

Schema 1. Synthese von **5** aus **4** und weitere im Zusammenhang wichtige Reaktionen. a)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (großer Überschuß) in Hexan,  $< 15^\circ\text{C}$ , 3 d (41%). a')  $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_6$  (CAN) (2.0 Äquiv.) in Aceton,  $0^\circ\text{C}$ , 2 h (73%). b) *m*-Chlorperbenzoesäure (*m*CPBA) (1.2 Äquiv.) in Chloroform,  $-40^\circ\text{C}$ , 1 h (98%). b')  $\text{LiAlH}_4$  (Überschuß) in Ether/THF (1/1),  $-20^\circ\text{C}$ , 2 h (63%). c) CAN (2.0 Äquiv.) in Aceton,  $-30^\circ\text{C}$ , 1 h, anschließend  $-10^\circ\text{C}$ , 3 h (lieferte nur Naphthalin). d) Bestrahlung (400W-Hg-Lampe) in THF,  $-50^\circ\text{C}$ , 1 h (lieferte ausschließlich **5**). e) *m*CPBA (1.2 Äquiv.) in Chloroform,  $-40^\circ\text{C}$ , 2 h (61%). f)  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  (3.0 Äquiv.) in THF,  $40^\circ\text{C}$ , 1 d (58%). f') Bestrahlung (400W-Hg-Lampe) in THF,  $0^\circ\text{C}$ , 2 h (76%). g) Bei  $13^\circ\text{C}$  ( $< 1$  h).

Tabelle 1. Ausgewählte physikalische Daten von **5**, **8**, **9** und **10** [10].

<b>5</b> : Blaßgelbe Nadeln bei $-40^\circ\text{C}$ ; 200MHz- $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ , $-30^\circ\text{C}$ ): $\delta=6.08$ (d, 1H, $J=9.8$ Hz, H-2), 6.38 (dd, 1H, $J=9.8, 5.4$ Hz, H-3), 6.69 (dd, 1H, $J=12.0, 5.4$ Hz, H-4), 7.38 (d, 1H, $J=12.0$ Hz, H-5), 7.4–8.0 (m, 4H, H-6,7,8,9)
<b>8</b> : Gelbe Nadeln, $\text{Fp}=83.0\text{--}83.5^\circ\text{C}$ (aus Hexan); UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}(\text{lg}\epsilon)=276$ (4.06), 310 (sh, 3.94) nm; IR (Nujol): $\tilde{\nu}=2050, 1982, 1977$ $\text{cm}^{-1}$ ; 90MHz- $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta=3.89$ (dd, 1H, $J=7.0, 1.8$ Hz, H-2), 4.29 (dd, 1H, $J=8.1, 0.8$ Hz, H-5), 5.04 (ddd, 1H, $J=8.1, 4.7, 1.8$ Hz, H-4), 5.24 (ddd, 1H, $J=7.0, 4.7, 0.8$ Hz, H-3), 6.91–7.04 (m, 3H, H-6,7,8), 7.18–7.29 (m, 1H, H-9)
<b>9</b> : Gelbe Nadeln, $\text{Fp}>300^\circ\text{C}$ (aus Benzol + Hexan); UV (EtOH): $\lambda_{\text{max}}(\text{lg}\epsilon)=210$ (3.43), 225 (sh, 3.42), 312 (2.74) nm; IR (Nujol): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}=2063, 2006, 1988$ ; $\tilde{\nu}_{\text{SO}}=1017$ $\text{cm}^{-1}$ ; 500MHz- $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta=3.86$ (d, 1H, $J=8.4$ Hz, H-5), 4.03 (d, 1H, $J=6.7$ Hz, H-2), 5.99 (dd, 1H, $J=8.4, 5.0$ Hz, H-4), 6.10 (dd, 1H, $J=6.7, 5.0$ Hz, H-3), 7.24–7.36 (m, 3H, H-6,7,8), 7.48 (m, 1H, H-9)
<b>10</b> : Gelbe Nadeln, $\text{Fp}=168.5\text{--}169.5^\circ\text{C}$ (aus Benzol); UV (EtOH): $\lambda_{\text{max}}(\text{lg}\epsilon)=215$ (3.90), 312 (2.17) nm; IR (Nujol): $\tilde{\nu}_{\text{CO}}=2088, 2028, 2006$ ; $\tilde{\nu}_{\text{SO}_2}=1275, 1120$ $\text{cm}^{-1}$ ; 500MHz- $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ ): $\delta=3.84$ (dd, 1H, $J=7.2, 1.4$ Hz, H-2), 3.95 (bd, 1H, $J=8.4$ Hz, H-5), 5.87 (ddd, 1H, $J=8.4, 5.0, 1.4$ Hz, H-4), 5.92 (ddd, 1H, $J=7.2, 5.0, 0.8$ Hz, H-3), 7.28–7.34 (m, 3H, H-6,7,8), 7.74 (m, 1H, H-9)

