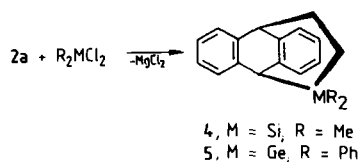
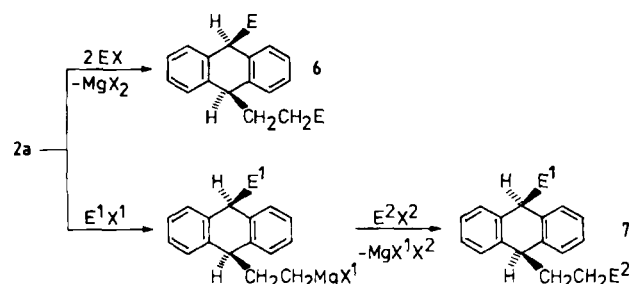


Weitere, zu **2a** analoge Metallapropano-Verbindungen sind durch Reaktionen zwischen **2a** und Organometalldihalogeniden zugänglich. So führen die Umsetzungen von **2a** mit Dichlordimethylsilan und Dichlordiphenylgerman in Dioxan (20°C/5 d) unter Abspaltung von MgCl_2 in 80 bzw. 50% Ausbeute^[7] zu den Sila- bzw. Germanopropanoderivaten **4** bzw. **5**, deren Strukturen durch Vergleich der NMR-Spektren mit denen von **2a** (siehe Experimentelles) abgeleitet werden konnten.



Die unterschiedlichen Mg-C-Abstände in **2a** lassen unterschiedliche Reaktivitäten der beiden Carbanion-Zentren erwarten. Während **1a** durch einen ambivalenten Charakter gekennzeichnet ist^[8], verhält sich **2a** chemisch wie eine „normale“ Diorganomagnesium-Verbindung, jedoch mit einer stark erhöhten Reaktivität der langen Mg-C9- gegenüber der kurzen Mg-C12-Bindung. So kann **2a** chemoselektiv nacheinander mit zwei verschiedenen Elektrophilen E^1X^1 und E^2X^2 zu 9,10-disubstituierten 9,10-Dihydroanthracenen **7** reagieren (Schema 1). Mit Elektrophilen EX im Überschuß entstehen 9,10-disubstituierte 9,10-Dihydroanthracene des Typs **6** (Schema 1). Daß die Verbindungen **6** und **7** Z-konfiguriert sind^[9] (Ausnahme: Reaktion mit CO_2 zur E-Dicarbonsäure), läßt auf eine Beteiligung der Mg-C9-Bindung an der S_E -Reaktion unter Retention der Konfiguration an C9 schließen. Bis auf eine Ausnahme^[12] sind dies die ersten Beispiele für die Aufklärung des stereochemischen Verlaufs von S_E -Reaktionen unter C-C-Verknüpfung^[13].



Schema 1. Reaktanten und Reaktionstemperaturen: EX = MeI (70°C) [14], EtI (20°C), Me_3SiCl (50°C), CO_2 (20°C); E^1X^1 = MeI, EtI, $i\text{-PrBr}$, Oxacyclobutan; E^2X^2 = H_2O , CO_2 . Alle Verbindungen **7** wurden bei 20°C hergestellt.

Experimentelles

2a: Unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluß werden 32,5 g (77,6 mmol) **1a** [1] in 300 mL THF in einem 500 mL Autoklaven 3 d bei 60 bar Ethen-Druck und 80°C gerührt. Man filtriert die Lösung von unlöslichen Bestandteilen ab, entfernt das Lösungsmittel und rührt anschließend den Rückstand 3 h in 250 mL Toluol. Das so erhaltene blaßgelbe Mono-THF-Addukt **2a** – THF wird abfiltriert, mit Toluol und Pentan gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute: 16,0 g (72%). Korrekte Elementaranalyse. Zur Kristallgewinnung werden 40 mL des THF-Filtrats auf –78°C abgekühlt, das ausgefallene Rohprodukt wird abgetrennt und in einem THF/Pentan-Gemisch (1/1) gelöst. Nach 48 h bei –30°C erhält man **2a** als blaßgelbe, plattenförmige Kristalle.

