkomplex **3**^[2a] und dem Diketon **4** hergestellt. **2b** fällt in Form intensiv blauer Kristalle an^[13], sein Elektronenspektrum weist ein im Vergleich zu dem von **2a** erheblich bathochrom verschobenes langwelliges Maximum ($\lambda_{max}(\text{Pentan}) = 570 \text{ nm}$, $\epsilon = 120$) auf, und die Röntgen-Strukturanalyse^[14] (Abb. 1 rechts) zeigt im Kristall einen sterisch erzwungenen vollständig planaren Metallacyclus. Die Abstände zwischen den C-Atomen der Doppelbindung und Zr sind dabei 0.11 Å länger als im nicht planaren **2a**. Damit ist experimentell nachgewiesen, daß σ^2, π -Strukturen an d^0 - Cp_2M - oder - Cp_2^*M -Fragmenten auch für Endiolatliganden elektronisch bevorzugt, aber in ihrer Ausprägung leicht beeinflussbar sind. Die Bevorzugung nichtplanarer Grundzustandsgeometrien dürfte Bedeutung für Stereochemie und Mechanismus der CO-Kupplung am Metall haben.

Eingegangen am 26. März 1985 [Z 1240]

- [1] a) F. Calderazzo, *Angew. Chem. 89* (1977) 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16* (1977) 299; b) J. P. Collman, L. S. Hegedus: *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, CA 1980, S. 259 ff.
- [2] a) P. T. Wolczanski, J. E. Bercaw, *Acc. Chem. Res. 13* (1980) 21; b) G. Erker, *ibid. 17* (1984) 103, zit. Lit.
- [3] a) P. Hofmann, P. Stauffert, K. Tatsumi, A. Nakamura, R. Hoffmann, *Organometallics 4* (1985) 404; b) K. Tatsumi, A. Nakamura, P. Hofmann, P. Stauffert, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [4] a) J. M. Manriquez, D. R. McAlister, R. D. Sanner, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc. 100* (1978) 2716; b) die Reaktion verläuft entsprechend für Cp statt Cp^* : G. Erker, persönliche Mitteilung; c) für $R = CH_2SiMe_3$, und Th, U: J. M. Manriquez, P. J. Fagan, T. J. Marks, C. S. Day, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc. 100* (1978) 7112; d) auch das Hydridochlorid (Cp_2ZrHCl), läßt sich zu einem (allerdings dimeren) Endiolatokomplex vom Typ **2** ($R = H$, Cp statt Cp^*) carbonylieren: S. Gambarotta, C. Fiorani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Am. Chem. Soc. 105* (1983) 1690.
- [5] Crossover-Experimente mit $[Cp_2^*Zr(CH_3)_2]$ und $[Cp_2^*Zr(CD_3)_2]$ belegen jedoch den streng intramolekularen Ablauf der Reaktion **1** → **2a**: P. Hofmann, P. Stauffert, unveröffentlicht.
- [6] P_1 , $a = 13.732(4)$, $b = 10.375(2)$, $c = 9.760(2)$ Å, $\alpha = 114.12(2)$, $\beta = 104.46(2)$, $\gamma = 98.89(3)$ °, $Z = 2$; $R = 0.068$, $R_w(F) = 0.075$ für 2906 Reflexe (Philips-PW-1100-Einkristalldiffraktometer, $MoK\alpha$ -Strahlung; $F_0 \geq 2\sigma(F_0)$, $\theta \leq 23$ °). J. Riede danken wir für technische Hilfe. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie Physik Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD 51296, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] A. Kutoglu, *Acta Crystallogr. Sect. B 29* (1973) 2891.
- [8] a) C. Krüger, G. Müller, G. Erker, U. Dorf, K. Engel, *Organometallics 4* (1985) 215, zit. Lit.; b) K. Tatsumi, H. Yasuda, A. Nakamura, *Isr. J. Chem. 23* (1983) 145.
- [9] Bei zu **2a** analogen Cp -Derivaten ist unter Umständen Dimerisierung (wie in [4d] beschrieben) zu erwarten; dies würde die Tendenz zu σ^2, π -Koordination und die tiefe Farbe der Systeme aufheben.
- [10] Die σ^2, π -artige Koordination sollten daher auch Endiamid- und Endamidatokomplexe dieses Typs aufweisen; vgl. hierzu: A. K. McMullen, I. P. Rothwell, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc. 107* (1985) 1072.
- [11] Vom Extended-Hückel-Typ; Parameter siehe [3a].