Um **5** durch oxidative Dekomplexierung zu erhalten, behandelten wir **9** mit Cerammoniumnitrat. In Dünnschichtchromatogrammen zur Reaktionsüberwachung beobachteten wir, daß ein neuer, polarer Fleck auftrat, während der weniger polare Fleck der Ausgangsverbindung **9** abnahm. Nach 3 h bei  $-10^\circ\text{C}$  waren jedoch beide Flecken verschwunden, und wir isolierten quantitativ Naphthalin. Der neue, polare Fleck im Dünnschichtchromatogramm könnte also von **5** hergerührt haben.

Die Dekomplexierung konnte auch photolytisch durchgeführt werden. Durch Bestrahlen einer verdünnten Lösung von **9** in THF mit einer 400W-Hanovia-Lampe durch Quarz bei  $-50^\circ\text{C}$  bildete sich **5**, das in Form blaßgelber Nadeln (bei  $-40^\circ\text{C}$ ) nach Tieftemperaturchromatographie an Kieselgel (Hexan) bei  $-40^\circ\text{C}$  isoliert wurde<sup>[10]</sup>.

Erste Hinweise auf die Struktur von **5** erhielten wir aus dem 200MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei  $-30^\circ\text{C}$  in  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ <sup>[11]</sup>, das aus zwei Dubletts bei  $\delta=6.08$  (H-2) und 7.38 (H-5), zwei Dubletts von Dubletts bei  $\delta=6.38$  (H-3) und 6.69 (H-4) und einem Multipllett der aromatischen Protonen bei  $\delta=7.4\text{--}8.0$  im Verhältnis 1:1:1:1.2:5.5 be-

steht. Das Intensitätsverhältnis weist auf eine geringe Verunreinigung durch Naphthalin hin. Die chemischen Verschiebungen sind ähnlich denen von 1-Benzothiepin **4**; der Übergang von **4** zum S-Oxid **5** ändert also kaum etwas an der elektronischen oder geometrischen Struktur<sup>[12]</sup>. Wie erwartet, ist **5** weniger stabil als **4**: Nach 1 h bei  $13^\circ\text{C}$  konnte  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch nur noch Naphthalin nachgewiesen werden.

Während 2,3-Diphenylthiiren-1-oxid thermisch stabiler als das entsprechende 1,1-Dioxid sein soll<sup>[13]</sup>, sind die Verhältnisse hier gerade umgekehrt: Das 1,1-Dioxid **6** ist wesentlich stabiler als das 1-Oxid **5**.

Wir konnten zeigen, daß die thermisch labilen Verbindungen **4** und **5** durch Komplexierung mit dem Tricarbonylisenfragment stabilisiert werden. Der Erfolg bei der Dekomplexierung von **9** durch Bestrahlen bei tiefer Temperatur läßt den Schluß zu, daß man analog auch zur Stammverbindung **1** gelangen könnte. Arbeiten mit diesem Ziel sind im Gange.

Eingegangen am 1. Juni 1988 [Z 2797]