¹³C-NMR (75,5 MHz, $[\text{D}_6]\text{THF}$, $\delta \pm 1$ rel. TMS, $^1\text{J}(\text{CH}) \pm 1$ in Hz): δ = 129,0 (C1); $^1\text{J}(\text{CH})$ = 151,0), 117,9 (C2); 158,0), 125,5 (C3); 155,0), 119,5 (C4); 153,0), 51,7 (C9); 141,0), 51,0 (C10); 124,0), 133,3 (C11), 149,2 (C12), 44,3 (THF-C-Atome).

2b wird analog aus 15,79 g (36,5 mmol) **1b** [4] in 250 mL THF bei 54 bar Ethen-Druck (60°C, 6 d) erhalten. Ausbeute: 4,0 g (45%). Korrekte Elementaranalyse; blaßgelbe, plattenförmige Kristalle.

Eingegangen am 14. Mai 1987 [Z 2241]

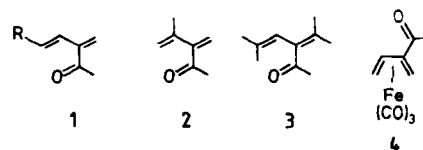
- [1] B. Bogdanović, S. Liao, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Chem. Ber.* 117 (1984) 1378.
- [2] B. Bogdanović, N. Janke, C. Krüger, R. Mynott, K. Schlichte, U. Westeppe, *Angew. Chem.* 97 (1985) 972; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 960.
- [3] Übersicht: H. Lehmkuhl, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 11 1981, 87.
- [4] N. Janke, *Dissertation*, Universität Bochum 1986.
- [5] A. W. Brinkmann, M. Gordon, R. G. Harvey, P. W. Rabideau, J. B. Stothers, A. L. Ternay, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* 92 (1970) 5912.
- [6] **2a**: $a = 18,336(1)$, $b = 10,791(1)$, $c = 22,776(1)$ Å, $\beta = 105,99(1)^\circ$, $V = 4332,2$ Å³, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber}} = 1,15$ g cm⁻³, $\mu(\text{Cu}_{\text{K}\alpha}) = 7,89$ cm⁻¹, Raumgruppe $P2_1/a$, 8370 unabhängige Reflexe, davon 5034 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 727 verfeinerte Parameter, $R = 0,071$, $R_w = 0,090$. Fehlordnung der THF-Ringe. **2b**: $a = 8,165(1)$, $b = 13,757(3)$, $c = 19,608(3)$ Å, $V = 2202,3$ Å³, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1,17$ g cm⁻³, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 0,92$ cm⁻¹, Raumgruppe $P2_12_12_1$, 2832 unabhängige Reflexe, davon 1325 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$), 253 verfeinerte Parameter, $R = 0,039$, $R_w = 0,036$. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-52216, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] J. Treber, *Diplomarbeit*, Universität Kaiserslautern 1986.
- [8] Übersicht: B. Bogdanović, *Angew. Chem.* 97 (1985) 253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 262.
- [9] Die Identifizierung als Z-Isomere ($\text{E}^1 = \text{Me}$, Et ; $\text{E}^2 = \text{H}$) erfolgte anhand bekannter Daten [10] und von Kristallstrukturanalysen [11].
- [10] a) R. G. Harvey, L. Arzadon, J. Grant, K. Urberg, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 4535; b) N. Ahmad, C. Cloke, I. K. Hatton, N. J. Lewis, J. MacMillan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1985, 1849.
- [11] a) N. Ahmad, R. J. Goddard, I. K. Hatton, J. A. K. Howard, N. J. Lewis, J. MacMillan, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1985, 1859; b) J. Bordner, R. H. Stanford, Jr., H. E. Zieger, *Acta Crystallogr. Sect. B* 29 (1973) 313.
- [12] H. M. Walborsky, A. E. Young, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2595.
- [13] a) M. H. Abraham in M. Gielen (Hrsg.): *Topics in Physical Organometallic Chemistry*, Vol. 1, Freund Publishing House, London 1985, S. 143; b) M. H. Abraham, P. L. Grelrier in F. R. Hartley, S. Patai (Hrsg.): *The Chemistry of the Metal Carbon Bond*, Vol. 2, Wiley, New York 1985, S. 25.
- [14] Längere Reaktionszeiten bei Raumtemperatur mit MeI im Überschuß führen auf radikalischem Weg zu 1,4-Bis(10-methyl-9,10-dihydro-9-anthryl)butan, Methan und Ethan. Für eine gewisse Analogie zu dieser Reaktion siehe H. D. Becker, K. Andersson, *Tetrahedron* 42 (1986) 1555.