- [12] J. W. Lauher, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc. 98* (1976) 1729.
- [13] Arbeitsvorschrift: Zu 1.8 g **3** in 40 mL Toluol werden bei -60 °C 0.75 g **4**, gelöst in 20 mL Toluol, getropft. Beim Erwärmen auf Raumtemperatur setzt N_2 -Entwicklung ein, und die Farbe der Lösung schlägt von violettblau nach dunkelblau um. Das nach Einengen auf 10 mL bei -80 °C auskristallisierende Rohprodukt wird aus Pentan umkristallisiert oder sublimiert (120–130°C, 10^{-4} Torr). Ausbeute 1.7 g (76%); $F_p = 150$ °C (Zers.); korrekte C,H-Analyse; 1H -NMR (60 MHz, C_6H_6): $\delta = 1.4$ (s, 18 H), 1.9 (s, 30 H); IR (Nujol): $\nu = 1700 \text{ cm}^{-1}$ ($C=C$).
- [14] P_2/n , $a = 15.288(2)$, $b = 18.937(3)$, $c = 9.980(1)$ Å, $\beta = 96.96(1)$ °, $Z = 4$; $R = 0.072$, $R_w(F) = 0.073$ für 2477 Reflexe, ($F_0 \geq \sigma(F_0)$; $\theta \leq 23$ °); siehe auch [6].

Entscheidende Steigerung der Regioselektivität bei radikalischen Substitutionen:

Minisci-Reaktion im Zweiphasensystem**

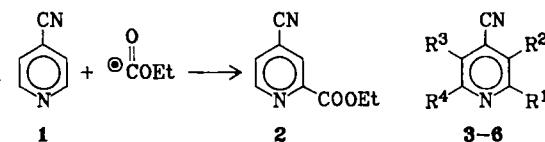
Von Gottfried Heinisch* und Gerhard Lötsch

Professor Franz Vieböck zum 85. Geburtstag gewidmet

Protonierte π -Mangel-N-Heteroarene werden von nucleophilen Kohlenstoffradikalen ausgeprägt regioselektiv angegriffen (Minisci-Reaktion^[1]). Das Verfahren ist dann von hohem präparativem Wert, wenn das Heteroaren nur über eine freie, durch Radikale angreifbare Position verfügt. Andernfalls tritt, sofern nicht der erste radikalisch eingebrachte Substituent das Ringsystem deaktiviert, in erheblichem Ausmaß Polysubstitution ein; dies wird bei homolytischen Acylierungen^[2] und vor allem bei Alkoxy carbonylierungen^[3,4] beobachtet. Wir fanden nun eine einfache Methode, die eine deutliche Steigerung der Regioselektivität radikalischer Ethoxycarbonylierungen ermöglicht und somit einen rationellen Zugang zu wertvollen heteroaromatischen Synthesebausteinen eröffnet.

Nach Minisci et al.^[5] wird 4-Pyridincarbonitril **1** von Ethoxycarbonyl-Radikalen beim Verhältnis **1** : Peroxid = 3 : 1 bevorzugt am α -Kohlenstoffatom angegriffen; neben Ethyl-4-cyan-2-pyridincarboxylat **2** wurden auch **3** und nicht näher definierte Disubstitutionsprodukte nachgewiesen^[5]. Durch Umkehr des Verhältnisses von **1** zu Peroxid ließ sich zwar der Umsatz von **1** auf 76% steigern (vgl. Tabelle 1), erwartungsgemäß trat aber hier – wie die vermehrte Bildung der Pyridintricarbonsäurederivate **4** bis **6** zeigt^[6] – die Disubstitution in den Vordergrund.

Da nun allgemein ein alkoxy carbonyliertes Heteroaren erhöhte Lipophilie bei verminderter Basizität aufweisen sollte, untersuchten wir (vgl. [4]) homolytische Ethoxycar-



R^1	R^2	R^3	R^4
3	H	COOEt	H
4	COOEt	COOEt	H
5	COOEt	H	COOEt
6	COOEt	H	COOEt

[*] Prof. Dr. G. Heinisch, Mag. pharm. G. Lötsch
Institut für Pharmazeutische Chemie der Universität
Währingerstraße 10, A-1090 Wien (Österreich)

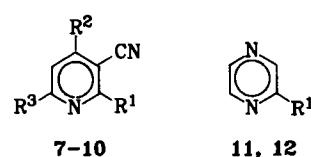
[**] Diese Arbeit wurde von der Hochschuljubiläumsstiftung der Stadt Wien unterstützt. Wir danken Herrn G. Zinsberger für die gaschromatographischen Analysen.

Tabelle 1. Produktverteilung [Mol-%] bei der Reaktion von **1** mit dem Ethoxycarbonyl-Radikal (GLC-Analyse: 25 m 3% OV 17 WCOT, FID). Reaktionsbedingungen siehe [7].

