

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') $\text{Ce}(\text{NH}_4)_2(\text{NO}_3)_3$ (CAN) (2.0 Äquiv.) in Aceton, 0°C , 2 h (73%). b) m -Chlorperbenzoësäure (m CPBA) (1.2 Äquiv.) in Chloroform, -40°C , 1 h (98%). b') LiAlH_4 (Überschuß) in Ether/THF (1/1), -20°C , 2 h (63%). c) CAN (2.0 Äquiv.) in Aceton, -30°C , 1 h, anschließend -10°C , 3 h (lieferte nur Naphthalin). d) Bestrahlung (400W-Hg-Lampe) in THF, -50°C , 1 h (lieferte ausschließlich 5). e) m CPBA (1.2 Äquiv.) in Chloroform, -40°C , 2 h (61%). f) $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ (3.0 Äquiv.) in THF, 40°C , 1 d (58%). f') Bestrahlung (400W-Hg-Lampe) in THF, 0°C , 2 h (76%). g) Bei 13°C (<1 h).

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

5: Blaßgelbe Nadeln bei -40°C ; 200MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , -30°C): $\delta = 6.08$ (d, 1 H, $J = 9.8$ Hz, H-2), 6.38 (dd, 1 H, $J = 9.8, 5.4$ Hz, H-3), 6.69 (dd, 1 H, $J = 12.0, 5.4$ Hz, H-4), 7.38 (d, 1 H, $J = 12.0$ Hz, H-5), 7.4–8.0 (m, 4 H, H-6,7,8,9)
8: Gelbe Nadeln, $F_p = 83.0$ – 83.5°C (aus Hexan); UV (Cyclohexan): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 276$ (4.06), 310 (sh, 3.94) nm; IR (Nujol): $\bar{\nu} = 2050, 1982, 1977$ cm^{-1} ; 90MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.89$ (dd, 1 H, $J = 7.0, 1.8$ Hz, H-2), 4.29 (dd, 1 H, $J = 8.1, 0.8$ Hz, H-5), 5.04 (ddd, 1 H, $J = 8.1, 4.7, 1.8$ Hz, H-4), 5.24 (ddd, 1 H, $J = 7.0, 4.7, 0.8$ Hz, H-3), 6.91–7.04 (m, 3 H, H-6,7,8), 7.18–7.29 (m, 1 H, H-9)
9: Gelbe Nadeln, $F_p > 300^\circ\text{C}$ (aus Benzol + Hexan); UV (EtOH): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 210$ (3.43), 225 (sh, 3.42), 312 (2.74) nm; IR (Nujol): $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 2063, 2006, 1988$; $\bar{\nu}_{\text{SO}} = 1017$ cm^{-1} ; 500MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.86$ (d, 1 H, $J = 8.4$ Hz, H-5), 4.03 (d, 1 H, $J = 6.7$ Hz, H-2), 5.99 (dd, 1 H, $J = 8.4, 5.0$ Hz, H-4), 6.10 (dd, 1 H, $J = 6.7, 5.0$ Hz, H-3), 7.24–7.36 (m, 3 H, H-6,7,8), 7.48 (m, 1 H, H-9)
10: Gelbe Nadeln, $F_p = 168.5$ – 169.5°C (aus Benzol); UV (EtOH): $\lambda_{\text{max}}(\lg \epsilon) = 215$ (3.90), 312 (2.17) nm; IR (Nujol): $\bar{\nu}_{\text{CO}} = 2088, 2028, 2006$; $\bar{\nu}_{\text{SO}_2} = 1275, 1120$ cm^{-1} ; 500MHz- $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.84$ (dd, 1 H, $J = 7.2, 1.4$ Hz, H-2), 3.95 (bd, 1 H, $J = 8.4$ Hz, H-5), 5.87 (ddd, 1 H, $J = 8.4, 5.0, 1.4$ Hz, H-4), 5.92 (ddd, 1 H, $J = 7.2, 5.0, 0.8$ Hz, H-3), 7.28–7.34 (m, 3 H, H-6,7,8), 7.74 (m, 1 H, H-9)

Um 5 durch oxidative Dekomplexierung zu erhalten, behandelten wir 9 mit Cerammoniumnitrat. In Dünn-schichtchromatogrammen zur Reaktionsüberwachung beobachteten wir, daß ein neuer, polarer Fleck auftrat, während der weniger polare Fleck der Ausgangsverbindung 9 abnahm. Nach 3 h bei -10°C waren jedoch beide Flecken verschwunden, und wir isolierten quantitativ Naphthalin. Der neue, polare Fleck im Dünn-schichtchromatogramm könnte also von 5 hergerührt haben.

