

## Experimentelles

3.45 g  $\text{KVO}_3$  (25.0 mmol) werden in einem mit einem Uhrglas bedeckten 100-mL-Erlenmeyerkolben bei 90 °C in 50 mL  $\text{H}_2\text{O}$  gelöst. Erst wenn eine klare Lösung entstanden ist, wird diese mit 182  $\mu\text{L}$  reinem Hydraziniumhydroxid (3.75 mmol) versetzt und bei 90 °C belassen. Nach 1 h wird der pH-Wert der nunmehr tief-schwarzen Lösung durch Zugabe von Eisessig auf 3.8 erniedrigt. Die Lösung wird nach weiteren 2 h heiß filtriert, das Filtrat für 3 h bei 90 °C belassen und anschließend auf Raumtemperatur abgekühlt. Nach 1 d werden die ausgefallenen schwarzen, nadelförmigen Kristalle abfiltriert, mit wenig 50-proz. wäbrigem 2-Propanol gewaschen und an der Luft getrocknet. Ausbeute: ca. 1 g (35% der Theorie bezogen auf V). IR-Daten (Festkörper KBr-Preßling):  $\tilde{\nu}(\text{cm}^{-1}) = 990$  (vs, Hülle), 890 (s, Kubus) ( $\nu(\text{V}=\text{O}_{\text{term}})$ ); 745 (s), 615 (vs) ( $\nu_{\text{as}}(\text{V}-\text{O}-\text{V})$ )

Eingegangen am 12. November 1990 [Z 4275]

CAS-Registry-Nummern:

1, 132938-06-8;  $\text{K}_x(\text{Et}_4\text{NH})_x[\text{V}_{14}\text{O}_{42}]$ , 133039-81-3;  $\text{KVO}_3$ , 13769-43-2.