Molverhältnis 1 : Peroxid	3 : 1	1 : 3	1 : 3	1 : 3	1 : 10
zugesetztes CH ₂ Cl ₂ [mL]	—	—	30	150	150
1	81	24	6	49	—
2	14	36	80	42	85
3, 5, 6	3	38 [a]	6	3	4
nicht identifi- zierte Produkte	3	2	9	6	11

[a] 4% **4**, 24% **5** und 10% **6** [6].

bonylierungen von protoniertem **1** in Anwesenheit wechselnder Anteile an Dichlormethan. Dabei entstand als Hauptprodukt in allen Fällen **2**. Wie Tabelle 1 zeigt, gelingt es, **1** praktisch quantitativ umzusetzen, so daß **2** in >80% Ausbeute analysenrein erhalten werden kann^[7].



	R ¹	R ²	R ³
7	H	H	H
8	COOEt	H	H
9	H	COOEt	H
10	H	H	COOEt
11	H		
12	COOEt		

Auch im Falle von 3-Pyridincarbonitril **7** läßt sich Mehrfachsubstitution bei Reaktionsführung im Zweiphasensystem selbst bei hohem Umsatz nahezu vollständig hintanhalten^[8]. Das erwartungsgemäß resultierende Gemisch der drei Ester **8**^[9], **9**^[10] und **10**^[11] kann chromatographisch glatt getrennt werden. Desgleichen ermöglicht es dieses Reaktionsprinzip, bei homolytischer Ethoxycarbonylierung von Pyrazin **11** (vgl. ^[3]) das Produktverhältnis entscheidend zugunsten der Monosubstitution zu verändern: Ethyl-2-pyrazincarboxylat **12**^[12] entsteht mit 80% Ausbeute^[8]. Ferner sei auf die unter diesen Bedingungen glatt verlaufende Umsetzung von 4-Phenethylpyridazin zu Ethyl-5-phenethyl-4-pyridazincarboxylat (Ausbeute 70%) verwiesen^[4].

Eingegangen am 9. April,
ergänzt am 31. Mai 1985 [Z 1253]

CAS-Registry-Nummern:

1: 100-48-1 / **2**: 97316-50-2 / **3**: 97316-51-3 / **4**: 97316-52-4 / **5**: 97316-53-5 / **6**: 97316-54-6 / **7**: 100-54-9 / **8**: 97316-55-7 / **9**: 91192-30-2 / **10**: 41051-03-0 / **11**: 290-37-9 / **12**: 6924-68-1 / Ethoxycarbonyl: 14541-20-9 / Ethylpyruvat: 617-35-6.

[1] a) F. Minisci, *Synthesis* 1973, 1; b) F. Minisci, O. Porta, *Adv. Heterocycl. Chem.* 1974, 123; c) F. Minisci, *Top. Curr. Chem.* 62 (1976) 1.

[2] a) T. Caronna, G. Gardini, F. Minisci, *Chem. Commun.* 1969, 201; b) T. Caronna, G. Ronza, F. Minisci, O. Porta, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* 1972, 1477; c) G. Heinisch, A. Jentsch, M. Pailer, *Monatsh. Chem.* 105 (1974) 648; d) M. Braun, G. Hanel, G. Heinisch, *ibid.* 109 (1978) 63.

[3] R. Bernardi, T. Caronna, R. Galli, F. Minisci, M. Perchinunno, *Tetrahedron Lett.* 1973, 645.

[4] G. Heinisch, G. Lütsch, *Tetrahedron* 41 (1985) 1199.

[5] Wir konnten diese Befunde weitgehend bestätigen (Tabelle 1): GC-MS-Analyse ergab jedoch keinen Hinweis auf **3**.

[6] G. Heinisch, G. Lütsch, unveröffentlicht.

[7] Arbeitsvorschrift: **2**: Zu 17.3 g (150 mmol) Ethylpyruvat werden bei –10 bis 0°C unter Rühren 11.3 g (100 mmol) 30proz. H₂O₂ getropft [3]. Diese Lösung wird unter Rühren und Kühlen (–5 bis 0°C) in eine Mischung von 10 mmol **1**, 3 g conc. H₂SO₄, 8 g H₂O, 28 g (100 mmol) FeSO₄ · 7 H₂O und 150 mL CH₂Cl₂ getropft. Nach weiteren 15 min Rühren gießt man auf Eiswasser, trennt die Phasen und extrahiert die wässrige Phase erschöpfend mit CH₂Cl₂. Nach Trocknen über wasserfreiem Na₂SO₄ entfernt man das Lösungsmittel und überschüssiges Ethylpyruvat im Vakuum. Die spontan kristallisierenden farblosen Nadeln werden aus Diethylether umkristallisiert; Ausbeute 1.4 g (81%) **2**; Fp = 89–93°C; korrekte C, H, N-Analysen. IR (KBr): 1715 (ν_{C=O}), 2250 cm^{–1} (ν_{C≡N}); MS: *m/z* 176 (2%, *M*⁺), 104 (100%); ¹H-NMR (CDCl₃, 90 MHz): δ = 9.00 (d, 1 H, *J* = 5 Hz, H-6), 8.39 (d, 1 H, *J* = 2 Hz, H-3), 7.75 (dd, 1 H, *J* = 5 Hz, 2 Hz, H-5), 4.53 (q, 2 H, *J* = 7 Hz, CH₂), 1.48 (t, 3 H, *J* = 7 Hz, CH₃).