Stereoselektive Synthese von (E)-3-Methylen-4-alken-2-onen aus Aldehyden und Methylvinylketon und deren spontane Dimerisierung**

Von H. M. R. Hoffmann*, Ulrike Eggert und Wolfgang Poly

Professor Ulrich Schöllkopf zum 60. Geburtstag gewidmet

3-Methylen-4-alken-2-one vom Typ **1** waren bisher unbekannt, obgleich **2**^[1] und das Trimethylderivat **3**^[2] beschrieben wurden^[3]. Die Stammverbindung **1a** (R = H)^[5]

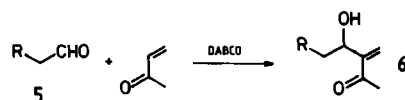


* Prof. H. M. R. Hoffmann, U. Eggert, Dipl.-Chem. W. Poly Institut für Organische Chemie der Universität Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover 1

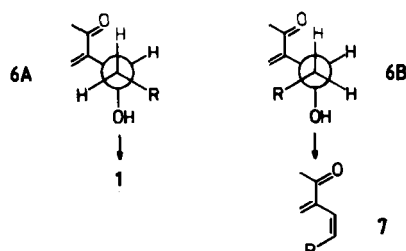
** DABCO-katalysierte Kopplung von Aldehyden mit aktivierten Doppelbindungen, 7. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken N. Daude für experimentelle Beiträge. – 6. Mitteilung: [7].

wurde auch als stabiler Tricarbonylisen-Komplex **4** isoliert^[2].

Wir beschreiben einen einfachen, zweistufigen Weg zu *E*-konfigurierten Oxodienen **1** und zeigen, daß diese funktionalisierten Diene spontan und regioselektiv dimerisieren.



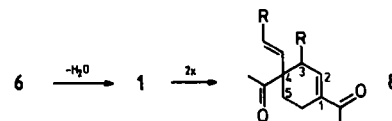
Die Kupplung der Aldehyde **5** mit Methylvinylketon als Michael-Acceptor in Gegenwart von 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO)^[6] liefert die 4-Hydroxy-3-methylen-2-alkanone **6**, bei deren Dehydratisierung die gewünschten 3-Methylen-4-alken-2-one entstehen sollten. Ausgehend von den Rotameren **6A** und **6B** und einer anti-



periplanaren E2-Eliminierung sind sowohl das *E*-konfigurierte Dien **1** als auch sein *Z*-Isomer **7** als Reaktionsprodukte denkbar. Orientierende Versuche zeigten, daß milde Bedingungen notwendig sind, um *E/Z*-Isomerisierung,

1,5-Wasserstoffverschiebungen und andere unerwünschte Nebenreaktionen zurückzudrängen.

Bei der Umsetzung von **6** mit Methansulfonylchlorid/DABCO bei 0°C→20°C isolierten wir dann aber nach einem Tag weder **1** noch sein *Z*-Isomer **7**. Statt dessen erhielten wir die funktionalisierten 1,4-Diacetylcyclohexene



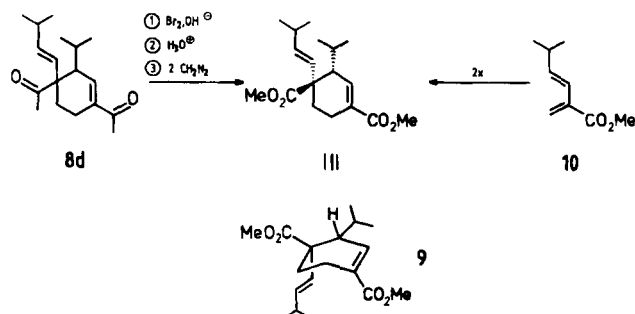
8 in guten bis sehr guten Ausbeuten (Tabelle 1). Folgende Aspekte der Sequenz **6**→**1**→**8** sind von Interesse:

1. *E*-Selektivität bei der Bildung des Monomers: Alle Dimere **8b**–**i** enthalten eine *E*-konfigurierte exocyclische CC-Doppelbindung. Kein Isomer mit *Z*-Konfiguration war nachweisbar. Offenbar ist die Eliminierung über das Rotamer **6A** (eine *gauche*-Wechselwirkung) gegenüber der über **6B** (zwei *gauche*-Wechselwirkungen) bevorzugt. Demnach ist die Monomer-Zwischenstufe **1** und nicht **7**.
2. Regioselektivität der Dimerisierung: Die Dimerisierung läuft ungewöhnlich leicht ab und ist vollständig *para*-selektiv. Kein *meta*-substituiertes Dimer (vgl. Dimerisierung von **2**^[1]) war nachweisbar.
3. Stereochemie der Dimerisierung: Durch Säulenchromatographie, kombiniert mit ¹³C-NMR-Spektroskopie, konnten wir bei **8b**–**i** jeweils ein Haupt- und ein Nebenisomer identifizieren. Die charakteristischen ¹³C-NMR-Signale aller Isomere findet man in Tabelle 1. Das Hauptisomer von **8d** wurde durch doppelte Haloformreaktion zur Disäure abgebaut, die dann in den Diester **9** umgewandelt wurde. Der Spektrenvergleich

Tabelle 1. Charakteristische ¹³C-NMR-Signale (in CDCl₃) der Haupt- (δ_1) und Nebenstereoisomere (δ_2) von **8a**–**i**, ihr Verhältnis H/N, $\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$ des Hauptstereoisomers sowie Ausbeuten nach Chromatographie (nur hinreichend intensive und eindeutig zuzuordnende Signale angegeben).

Verb.	R	C-1	C-2	$\delta_1, \delta_2, \Delta = \delta_1 - \delta_2$ C-3	C-4	C-5	H/N	$\tilde{\nu}(\text{C}=\text{C})$ [cm ⁻¹]	Ausb. [%]
8a	H	138.4 — —	139.5 [oder 138.1]	31.9 — —	53.4 — —	— — —	—	—	41
8b	Me	136.1 138.1 –2.0	145.6 142.5 +3.1	34.1 36.4 –2.3	55.4 56.4 1.0	— — —	4:1	1160	62
8c	Et	136.8 139.8 –3.0	144.1 140.6 +3.5	40.9 43.4 –2.5	56.8 55.7 +1.1	— — —	—	1160	69
8d	<i>i</i> Pr	138.5 140.5 –2.3	— 47.5 –3.6	43.9 55.9 +0.7	56.6 55.9 +1.1	25.6 24.5 +1.1	5:3	1155	73
8e	<i>t</i> Bu	137.5 140.4 –2.9	— 53.1 –3.8	49.3 55.6 +1.9	57.5 55.6 +2.3	26.0 23.7 +2.3	5:2	1160	40
8f	CH ₂ OMe	137.9 139.5 –1.6	141.4 138.4 +3.0	40.0 43.2 –3.2	55.3 54.3 +1.0	26.6 — —	—	1155	78
8g	CH ₂ CO ₂ Me	137.3 138.5 –1.2	142.2 140.2 +2.0	35.8 — —	56.4 55.8 +0.6	24.5 — —	5:2	—	66
8h	CH ₂ CH ₂ CO ₂ Me	137.4 139.5 –2.1	142.5 139.3 +3.2	38.4 40.4 –2.0	56.7 55.7 +1.0	24.7 — —	ca. 2:1	—	70
8i	CH ₂ Ph	— — —	143.7 140.8 +2.9	41.4 43.7 –2.3	56.8 56.0 +0.8	24.9 24.1 +0.8	8:3	1155	91

(^1H -NMR, ^{13}C -NMR, IR) zeigte, daß **9** mit dem Hauptisomer der Dimerisierung des Dienesters **10** identisch ist. Bei der Dimerisierung von **10** entsteht als Hauptisomer (6:1) wahrscheinlich das *endo*-Produkt^[7], d. h. die



Alkenylseitenkette in **9** ist *endo* in bezug auf das dachähnliche Cyclohexengerüst, und die 3-Isopropylgruppe ist *trans* zur 4-Methoxycarbonylgruppe. Demnach ist die Dimerisierung von **1d** und den anderen Dienen **1** im Gegensatz zur Dimerisierung der entsprechenden Dienester (z. B. **10**) mäßig diastereoselektiv^[7].