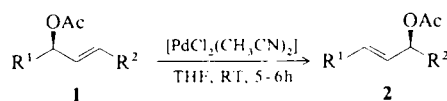
- [1] D. B. Brown (Hrsg.): *Mixed-Valence Compounds, Theory and Applications in Chemistry, Physics, Geology and Biology*, Reidel, Dordrecht 1980.
- [2] A. Müller, E. Krickemeyer, M. Penk, H.-J. Walberg, H. Bögge, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1060; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 26 (1987) 1045.
- [3] I:  $P1$ ,  $a = 1267.9(6)$ ,  $b = 1755.3(8)$ ,  $c = 2366.6(6)$  pm,  $\alpha = 73.36(3)$ ,  $\beta = 86.36(3)$ ,  $\gamma = 76.83(3)$ ,  $V = 4914(3)$   $10^6$  pm $^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{calc}} = 2.57$  g cm $^{-3}$ ; Lösung mit Direkten Methoden,  $R = 0.083$  für 8551 unabhängige Reflexe ( $F_o > 4\sigma(F_o)$ ). Einige der V-Zentren zeigen einen Übergang von verzerrt quadratisch-pyramidal zu verzerrt tetraedrischer Koordination mit einer zusätzlichen längeren Bindung und vier zeigen in geringem Umfang eine Fehlordnung von Pyramiden und verzerrten Tetraedern. Das ebenfalls von uns hergestellte  $\text{K}_x(\text{NEt}_4)_x[\text{V}_{14}\text{O}_{42}] \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$  zeigt diese Fehlordnung nicht, aber eine sehr starke, nicht auflösbare Fehlordnung im Kationen-/Kristallwasser-Gitter. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55095, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [4] a) M. T. Pope, A. Müller, *Angew. Chem.* 103 (1991) 56; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 34; b) A. Müller, M. Penk, R. Rohlfing, E. Krickemeyer, J. Döring, *ibid.* 102 (1990) 927 bzw. 29 (1990) 926, zit. Lit.; c) A. Müller, J. Döring, H. Bögge, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1991, 273.
- [5] Die Bindungswinkelsummen für die V-Atome wurden nach der Formel  $\sum \alpha_i = \sum (d(\text{V}-\text{O}) \cdot 178)^{-1.15}$  (vgl. I. D. Brown, K. K. Wu, *Acta Crystallogr. Sect. B* 32 (1976) 1957) berechnet ( $\text{V}_4\text{O}_9$ -Kubus: 4.1).
- [6] Im monoklinen  $\text{VO}_2$  (Tieftemperatur-Modifikation mit verzerrter Rutilstruktur) sind die V-V-Abstände entlang der  $c$ -Achse nicht wie im  $\text{TiO}_2$  gleich lang, sondern alternierend kurz und lang (kovalente  $\text{V}^{\text{IV}}-\text{V}^{\text{IV}}$ -Bindung und infolgedessen findet man sehr geringe und nahezu  $T$ -unabhängige  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte; vgl. bekannte Werte für Polyacetylen). Beim Erhitzen über 67.5 °C „zerbrechen“ die  $\text{V}^{\text{IV}}-\text{V}^{\text{IV}}$ -Paare, mit Konsequenzen für die Struktur (Übergang in die tetragonale Rutilstruktur des  $\text{VO}_2$  mit antiferromagnetischem Verhalten), den Magnetismus (Sprung für  $\chi$  bzw.  $\mu_{\text{eff}}$ ; Tabelle 1), die Leitfähigkeit (Übergang vom Halbleiter in einen metallischen Leiter) und andere physikalische Eigenschaften. Faszinierend ist auch der „mechanische Bruch“ der V-V-Bindungen bei sehr kleinen Teilchen, was sich bei monoklinem  $\text{VO}_2$  in einem Anstieg der Suszeptibilität äußert. V-O-Phasen einschließlich der Defektsysteme  $\text{VO}_x$  ( $x = 0.8-1.3$ ) sind unter physikalischen Gesichtspunkten von außerordentlichem Interesse (vgl. D. L. Kepert: *The Early Transition Metals*, Academic Press, London 1972, S. 192; J. B. Goodenough: *Les Oxydes Des Métaux De Transition*, Gauthiers-Villards, Paris 1973, S. 143, 297; A. Wold in L. V. Interrante (Hrsg.): *Extended Interactions between Metal Ions in Transition Metal Complexes* (ACS Symp. Ser. 5 (1974) 5); P. A. Cox: *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*, Oxford University Press, Oxford 1987, S. 173).
- [7] W. E. Hatfield in R. D. Willet, D. Gatteschi, O. Kahn (Hrsg.): *Magneto-Structural Correlations in Exchange Coupled Systems*, Reidel, Dordrecht 1985, S. 558.
- [8] A. Müller, M. Penk, E. Krickemeyer, H. Bögge, H.-J. Walberg, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1787; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1719.
- [9] In diesem Fall läßt sich der Magnetismus mit dem Hamilton-Operator  $H = -2 \sum J_{i,i+1} \cdot \hat{S}_i \cdot \hat{S}_{i+1}$  beschreiben. Die Kopplungskonstante  $J$  ist ein Maß für die Stärke der Austauschwechselwirkung (vgl. F. E. Mabbs, D. J. Machin: *Magnetism and Transition Metal Complexes*, Chapman and Hall, London 1973, S. 177).
- [10] Die strukturbedingte „Bildung“ von  $\text{V}^{\text{IV}}-\text{V}^{\text{IV}}$ -Paaren (jedoch ohne starke kovalente Bindung) wie in 2 bewirkt allgemein eine signifikant stärkere Temperaturabhängigkeit der  $\mu_{\text{eff}}$ -Werte, so daß zwar bei niedrigen, jedoch für den Magnetochemiker immer noch relativ hohen Temperaturen fast ausschließlich der  $S = 0$  (Singulett)-Zustand populiert ist (Tabelle 1; entsprechend relativ großer Energieunterschied zwischen dem Triplett- und Singulett-Zustand (Paar-Betrachtung), was eine hohe Néel-Temperatur ( $T_N(2) > 300$  K) zur Folge hat und einem großen  $J$ -Wert entspricht).
- [11] A. Müller, J. Döring, H. Bögge, E. Krickemeyer, *Chimia* 42 (1988) 300.

- [12] D. Rehder, *Angew. Chem.* 103 (1991) 152; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 30 (1991) 148.
- [13] Siehe beispielsweise M. de Souza, J. H. Brock (Hrsg.): *Iron in Immunity, Cancer and Inflammation*, Wiley, New York 1989.
- [14] J. M. Longo, P. Kierkegaard, *Acta Chem. Scand.* 24 (1970) 420; K. V. K. Rao, S. V. N. Naidu, L. Iyengar, *J. Phys. Soc. Jpn.* 23 (1967) 1380.
- [15] W. Rüdorf, G. Walter, J. Stadler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 297 (1958) 1.
- [16] Zu Selbstorganisationsphänomenen (theoretische Aspekte und Beispiele in der Chemie) vgl. I. Prigogine: *From Being to Becoming: Time and Complexity in the Physical Sciences*, Freeman, New York 1980, sowie A. Dress, H. Hendrichs, G. Küppers (Hrsg.): *Selbstorganisation*, Piper, München 1986 (mit allgemeiner Definition der Selbstorganisation im Artikel von B. O. Küppers, S. 81). Der Begriff Selbstorganisation wird hier für den spontanen Aufbau geordneter Strukturen verwendet, bei dem eine primär gebildete Einheit einen „verstärkenden“ und dirigierenden Einfluß auf die Folgeprozesse ausübt (vgl. auch J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* 100 (1988) 91; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 89).