- [1] W. L. Mock, *J. Am. Chem. Soc.* **89** (1967) 1281; H. L. Ammon, P. H. Watts, Jr., *ibid.* **90** (1968) 4501.
- [2] I. Murata, K. Nakasuji, *Top. Curr. Chem.* **97** (1983) 33.
- [3] a) V. J. Traynelis, Y. Yoshikawa, J. C. Sih, L. J. Miller, *J. Org. Chem.* **38** (1973) 3978; b) I. Murata, T. Tatsuoka, Y. Sugihara, *Angew. Chem.* **86** (1974) 161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **13** (1974) 142.
- [4] N. Yasuoka, Y. Kai, N. Kasai, T. Tatsuoka, I. Murata, *Angew. Chem.* **88** (1976) 295; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **15** (1976) 297.
- [5] V. J. Traynelis, R. F. Love, *J. Org. Chem.* **26** (1961) 2728.
- [6] T. Tatsuoka, *Dissertation*, Osaka Universität 1975.
- [7] N. Yasuoka, Y. Kai, N. Kasai, *Acta Crystallogr. Sect. B* **31** (1975) 2729.
- [8] a) H. Hofmann, H. Gaube, *Angew. Chem.* **87** (1975) 843; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **14** (1975) 812; b) *Chem. Ber.* **112** (1979) 781; c) H. Hofmann, R. Bohme, E. Wilhelm, *ibid.* **111** (1978) 309.
- [9] Vgl. A. J. Pearson: *Metallo-organic Chemistry*. Wiley, New York 1985, S. 61ff.
- [10] Alle neuen Verbindungen außer **5** lieferten befriedigende Elementaranalysen; die spektroskopischen Daten stimmen mit den Strukturen überein.
- [11] Dr. Shoko Yamazaki, Nara University of Education, danken wir für das 200MHz- $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum von **5**.
- [12] Von Thiiren, das als 4 $\pi$ -Elektronen-Vinylloges zu Thiepin betrachtet werden kann, wurde behauptet [13], es sei „doubly unique in being both potentially aromatic, assuming the possibility of d-orbital conjugation effects, and potentially antiaromatic, in view of the presence of an unshared electron pair on the sulfur atom.“
- [13] L. A. Carpino, H.-W. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 785.

## Direkte Michael-Additionen von Silylgruppen an $\alpha,\beta$ -ungesättigte $\beta$ -Arylketone und ein $\alpha$ -Benzylidenlacton mit Mischungen aus Kupfer(I)-cyanid, Butyllithium und Chlorsilanen\*\*

Von Willi Amberg und Dieter Seebach\*

Es ist wohl bekannt, daß Silylcuprate mit  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylverbindungen unter 1,4-Addition reagieren<sup>[1,2]</sup>. Die hierfür notwendigen Lithiosilane werden entweder aus den Disilanen mit einer Alkylolithiumverbindung (HMPT/ $0^\circ\text{C}$ )<sup>[3]</sup> oder aus Chlorsilanen mit metallischem Lithium hergestellt (THF/ $-8^\circ\text{C}/36$  h)<sup>[4]</sup>. Es ist auch bekannt, daß Enolate, die bei der Addition von Organocupraten<sup>[5–8]</sup> oder Grignard-Verbindungen unter Zugabe von Cu<sup>I</sup>-Salzen<sup>[9]</sup> an  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen

[\*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. W. Amberg  
Laboratorium für organische Chemie,  
Eidgenössische Technische Hochschule  
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[\*\*] Teil der geplanten Dissertation von W. A., ETH Zürich.

entstehen, in Gegenwart von Chlorsilanen als Silylenol-ether abgefangen werden können.

Zu unserer Überraschung fanden wir nun, daß sich einige  $\alpha,\beta$ -ungesättigte  $\beta$ -Arylketone **3** und ein  $\alpha$ -Benzylidenlacton **1** zu den  $\beta$ -silylierten Carbonylderivaten **4** bzw. **2** umsetzen, wenn man eine Lösung von Butyllithium und CuCN in THF bei  $-75^\circ\text{C}$  langsam mit einer Mischung von Enon und Chlorsilan (1:2) versetzt und anschließend bei  $-75^\circ\text{C}$  mit wäßriger Ammoniaklösung aufarbeitet<sup>[10]</sup>.

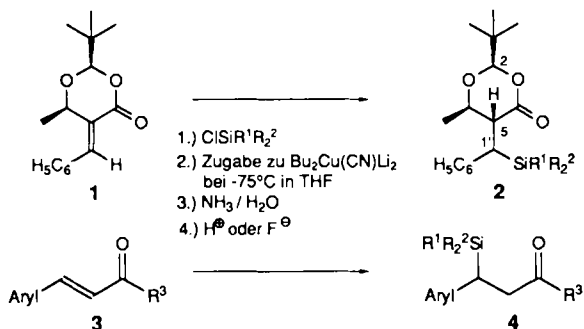


Tabelle 1. Die Produkte **2** und **4** wurden aus dem Dioxanon **1** [11] bzw. den Enonen **3** [4-Phenyl-3-buten-2-on, 1,3-Diphenyl-2-propen-1-on, 3-(*p*-Methoxyphenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on] hergestellt (siehe allgemeine Arbeitsvorschrift). Die spezifischen Drehwerte  $[\alpha]_D^{25}$  wurden in  $\text{CHCl}_3$  ( $c=0.5$ – $1.0$ ) gemessen. Alle spektroskopischen Daten (IR, MS,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR), sowie die Elementaranalysen stehen in Übereinstimmung mit den angegebenen Strukturen.