Die Dekomplexierung konnte auch photolytisch durchgeführt werden. Durch Bestrahlung einer verdünnten Lösung von 9 in THF mit einer 400W-Hanovia-Lampe durch Quarz bei -50°C bildete sich 5, das in Form blaßgelber Nadeln (bei -40°C) nach Tief temperatur chromatographie an Kieselgel (Hexan) bei -40°C isoliert wurde^[10].

Erste Hinweise auf die Struktur von 5 erhielten wir aus dem 200MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum bei -30°C in CD_2Cl_2 ^[11], 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 Multiplett der aromatischen Protonen bei $\delta = 7.4$ –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^[12]. Wie erwartet, ist 5 weniger stabil als 4: Nach 1 h bei 13°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^[13], 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 Tricarbonyleisenfragment stabilisiert werden. Der Erfolg bei der Dekomplexierung von 9 durch Bestrahlung 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. Nakasui, *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 4π -Elektronen-Vinylogen 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 α,β -ungesättigte β -Arylketone und ein α -Benzylidenlacton mit Mischungen aus Kupfer(1)-cyanid, Butyllithium und Chlorsilanen**

Von Willi Amberg und Dieter Seebach*

Es ist wohlbekannt, daß Silylcuprate mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen unter 1,4-Addition reagieren^[1,2]. Die hierfür notwendigen Lithiosilane werden entweder aus den Disilanen mit einer Alkylolithiumverbindung (HMPT/ 0°C)^[3] oder aus Chlorsilanen mit metallischem Lithium hergestellt (THF/ $-8^\circ\text{C}/36$ h)^[4]. Es ist auch bekannt, daß Enolate, die bei der Addition von Organocupraten^[5–8] oder Grignard-Verbindungen unter Zugabe von Cu¹-Salzen^[9] an α,β -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 Silylenolether abgefangen werden können.

Zu unserer Überraschung fanden wir nun, daß sich einige α,β -ungesättigte β -Arylketone **3** und ein α -Benzylidenlacton **1** zu den β -silylierten Carbonylderivaten **4** bzw. **2** umsetzen, wenn man eine Lösung von Butyllithium und CuCN in THF bei -75°C langsam mit einer Mischung von Enon und Chlorsilan (1:2) versetzt und anschließend bei -75°C mit wäßriger Ammoniaklösung aufarbeitet^[10].

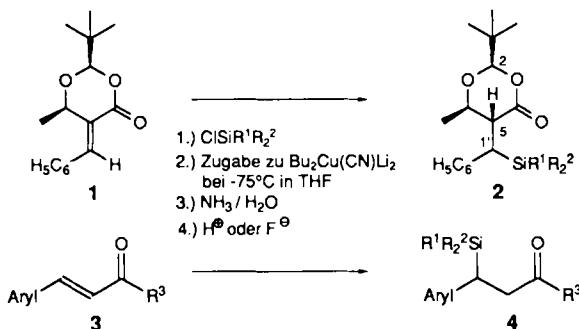


Tabelle 1. Die Produkte **2** und **4** wurden aus dem Dioxanon **1** [11] bzw. den Enonen **3** [4-Phenyl-3-but-en-2-on, 1,3-Diphenyl-2-propen-1-on, 3-(*p*-Methoxyphenyl)-1-phenyl-2-propen-1-on] hergestellt (siehe allgemeine Arbeitsvorschrift). Die spezifischen Drehwerte $[\alpha]_D^{25}$ wurden in CHCl_3 ($c=0.5\text{--}1.0$) gemessen. Alle spektroskopischen Daten (IR, MS, ^1H - und ^{13}C -NMR), sowie die Elementaranalysen stehen in Übereinstimmung mit den angegebenen Strukturen.