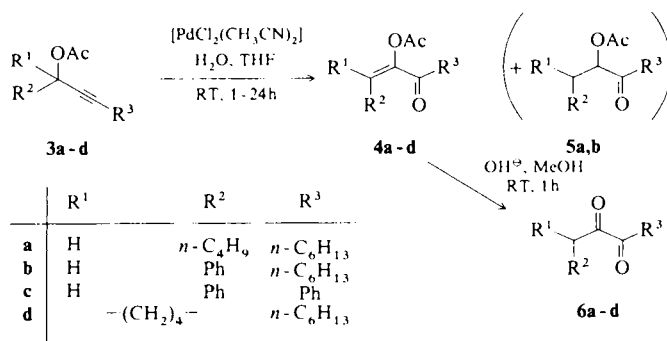
## Palladium(II)-induzierte Umwandlung von $\alpha$ -Acetoxyalkinen in $\alpha,\beta$ -ungesättigte $\alpha$ -Acetoxyketone; ein neuartiger Zugang zu $\alpha$ -Diketonen

Von Rainer Mahrwald und Hans Schick\*

Allylacetate vom Typ 1 lassen sich in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur (RT) in Gegenwart von Bis(acetonitril)-palladium(II)-chlorid in einer Gleichgewichtsreaktion in die isomeren Allylacetate vom Typ 2 umlagern<sup>[1]</sup>. Diese unter



Chiralitätstransfer ablaufende [3,3]-sigmatrope Umlagerung wurde unter anderem für den Aufbau der (1*E*,3*S*)-3-Hydroxyoct-1-enyl-Seitenkette von Prostaglandinen verwendet<sup>[2-6]</sup>. Bei unseren diesbezüglichen Untersuchungen machten wir die Zufallsbeobachtung, daß sich ein Propargylacetat ( $\alpha$ -Acetoxyalkin) vom Typ 3 in ein  $\alpha$ -Acetoxyenon vom Typ 4 umwandeln läßt. Da das Verhalten von  $\alpha$ -Acetoxyalkinen vom Typ 3 unter den angegebenen Bedingungen bisher nicht systematisch untersucht worden zu sein schien<sup>[7-9]</sup>, wendeten wir uns diesem Problem zu.



Die  $\alpha$ -Acetoxyalkine 3a-d wandeln sich bei 20 °C beim Behandeln mit einer äquimolaren Menge Bis(acetonitril)palladium(II)-chlorid in wasserhaltigem Tetrahydrofuran innerhalb von drei Stunden in die  $\alpha$ -Acetoxyenone 4a-d um. Die Ausbeuten an reinen Produkten betragen 45–75%. Die Reaktion ist mit der Abscheidung von metallischem Palladium

\* Prof. Dr. H. Schick, Dr. R. Mahrwald  
Zentralinstitut für Organische Chemie  
Rudower Chaussee 5, O-1199 Berlin-Adlershof.

und der Bildung von Chlorwasserstoff verbunden. **4a–d** wurden durch  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -NMR-Spektren sowie Massenspektren und Elementaranalysen charakterisiert.

Trotz der Durchführung der Reaktion unter Argon enthalten die Verbindungen **4a–d** ein Sauerstoffatom mehr als die Ausgangsverbindungen **3a–d**. Um die Herkunft dieses Sauerstoffatoms zu klären, wurden die Reaktionsbedingungen für die Umwandlung von **3a** in **4a** eingehender untersucht. Wird die Reaktion unter strengem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in wasserfreiem Tetrahydrofuran durchgeführt, bildet sich selbst nach mehrtägigem Stehen der Reaktionsmischung keine Spur des Acetoxenons **4a**. Eine dünnschichtchromatographische Untersuchung der Reaktionslösung läßt erkennen, daß sich **3a** ( $R_f = 0.66$ )<sup>[10]</sup> innerhalb einer Stunde vollständig in eine Substanz höherer Polarität ( $R_f = 0.26$ ) umwandelt, bei der es sich nicht um das  $\alpha$ -Acetoxenon **4a** ( $R_f = 0.43$ ) handelt und die sich auch innerhalb von zwei Tagen in der Lösung nicht verändert. Diese Substanz verändert sich auch nicht, wenn das Argon durch streng getrockneten Sauerstoff ersetzt und die Reaktionslösung 24 h intensiv weitergerührt wird. Eine Bildung von **4a** wird erst beobachtet, wenn eine äquimolare Menge Wasser zugesetzt wird. Da die Bildung von **4a** nach Zugabe von Wasser unabhängig davon ist, ob der Ansatz in Inertgas oder unter Sauerstoff durchgeführt wird, muß der in **4a** eingeführte Sauerstoff zumindest bei Arbeiten unter Argon aus dem Wasser stammen.