	$\text{R}^1$	Produkt $\text{R}^2$	$\text{R}^3/\text{Aryl}$	Ausb. [%]	Fp $[\text{C}^\circ]/[\alpha]_D^{25} [\text{C}^\circ]$
2a	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	—	81	$\text{Öl}/-61.5$
2b	$\text{C}_2\text{H}_5$	$\text{C}_2\text{H}_5$	—	70	$\text{Öl}/-63.0$
2c	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{CH}_3$	—	71 [a]	$92\text{--}93/-55.5$
2d	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	—	52	$96\text{--}97/-52.0$
4a	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5$	68	$\text{Öl}$
4b	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5$	65	$40\text{--}41$
4c	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$	66	$83\text{--}84$
4d	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$	62	$73\text{--}74$
4e	$\text{CH}_3$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5/$ $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	59	$92\text{--}93$
4f	$\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{CH}_3$	$\text{C}_6\text{H}_5/$ $p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$	72	$76\text{--}78$

[a] In diesem Fall mußte die Temperatur für einen vollständigen Umsatz auf  $-40^\circ\text{C}$  erhöht werden.

Hierbei wurde beim Dioxanonderivat **1**<sup>[11]</sup> überhaupt keine konkurrierende Butylübertragung beobachtet, sondern nur die Reaktion **1**  $\rightarrow$  **2**, während aus den Enonen **3** die offenkettigen  $\beta$ -Silylketone **4** zusammen mit den entsprechenden  $\beta$ -Butylderivaten im Verhältnis von 6:1–10:1 entstanden<sup>[12]</sup>. Die Produkte vom Typ **2** und **4** sind zusammen mit einigen physikalischen Daten in Tabelle 1 aufgeführt. Die Ausbeuten ergaben sich nach *O*-Desilylierung der zunächst entstandenen Silylenol-ether<sup>[13]</sup> und anschließender Reinigung durch Flash-Chromatographie.

Von den möglichen Michael-Addukten **2** wurde jeweils nur ein Hauptdiastereomer mit einer Selektivität von 92% (**2d**), 97% (**2c**) bzw. 98% (**2a, b**) beobachtet. In diesen Produkten müssen C2 und C6 wie im Edukt **1** (*R*)-Konfiguration aufweisen<sup>[11]</sup>. Durch einen Vergleich der Kopplungskonstanten in  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren ähnlicher Verbindungen<sup>[14]</sup> konnte auf eine (*R*)-Konfiguration an C5 geschlossen werden, während der Chiralitätssinn an C1' nicht bestimmt wurde<sup>[15]</sup>.

Unter den hier beschriebenen Bedingungen ist es möglich, die verschiedensten Silylgruppen wesentlich einfacher an bestimmte Michael-Systeme zu addieren als es die bisher publizierten Methoden gestatten.

## Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Suspension von 1 Äquiv. CuCN in wasserfreiem THF (20–30 mL) wurde unter Argon bei  $-75^\circ\text{C}$  mit 2 Äquiv. BuLi (1.4 M in Hexan) versetzt und auf  $-40^\circ\text{C}$  aufgewärmt. Die so erhaltene leicht gelbliche Lösung wurde anschließend innerhalb von einer Stunde bei  $-78^\circ\text{C}$  mit einer Lösung von 0.5 Äquiv. **1** oder **3** und 1.0–1.5 Äquiv.  $\text{R}^1\text{R}^2\text{SiCl}$  in THF (10–15 mL) versetzt. Dabei tritt eine dunkelgelbe bis tiefrote Färbung ein, die jedoch rasch wieder in hellgelb übergeht. Nach der Zugabe wurde noch eine Stunde bei  $-78^\circ\text{C}$  gerührt, bis die Reaktion beendet war (DC-Analyse von Proben). Dann wurde der gesamte Ansatz mit conc.  $\text{NH}_3$  versetzt (10–30 mL für Ansätze von 1–10 mmol). Man ließ unter Luftzutritt auf RT aufwärmen und rührte, bis eine klare, blaue wäßrige Phase entstanden war. Nach Extraktion mit Ether, Trocknen ( $\text{MgSO}_4$ ) und Abziehen des Lösungsmittels erhielt man als Rohprodukte Gemische der freien  $\beta$ -silylierten Carbonylderivate sowie der entsprechenden Silylenol-ether. Letztere wurden wie in Fußnote [13] angegeben gespalten. Nach Flash-Chromatographie und Kugelrohrdestillation oder Umkristallisation erhielt man die reinen Produkte **2** bzw. **4** (Ausbeuten siehe Tabelle 1).

