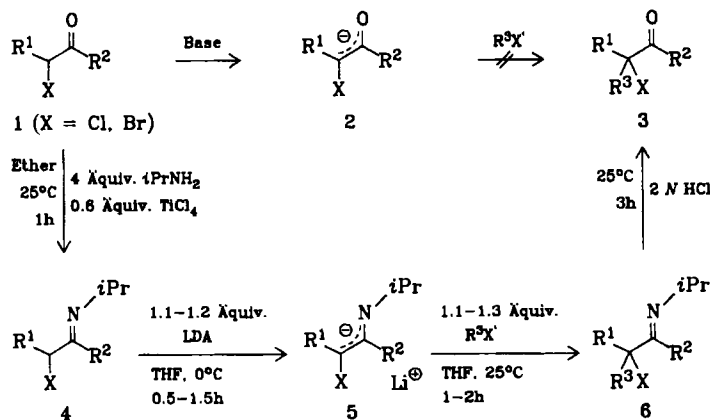


tion Halogen-, S-, O-, P-, N-, Ge- oder Si-substituiert sind. Nur selten werden hingegen bei Synthesen α -Halogen-substituierte Carbanionen von Carbonylverbindungen verwendet: Lediglich bei α -Halogenestern (Darzens-Reaktion) und bei α -Halogen-carbonsäuren sind Umsetzungen über die entsprechenden Carbanionen bekannt. Aus α -Halogenketonen können normalerweise keine stabilen α -Carbanionen erhalten werden; sie reagieren z. B. unter Favorskii-Umlagerung oder Teerbildung weiter. Dennoch sind einige α -Halogenenolat-Ionen vom Typ 2 bekannt^[2-4], die meisten enthalten jedoch keine Wasserstoffatome in α' -Position. α -Fluorenolate konnten kürzlich für die gezielte hochstereoselektive Aldolkondensation genutzt werden^[5]. Aufgrund des Synthesepotentials von α -Lithioimin-Derivaten^[6] haben wir nun das chemische Verhalten α -lithiierter α -Halogenalkyldienamine („ α -Halogenketimine“) 5^[7] untersucht.

Die α -Chloralkyldienamine 4a,b werden von Lithium-diisopropylamid (LDA) in Tetrahydrofuran (THF) bei 0°C in 1–2 h deprotoniert. Dabei entstehen die 3-Chlor-1-



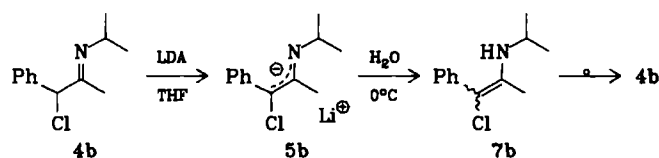
- a: $R^1 = R^2 = \text{Me}$, $X = \text{Cl}$; b: $R^1 = \text{Ph}$, $R^2 = \text{Me}$, $X = \text{Cl}$;
c: $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Ph}$, $X = \text{Br}$; d: $R^1 = \text{Me}$, $R^2 = \text{Ph}$, $X = \text{F}$

Tabelle 1. α -Alkylierung von 4 über 5 zu 6 [a].

4	R^3X'	Ausbeute [%]
a	MeI	86 [b]
a	<i>i</i> PrI	68 [c]
a	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	65
b	MeI	88 [d]
b	BuI	72
c	MeI	72 [e]
c	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{Br}$	86
c	$\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	88
d	MeI	92 [f]
d	$\text{Cl}(\text{CH}_2)_3\text{Br}$	88 [g]

[a] 4 wird mit LDA (1.1–1.2 Äquivalente) in THF (N_2 , 0°C) metalliert; nach 0.5 bis 1.5 h werden die Carbanionen mit den Elektrophilen (1.1–1.3 Äquivalente, Raumtemperatur, 1–2 h) umgesetzt; danach wird mit Wasser hydrolysiert und mit Ether oder Dichlormethan extrahiert. Die Verbindungen 6 entstehen frei von Nebenprodukten. Sie wurden ^1H - und ^{13}C -NMR- sowie IR- und massenspektroskopisch charakterisiert. – Ausgewählte spektroskopische Daten für 6 und 3: *N*-(2-Chlor-1,2,3-trimethyl-butyliden)isopropylamin 6a, $R^3 = i\text{Pr}$: IR (NaCl): 1656 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{N})$). ^1H -NMR (CCl_4) $\delta = 0.78$ und 1.05 (2d, 6H, $J = 7\text{ Hz}$, $\text{C}-\text{CHMe}_2$), 1.09 (d, 6H, $J = 6.5\text{ Hz}$, $\text{N}-\text{CHMe}_2$), 1.50 (s, MeCCl), 1.95 (s, 3H, $\text{MeC}=\text{N}$), 2.35 (sept., 1H, $J = 7\text{ Hz}$, CCH), 3.67 (sept., 1H, $J = 6.5\text{ Hz}$, NCH). ^{13}C -NMR (CDCl_3) $\delta = 13.16$ (q, $\text{MeC}=\text{N}$), 17.82 , 22.37 , 23.05 und 23.27 (4q, 4Me), 36.52 (d, CHCCl), 50.7 (d, NCH), 81.77 (s, CCl), 165.31 (s, $\text{C}=\text{N}$). 3-Chlor-3,4-dimethyl-2-pentanone 3a, $R^3 = i\text{Pr}$: IR (NaCl): 1720 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$). ^1H -NMR (CCl_4) $\delta = 0.90$ und 1.02 (2d, 6H, $J = 7\text{ Hz}$, CHMe_2), 1.43 (s, 3H, MeCCl), 2.27 (s, 3H, $\text{MeC}=\text{O}$), 2.2 (sept., 1H, $J = 7\text{ Hz}$, überdeckt, CHMe_2). Spektroskopische Daten vgl. auch: [10] und N. De Kimpe, P. Sulmon, R. Verhé, L. De Buyck, N. Schamp, *J. Org. Chem.* 48 (1983) 4320. [b] 6a, $R^3 = \text{Me}$: $K_p = 42\text{--}45^\circ\text{C}/11\text{ Torr}$. [c] Hydrolyse von 6a, $R^3 = i\text{Pr}$, im sauren Medium ergibt ausschließlich 3a, $R^3 = i\text{Pr}$. [d] 6b, $R^3 = \text{Me}$: $K_p = 52\text{--}54^\circ\text{C}/0.04\text{ Torr}$. [e] 6c, $R^3 = \text{Me}$: $K_p = 50\text{--}51^\circ\text{C}/0.01\text{ Torr}$. [f] 6d, $R^3 = \text{Me}$: $F_p = 47^\circ\text{C}$. [g] 6d, $R^3 = (\text{CH}_2)_3\text{Cl}$.