Wird **3a** in wasserfreiem Tetrahydrofuran unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit nur mit 0.15 bis 0.20 Äquivalenten  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  bei 20 °C zur Reaktion gebracht, dann hat sich nach 24 h **3a** vollständig in ein 1:1-Gemisch von **4a** und **5a** umgewandelt. Das überraschende Auftreten des gesättigten  $\alpha$ -Acetoxyketon **5a** läßt sich am einfachsten durch eine Wasserstoffaddition an das  $\alpha$ -Acetoxenon **4a** erklären. Die Tendenz, Wasserstoff zu addieren, nimmt von **4a** über **4b** nach **4c** ab. Während bei einer Durchführung der Palladium(II)-induzierten Umwandlung von **3b** in **4b** in Gegenwart katalytischer Mengen  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  **4b** und **5b** im Verhältnis 7:3 gebildet werden, liefert **3c** unter gleichen Bedingungen ausschließlich **4c**. Die Bildung der Hydrierungsprodukte **5a** und **5b** läßt sich unterdrücken, wenn die Reaktion in Gegenwart von einem Äquivalent Cyclohexen durchgeführt wird.

Für das Verständnis der Palladium(II)-induzierten Umwandlung der  $\alpha$ -Acetoxyalkine **3** in die  $\alpha$ -Acetoxenone **4** kann vorläufig der in Schema 1 skizzierte Katalysezyklus angenommen werden. Die Rückbildung von  $\text{PdCl}_2$  aus  $\text{HPdCl}$

und  $\text{HCl}$  ist nur möglich, wenn bei dieser Reaktion Wasserstoff entsteht. Dieser konnte zwar analytisch nicht erfaßt werden, die  $\alpha$ -Acetoxyketon **5a** und **5b** und die Verhinderung ihrer Bildung durch einen Zusatz von Cyclohexen können aber als ein Indiz für die Wasserstoffbildung angesehen werden.

Die mechanistische Interpretation muß durch weitere Untersuchungen gestützt werden. Kürzlich wurde von anderen Autoren<sup>[11, 12]</sup> mitgeteilt, daß bei der Palladium(II)-induzierten Umwandlung von  $\alpha$ -Acetoxyalkinen in  $\alpha$ -Acetoxenone Sauerstoff gezielt als Oxidationsmittel eingesetzt werden kann. Dies stünde nicht im Widerspruch zu den von uns unter Sauerstoffausschluß erzielten Ergebnissen, sondern wäre als Alternative anzusehen.

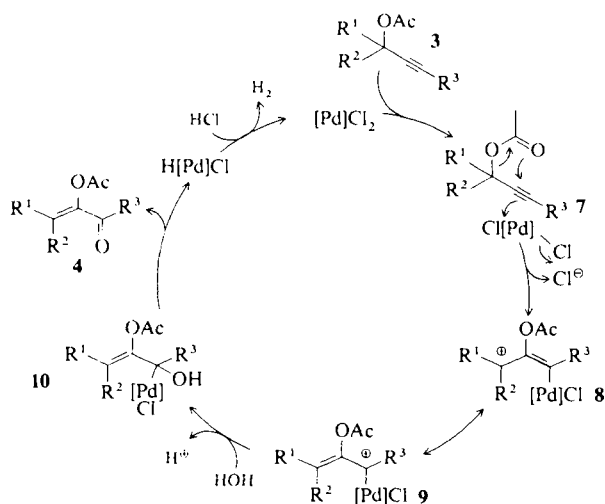
Die durch die Palladium(II)-induzierte Umwandlung der  $\alpha$ -Acetoxyalkine **3** zugänglichen  $\alpha$ -Acetoxenone **4** wurden für weitere Syntheseschritte verwendet. Hier sei nur angeführt, daß sich **4a–d** erwartungsgemäß leicht durch Hydrolyse mit einem basischen Ionenaustauscher in die  $\alpha$ -Diketone **6a–d** umwandeln lassen.