Die DABCO-katalysierte Kupplung von Methylvinylketon mit Aldehyden **5** zu **6** und in-situ-Dimerisierung der Dehydratisierungsprodukte **1** zu funktionalisierten 1,4-Diacetylcyclohexenen **8** ist also ein kurzes und effizientes Verfahren, das von wohlfeilen Edukten ausgehend auf konvergente Weise vier neue σ -Bindungen und zwei neue π -Bindungen erzeugt. Die Produkte, die *para*-selektiv gebildet werden und ein quartäres C-Atom enthalten, sind in der Terpensynthese z. B. zum Aufbau von Spirocyclen von Interesse. Das Verfahren ermöglicht es auch, weitere funktionelle Gruppen über den Aldehyd **5** einzuführen.

Arbeitsvorschriften

6: 7.01 g (100 mmol) Methylvinylketon, 100 mmol Aldehyd **5** und 1.68 g (15 mmol) DABCO werden in 25 mL wasserfreiem THF gelöst; die Lösung wird bei Raumtemperatur (RT) stehen gelassen. Nach 7 d wird die Lösung mit Et_2O verdünnt, mit verd. Salzsäure und wäßriger NaHCO_3 -Lösung gewaschen und getrocknet (MgSO_4). Das Rohprodukt wird chromatographisch gereinigt (Silicagel, Ether/Leichtbenzin) oder in einer Kugelrohrapparatur destilliert.

8: 10 mmol des Kupplungsprodukts **6**, 3.37 g (30 mmol) DABCO und 120 mg (1 mmol) *p*-Dimethylaminopyridin werden in 20 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 gelöst; die Lösung wird auf 0°C gekühlt. 1.37 g (12 mmol) Methansulfonylchlorid in 10 mL wasserfreiem CH_2Cl_2 werden zugegeben, und die Reaktionsmischung wird 24 h bei RT gerührt. Anschließend wird sie mit CH_2Cl_2 verdünnt, mit Wasser gewaschen (3 \times) und getrocknet (MgSO_4). Nach Entfernen des Lösungsmittels wird die Mischung der Stereoisomere chromatographisch gereinigt (Silicagel, Ether/Leichtbenzin) und – soweit möglich – getrennt (vgl. Tabelle 1).

Eingegangen am 18. Mai,
ergänzte Fassung am 7. Juli 1987 [Z 2244]

[1] R. Lantzsch, D. Airt, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 1976, 1757.

[2] M. Franck-Neumann, D. Martina, F. Brion, *Angew. Chem.* 93 (1981) 900; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 864.

[3] Die Synthese und Charakterisierung von *E*-konfigurierten 5-Aryl-3-methylen-4-penten-2-onen (1: R = Aryl) wird beansprucht [4], und es wird weiterhin behauptet, daß diese Diene „nicht an Diels-Alder-Reaktionen ... oder an Polymerisationsreaktionen“ teilnehmen. Wir erhielten bei der Dehydratisierung von **6j** (R = Ph) das Dimer **8j** (R = Ph). $\text{Fp} = 125\text{--}128^\circ\text{C}$; 37% Ausbeute. – ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 2.19$ (s, 3H; CH_3CO), 2.31 (s, 3H; CH_3CO), 1.9–2.8 (m, 4H; 2CH_2), 4.44 (d, $J = 5.0$ Hz, 1H; 3-H), 5.72 (d, $J = 16.5$ Hz, 1H; Olefin-H), 6.21 (d, $J = 16.5$ Hz, 1H; Olefin-H), 6.98 (m, 1H; Olefin-H), 7.05–7.30 (m, 10H; Phenyl-H). – ^{13}C -NMR (CDCl_3 , Auswahl): $\delta = 208.6$ und 198 (je s, C=O), 141.5 (d, C-2), 57.2 (s, C-4), 46.4 (d, C-3), 25.5 und 25.3 (je q, CH_3), 24.6 (t, C-5), 20.8 (t, C-6).

[4] M. I. Shevchuk, I. V. Megera, N. A. Burachenko, A. V. Dombrovskii, *J. Org. Chem. USSR Engl. Transl.* 10 (1974) 167; *Chem. Abstr.* 80 (1974) 121064j.