[8] **8–10, 12**: Zu 5.2 g (45 mmol) Ethylpyruvat werden bei –10 bis 0°C unter Rühren 3.4 g (30 mmol) 30proz. H₂O₂ getropft [3]. Diese Lösung wird unter Rühren und Kühlen (–5 bis 0°C) in eine Mischung von 10 mmol **7** oder 11, 3 g conc. H₂SO₄, 8 g H₂O, 8.3 g (30 mmol) FeSO₄ · 7 H₂O und 30 mL CH₂Cl₂ getropft. – **8–10**: Nach Aufarbeiten wie bei **2** wird der Abdampfrückstand durch Mitteldrucksäulenchromatographie (Lobar® Gr. B, LiChroprep® Si60, Merck; Dichlormethan/Ethylacetat 5:1) getrennt. Fraktion I: 394 mg **10** [11] (22%); Fraktion II: 580 mg **9** [10] (33%); Fraktion III: 366 mg **8** [9] (21%). – **12**: Nach Waschen der spontan kristallisierenden schwachgelben Nadeln mit Diisopropylether erhält man 1.2 g (80%) Produkt, das nach spektroskopischen Daten identisch mit authentischem Material [12] ist.

[9] **8**: Struktursicherung anhand des ¹H-NMR-Spektrums [CDCl₃, 90 MHz]: δ = 9.10–8.90 (m, 1 H, H-6), 8.38–8.18 (m, 1 H, H-4), 7.83–7.60 (m, 1 H, H-5), 4.58 (q, 2 H, *J* = 7 Hz, CH₂), 1.49 (t, 3 H, *J* = 7 Hz, CH₃) sowie der Hydrolyse in 2 N Na₂CO₃-Lösung zu 3-Cyan-2-pyridincarbonsäure [13].

[10] L. Novacek, K. Palat, M. Celadnik, E. Matuskova, *Cesk. Farm.* 11 (1962) 76; *Chem. Abstr.* 57 (1962) 150671.

[11] H. Watanabe, Y. Kikugawa, S. Yamada, *Chem. Pharm. Bull.* 21 (1973) 465.

[12] H. Shindo, *Chem. Pharm. Bull.* 8 (1960) 33.

[13] S. Fallab, H. Erlenmeyer, *Helv. Chim. Acta* 34 (1951) 488.

Dilithio(phenylsulfonyl)trimethylsilylmethan: Synthese, ¹³C/¹H-NMR-Charakterisierung und Lithium-Titan-Austausch**

Von Jürgen Vollhardt, Hans-Joachim Gais* und
Karl L. Lukas

Dilithioalkylsulfone des Typs Li₂[C(R¹)SO₂R²] interessieren als Sulfonylderivate von *n,n*-Dilithioalkanen^[1] einerseits wegen ihrer Struktur in Lösung und im Kristall – wobei Fragen wie Aggregatbildung, Anzahl der am C-Atom gebundenen Li-Atome und dessen Koordinationsgeometrie im Vordergrund stehen^[2] – und andererseits wegen ihres Synthesepotentials^[3]. Die Dilithiierung von Alkyl(aryl)sulfonen mit *n*-Butyllithium wurde zwar schon mehrfach beschrieben^[4], ein direkter spektroskopischer Nachweis der Dilithilderivate steht jedoch noch aus; die Bildung α,α -disubstituierter Alkylsulfone bei der Deuterierung und Alkylierung hat nach unseren Befunden mit α,α - und α,α -dilithiertem Allylphenylsulfon^[5] an Beweiskraft verloren. Es gelang uns jetzt, mit der Titelverbindung **3** erstmals ein kristallines, in inerten Lösungsmitteln lösliches Dilithioalkylsulfon zu synthetisieren, dieses ¹³C- und ¹H-NMR-spektroskopisch zu charakterisieren und es durch Lithium-Titan-Austausch in eine zur Carboylelefierung geeignete, neuartige Organotitanverbindung^[3] zu überführen.

Durch Lithiierung des Trimethylsilylsulfons **1**^[5] mit einem Äquivalent *n*BuLi in Tetrahydrofuran (THF) bei

[*] Priv.-Doz. Dr. H.-J. Gais, Dipl.-Ing. J. Vollhardt, Dr. K. L. Lukas
Institut für Organische Chemie und Biochemie
der Technischen Hochschule
Petersenstraße 22, D-6100 Darmstadt

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