### Experimentelles

**4a**: 1.0 g (4.2 mmol) 5-Acetoxytridec-6-in **3a** wird in 20 mL wasserfreiem THF gelöst und mit 1.1 g (4.2 mmol)  $[\text{PdCl}_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ <sup>[13]</sup> versetzt. Die hellgelbe Suspension wird unter Inertgas etwa 1 h bei 20 °C gerührt bis sich der Palladiumkomplex gelöst hat. Die Lösung ist dann tiefbraun bis schwarz. Nach Zugabe von 76  $\mu\text{L}$  (4.2 mmol) Wasser wird das Reaktionsgemisch weitere 3–4 h bei 20 °C gerührt. **3a** ist dann dünnschichtchromatographisch nicht mehr nachzuweisen. Es werden 10 mL gesättigter wäßriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung zugegeben. Dann wird mit Diethylether extrahiert, mit  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand wird durch Flashchromatographie<sup>[14]</sup> an Kieselgel gereinigt. Man erhält 780 mg (72.5%) **4a** als farbloses Öl. TLC (Kieselgel, Hexan/Aceton 95:5);  $R_f = 0.43$ ;  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 80 MHz):  $\delta = 0.82$  und  $0.86$  (2m, 6H; 1-H, 13-H), 2.20 (s, 3H;  $\text{CH}_3\text{CO}$ ), 6.30 (t,  $J = 10$  Hz, 1H, 5-H);  $^{13}\text{C}$ -NMR (75 MHz,  $[\text{D}_8]\text{THF}$ ):  $\delta = 13.93$ , 14.18, 22.99, 23.20, 24.57, 25.10, 25.64, 26.26, 29.52, 32.42, 37.33, 131.14, 147.20, 168.34, 193.27. MS (EI, 70 eV):  $m/z = 212$  (100), 142 (50), 113 (35), 99 (40).

**6d**: 252 mg (1 mmol) **4d** werden in 20 mL Methanol gelöst und mit 10 g basischem Ionenaustauscher SBW 1 h bei 20 °C gerührt. Nach Abfiltrieren des Ionenaustauschers wird das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abdestilliert und das Produkt durch Flashchromatographie<sup>[14]</sup> an Kieselgel mit Hexan/Aceton (95:5) gereinigt. Ausbeute: 134 mg (64%) farbloses Öl. TLC (Kieselgel, Hexan/Aceton 97:3, drei Entwicklungen);  $R_f = 0.71$ .  $^{13}\text{C}$ -NMR (20 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 14.00$ , 22.53, 26.63, 29.07, 31.58, 36.21, 44.02, 46.52, 49.52, 109.87, 119.38, 167.92, 200.70. MS (EI, 70 eV):  $m/z = 209$  ( $M^+ - 1$ , 10%), 194 (4), 113 (25), 94 (40), 55 (100).

Eingegangen am 14. Mai 1990,  
in veränderter Fassung am 2. Januar 1991 [Z. 3958]



Schema 1.  $[\text{Pd}] = \text{Pd}(\text{CH}_3\text{CN})_2$ .

- [1] Übersicht: L. E. Overman, *Angew. Chem.* 96 (1984) 565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 23 (1984) 579.
- [2] P. A. Grieco, T. Takigawa, S. L. Bongers, H. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7588.
- [3] R. Mahrwald, F. Theil, V. I. Mel'nikova, H. Schick, K. K. Pivnitsky, *Zh. Org. Khim.* 22 (1986) 1647.
- [4] U. Hofmann, C. O. Meese, M. Hecker, V. Ullrich, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 5655.
- [5] S. J. Danishefsky, M. Paz Cabal, K. J. Chow, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 3456.
- [6] R. Mahrwald, H. Schick, K. K. Pivnitsky, S. Schwarz, *J. Prakt. Chem.* 332 (1990) 403.
- [7] J. Tsuji: *Organic Synthesis with Palladium Compounds*, Springer, Berlin 1980.
- [8] R. F. Heck: *Palladium Reagents in Organic Synthesis*, Academic, London 1985.
- [9] A. C. Oehlschlaeger, P. Mishra, S. Dhama, *Can. J. Chem.* 62 (1984) 791.
- [10] Die Dünnschichtchromatographie (TLC) wurde mit HPTLC-Fertigplatten (E. Merck, Kieselgel 60) mit Hexan/Aceton (95:5) als Laufmittel durchgeführt.
- [11] H. Kataoka, K. Watanabe, K. Goto, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 4181.
- [12] Unsere Ergebnisse waren im September 1989 mit Prof. J. Tsuji diskutiert worden.
- [13] L. S. Hegedus, R. E. Williams, M. A. McGuire, T. Hayashi, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 4973.
- [14] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, *J. Org. Chem.* 43 (1978) 2923.