[5] J. F. Honek, M. L. Mancini, B. Belleau, *Synth. Commun.* 14 (1984) 483.

[6] H. M. R. Hoffmann, J. Rabe, *Angew. Chem.* 95 (1983) 795; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 795; J. Rabe, H. M. R. Hoffmann, *ibid.* 95 (1983) 796 bzw. 22 (1983) 796; H. M. R. Hoffmann, J. Rabe, *J. Org. Chem.* 50 (1985) 3849; C. Grundke, H. M. R. Hoffmann, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1461; D. Basavaiah, V. V. L. Gowriswari, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 2031; H. Amri, J. Villieras, *ibid.* 27 (1986) 4307; F. Ameer, S. E. Drewes, P. T. Kaye, G. Loizou, D. G. Malissar, G. H. P. Roos, *S. Afr. J. Chem.* 40 (1987) 35, zit. Lit.

[7] W. Poly, D. Schomburg, H. M. R. Hoffmann, unveröffentlicht.

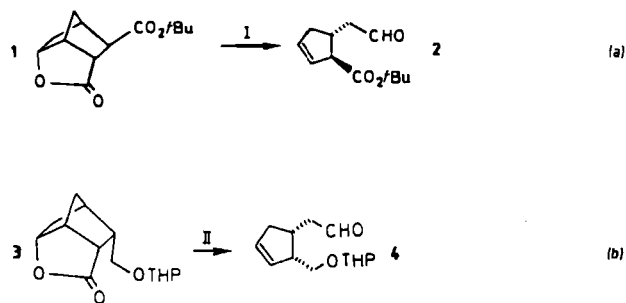
Anodische Grob-Fragmentierung von Bicycloalkylcarbonsäuren zu spezifisch disubstituierten Cycloalkenen**

Von Ralf Michaelis, Ulrich Müller und Hans J. Schäfer*

Professor Kenneth B. Wiberg zum 60. Geburtstag gewidmet

Die anodische Oxidation von Carboxylaten führt abhängig von den Reaktionsbedingungen und der Carbonsäurestruktur zu Radikalen (Kolbe-Elektrolyse^[1]) oder – in einer Folgeoxidation – zu Carbokationen (Nicht-Kolbe-Elektrolyse^[1,2]).

Wir fanden jetzt, daß sich aus 3-substituierten 6-Hydroxy-2-norbornancarbonsäuren durch Nicht-Kolbe-Elektrolyse stereospezifisch 3,4-disubstituierte Cyclopentene gewinnen lassen (Schema 1). Der Reaktionsablauf ähnelt



Schema 1. I) LiOH in Methanol, $-e^-$, 0°C, Graphit-Anode. II) KOH in Acetonitril/Ethanol (5/1), $-e^-$, 10°C, Graphit-Anode. THP = Tetrahydropyranyl.

dem der von Grob et al.^[3] beobachteten Fragmentierung von Norbornyltosylaten. Abhängig von der *exo*- oder *endo*-Ständigkeit des Substituenten in 3-Stellung wird entweder ein *trans*- [Gl. (a)] oder ein *cis*-disubstituiertes Cyclopenten [Gl. (b)] erhalten. Von zusätzlichem präparativem Vorteil ist, daß die beiden Substituenten nicht gleich sein müssen. Tabelle 1 belegt den breiten Anwendungsbereich der Reaktion.

Die Edukte wurden über wenige Stufen in hoher Ausbeute durch Diels-Alder-Reaktion und Hydrolactonisierung (**1**, **3**) sowie Oxidation der γ -Lactone an einer Nickelhydroxid-Elektrode^[4] (**5**, **7**, **9**, **11**, **13**, **15**) gewonnen. **17** und **19** wurden durch α -Alkylierung von Cyclohexanon mit Bromessigester erhalten. **21** ist das Produkt der Mn^{III} -acetat-Oxidation von Norbornen und anschließenden Oxidation des γ -Lactons^[4].

[*] Prof. Dr. H. J. Schäfer, Dr. R. Michaelis, Dr. U. Müller
Organisch-chemisches Institut der Universität
Correns-Straße 40, D-4400 Münster

[**] Anodische Oxidation, 35. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. – 34. Mitteilung: [4].