Eingegangen am 30. Juni 1988 [Z 2838]

- [1] D. J. Anger, I. Fleming, S. K. Patel, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1981, 2521.
- [2] I. Fleming, T. W. Newton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* 1984, 1805.
- [3] W. C. Still, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 3063.
- [4] E. W. Colvin: *Silicon Reagents in Organic Synthesis*, Academic Press, London 1988, S. 51, zit. Lit.
- [5] E. J. Corey, N. W. Boaz, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 6015, 6019.
- [6] C. R. Johnson, T. J. Marren, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 27.
- [7] A. Alexakis, J. Berlan, Y. Besace, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 1047.
- [8] R. J. Lindermann, A. Godfrey, K. Horne, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 3911; N. Rehnberg, T. Freyd, G. Magnusson, *ibid.* 28 (1987) 3589; R. J. Lindermann, A. Godfrey, *ibid.* 27 (1986) 4553.
- [9] Y. Horiguchi, S. Matsuzawa, E. Nakamura, I. Kuwajima, *Tetrahedron Lett.* 27 (1986) 4553.
- [10] Nur in einem Fall wurde eine direkte Silylgruppenübertragung beobachtet. Diese Reaktion wurde mit *cis*-4-Phenyl-3-buten-2-on und Trimethylsilylchlorid in Gegenwart von Naphthalinlithium in THF bei  $-95^\circ\text{C}$  durchgeführt [5].
- [11] Das enantiomerenreine (2*R*,6*R*)-(E)-5-Benzyliden-1,3-dioxan-4-on **1** [Fp =  $82\text{--}83^\circ\text{C}$ ,  $[\alpha]_D^{25} = -59.0^\circ$  ( $c=2.4$ ,  $\text{CHCl}_3$ )] wurde aus dem entsprechenden Dioxanon und Benzaldehyd mit einer Gesamtausbeute von 50% hergestellt; vgl. D. Seebach, J. Zimmermann, *Helv. Chim. Acta* 69 (1986) 1147; *ibid.* 71 (1988), im Druck.
- [12] Die beiden Michael-Addukte konnten durch Flash-Chromatographie getrennt werden.
- [13] Die Silylenol-ether der Produkte **2**, die teilweise die wäßrige Aufarbeitung überstanden, konnten mit Tetrabutylammoniumfluorid gespalten werden (THF/ $-75^\circ\text{C}$ ), während das rohe *E/Z*-Silylenol-ethergemisch der offenkettigen Produkte **4** mit 2 N HCl hydrolysiert wurde (THF/ $20^\circ\text{C}$ ).
- [14] Siehe Literaturangaben in [11] sowie Y. Noda, D. Seebach, *Helv. Chim. Acta* 70 (1987) 2137; D. Seebach, J. Zimmermann, U. Gysel, R. Ziegler, T.-K. Ha, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988), im Druck. Über die stereoselektive Protonierung von Enolaten  $\beta$ -silylierter Carbonylverbindungen siehe: I. Fleming, J. H.-M. Hill, D. Parker, D. Waterson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1985, 318; I. Fleming, J. J. Lewis, *ibid.* 1985, 149.
- [15] Falls die Übertragung der Silylgruppe von derselben Seite aus erfolgt wie bei der Addition von Kohlenstoffnucleophilen, weist C1' (*S*)-Konfiguration auf.

## $[\text{V}_{10}\text{O}_{41}(\text{OH})]^{8-}$ , ein ellipsoidförmiges Cluster-Anion aus der ungewöhnlichen Familie der $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ -Sauerstoff-Cluster

Von Achim Müller\*, Michael Penk, Erich Krickemeyer, Hartmut Bögge und Heinz-Jürgen Walberg

Während es bislang nur ein „größeres“  $\text{V}^{\text{V}}$ -Isopolyanion, nämlich  $[\text{V}_{10}\text{O}_{28}]^{6-}$ , gibt, sollte die Zahl der  $\text{V}^{\text{IV}}/\text{V}^{\text{V}}$ -Sauerstoff-Cluster nach unserer Hypothese<sup>[1]</sup> weitaus größer sein. Wir konnten jetzt die zu dieser Cluster-Familie

[\*] Prof. Dr. A. Müller, M. Penk, E. Krickemeyer, Dr. H. Bögge, H.-J. Walberg  
 Fakultät für Chemie der Universität  
 Postfach 8640, D-4800 Bielefeld 1