R^1	R^2	Produkt	R^3/Aryl	Ausb. [%]	Fp [$^{\circ}\text{C}$]/ $[\alpha]_D^{25}$ [$^{\circ}$]]
2a	CH_3	CH_3	—	81	$\text{Öl}/-61.5$
2b	C_2H_5	C_2H_5	—	70	$\text{Öl}/-63.0$
2c	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3	—	71 [a]	$92.93/-55.5$
2d	C_6H_5	CH_3	—	52	$96.97/-52.0$
4a	$t\text{-C}_4\text{H}_9$	CH_3	$\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5$	68	Öl
4b	C_6H_5	CH_3	$\text{CH}_3/\text{C}_6\text{H}_5$	65	40.41
4c	CH_3	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$	66	83.84
4d	C_6H_5	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$	62	73.74
4e	CH_3	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$	59	92.93
4f	C_6H_5	CH_3	$\text{C}_6\text{H}_5/\text{C}_6\text{H}_5$	72	76.78
			$p\text{-CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4$		

[a] In diesem Fall mußte die Temperatur für einen vollständigen Umsatz auf -40°C erhöht werden.

Hierbei wurde beim Dioxanonderivat **1**^[11] überhaupt keine konkurrierende Butylübertragung beobachtet, sondern nur die Reaktion **1** → **2**, während aus den Enonen **3** die offenkettigen β -Silylketone **4** zusammen mit den entsprechenden β -Butylderivaten im Verhältnis von 6:1–10:1 entstanden^[12]. 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 Silylenolether^[13] 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^[11]. Durch einen Vergleich der Kopplungs-constanten in ^1H -NMR-Spektren ähnlicher Verbindungen^[14] konnte auf eine (*R*)-Konfiguration an C5 geschlossen werden, während der Chiralitätssinn an C1' nicht bestimmt wurde^[15].

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°C mit 2 Äquiv. BuLi (1.4 M in Hexan) versetzt und auf -40°C aufgewärmt. Die so erhaltene leicht gelbliche Lösung wurde anschließend innerhalb von einer Stunde bei -78°C mit einer Lösung von 0.5 Äquiv. 1 oder 3 und 1.0–1.5 Äquiv. $\text{R}'\text{R}''\text{SiCl}$ 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°C gerührt, bis die Reaktion beendet war (DC-Analyse von Proben). Dann wurde der gesamte Ansatz mit conc. 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 (MgSO_4) und Abziehen des Lösungsmittels erhielt man als Rohprodukte Gemische der freien β -silylierten Carbonylderivate sowie der entsprechenden Silylenolether. 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. I* 1981, 2521.
- [2] I. Fleming, T. W. Newton, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. I* 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-but-en-2-on und Trimethylsilylchlorid in Gegenwart von Naphthalinlithium in THF bei -95°C durchgeführt [5].
- [11] Das enantiomerenreine (2R,6R)-(E)-5-Benzyliden-1,3-dioxan-4-on **1** [$\text{Fp}=82\text{--}83^{\circ}\text{C}$, $[\alpha]_D^{25}=-59.0^{\circ}$ ($c=2.4$, 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 Silylenolether der Produkte **2**, die teilweise die wäßrige Aufarbeitung überstanden, konnten mit Tetrabutylammoniumfluorid gespalten werden (THF/ -75°C), während das rohe *E/Z*-Silylenolethergemisch der offenkettigen Produkte **4** mit 2 N HCl hydrolysiert wurde (THF/ 20°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 β -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.

$[\text{V}_{19}\text{O}_{41}(\text{OH})_9]^{8-}$, ein ellipsoidförmiges Cluster-Anion aus der ungewöhnlichen Familie der $\text{V}^{IV}/\text{V}^{V}$ -Sauerstoff-Cluster

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

Während es bislang nur ein „größeres“ V^{V} -Isopolyanion, nämlich $[\text{V}_{10}\text{O}_{38}]^{6-}$, gibt, sollte die Zahl der $\text{V}^{IV}/\text{V}^{\text{V}}$ -Sauerstoff-Cluster nach unserer Hypothese^[1] weitau 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