azaallyl-Anionen 5a, b, die bei 0°C unter N_2 mindestens einen Tag stabil sind; sie reagieren mit primären und sekundären Alkylhalogeniden, die auch funktionalisiert sein können, bei Raumtemperatur ausschließlich zu C-alkylierten Produkten 6 (Nebenprodukte entstehen nicht, Tabelle 1). Auf Zusatz von Hexamethylphosphorsäuretriämid kann meist verzichtet werden. Das phenylsubstituierte Azaallyl-Anion 5b wird bei 0°C von H_2O ausschließlich zu 7b (ein Stereoisomer) *N*-protoniert; das Chlorenamin 7b lagert sich langsam in das α -Chloralkyldienamin 4b um. Eine ähnliche Reaktionssequenz ist bei „Aldiminen“ bekannt^[7]. Die Alkylierung 4→6 gelingt auch bei α -Brom- und α -Fluorketimininen 4c bzw. 4d (Tabelle 1).



Die hier vorgestellte Strategie (Maskierung der α -Halogenketone 1 als α -Halogenalkyldienamine 4^[10]) ermöglicht die α -Alkylierung von Halogenketonen 1 auch in Gegenwart von Wasserstoffatomen in α' -Position; der direkte Weg 1→2→3 gelingt in diesem Fall nicht. Beispielsweise wird 3-Chlor-2-butanon 1a über 4a und 5a in 3-Chlor-3,4-dimethyl-2-pentanone 3a, $R^3 = i\text{Pr}$, in 65% Ausbeute umgewandelt. Diese Strategie demonstriert einmal mehr das Synthesepotential von α -Halogenimininen^[11].

Eingegangen am 29. April,
ergänzt am 18. Juni 1985 [Z 1279]

- [1] A. Krief, *Tetrahedron* 36 (1980) 2531.
- [2] H. O. House, W. F. Fischer, Jr., M. Gall, T. E. McLaughlin, N. P. Peet, *J. Org. Chem.* 36 (1972) 3429, zit. Lit.
- [3] C. Kowalski, X. Creary, A. J. Rollin, M. C. Burke, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2601.
- [4] C. J. Kowalski, M. L. O'Dowd, M. C. Burke, K. W. Fields, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5411; C. J. Kowalski, K. W. Fields, *ibid.* 104 (1982) 321.
- [5] J. T. Welch, K. W. Seper, *Tetrahedron Lett.* 25 (1984) 5247.
- [6] J. K. Whitesell, M. A. Whitesell, *Synthesis* 1983, 517.
- [7] α -Lithio- α -bromaldimine wurden aus α,α -Dibromaldiminen und *n*BuLi bei -70°C oder durch Deprotonierung von α -Bromaldimininen mit LDA bei -110°C erhalten: L. Duhamel, J.-Y. Valnot, *Tetrahedron Lett.* 1979, 3319. Andere α -Lithio- α -halogenimino-Verbindungen lassen sich aus cyclischen α -Halogenimidaten herstellen [8, 9].
- [8] G. R. Malone, A. I. Meyers, *J. Org. Chem.* 39 (1974) 618.
- [9] R. Liddell, C. Whiteley, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 1535.
- [10] Allgemeine Synthese von α -Halogenimininen aus α -Halogenketonen: N. De Kimpe, R. Verhé, L. De Buyck, L. Moëns, N. Schamp, *Synthesis* 1982, 43.
- [11] Übersicht über α -Halogenimine: N. De Kimpe, R. Verhé, L. De Buyck, N. Schamp, *Org. Prep. Proced. Int.* 12 (1980) 49; N. De Kimpe, R. Verhé in S. Patai, Z. Rappoport (Hrsg.): *The Chemistry of Functional Groups, Supplement D*, Wiley, New York 1983, S. 549.

Reaktionen in der Ligandensphäre von Eisen(II): Synthese von Kronenethern

Von Kurt Meier* und Greta Rihs

Kationische Areneisen-Komplexe sind thermisch und chemisch sehr stabil, können jedoch nach Lichtanregung mit hoher Quantenausbeute Ligandenaustauschreaktionen

[*] Dr. K. Meier
Zentrale Forschungslaboratorien der Ciba-Geigy AG
CH-4002 Basel (Schweiz)
G. Rihs
Zentrale Funktion Forschung, Abteilung Physik, Ciba-Geigy AG
CH-4002 Basel (Schweiz)