

Diese Ergebnisse eröffnen neue Aussichten in der Chemie der Organosiliciumderivate der Polyoxywolframate. Tatsächlich könnte der Aufbau eines Netzes miteinander verbundener Polyoxometallate durch Reaktion von „offenen“ Molekülen wie z.B. **5** und **7**, mit Polysilanen erreicht werden. Diese Reaktionen sind Gegenstand derzeitiger Untersuchungen.

Experimentelles

(*nBu*₄N)₃-**5** · 0.5 MeCN: Zu einer gut gerührten Suspension α -A-K₉[PW₉O₃₄] · 16H₂O [10a] (10 g, 3.48 mmol) in trockenem MeCN (200 mL) wurden festes *nBu*₄NBr (6 g, 18.6 mmol) und dann *tBuSiCl*₃ (2.1 g, 10.1 mmol) unter Argon gegeben; die Mischung wurde über Nacht bei 0 °C gerührt. Nach Abtrennung des weißen Feststoffs (KCl + KBr) bildeten sich weiße Kristalle von (*nBu*₄N)₃-**5** bei langsamem Verdampfen des Lösungsmittels in einem offenen Gefäß bei Raumtemperatur. Das Rohprodukt wurde aus MeCN umkristallisiert. Ausbeute 7.8 g (67%). **7** wurde auf ähnlichen Wege in 60% Ausbeute aus α -B-K₈[HAsW₉O₃₃] · xH₂O erhalten [10b].

(*nBu*₄N)₃-**6a**: 5 (3 g, 0.91 mmol) wurde in trockenem DMF (10 mL) unter Argon gelöst und HSiCl₃ (0.2 mL, 2 mmol) hinzugefügt. Die Lösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und dann stehengelassen. Weiße Kristalle von (*nBu*₄N)₃-**6a** bildeten sich innerhalb einiger Tage. Ausbeute: 1.43 g (70%). **6b-e** wurden auf ähnlichen Weg aus MeSiCl₃, EtSiCl₃, CH₂=CHSiCl₃ bzw. CH₂ClCH₂CH₂SiCl₃ erhalten und **8a** wurde durch Reaktion von HSiCl₃ mit **7** auf ähnliche Weise hergestellt.

Eingegangen am 5. März 1996 [Z 8897]

Stichworte: NMR-Spektroskopie · Polyoxymetallate · Siliciumverbindungen · Wolframverbindungen

- [1] *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, 1994.
- [2] R. K. C. Ho, W. G. Klemperer, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6772.
- [3] a) W. H. Knoth, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 759; b) W. H. Knoth, *ibid.* **1979**, *101*, 2211; c) P. J. Domaille, W. H. Knoth, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 818; d) W. H. Knoth, P. J. Domaille, R. D. Farlee, *Organometallics* **1985**, *4*, 62.
- [4] a) F. Zonneville, M. T. Pope, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2731; b) F. Xin, M. T. Pope, *Organometallics* **1994**, *13*, 4881.
- [5] B. Krebs, R. Klein in *Polyoxometalates: From Platonic Solids to Anti-Retroviral Activity* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, 1994, S. 41.
- [6] P. Judeinstein, C. Deprun, L. Nadjo, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1991**, 1991.
- [7] a) N. Ammari, Dissertation, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1993; b) N. Ammari, G. Hervé, R. Thouvenot, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 607; c) N. Ammari, F. Robert, R. Thouvenot, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] Kristalldaten von (*nBu*₄N)₃-**5** · 0.5 MeCN: rhomboedrisch, Raumgruppe R3c, $M_r = 3284.16$ g, $Z = 6$, $a = b = 22.420(2)$, $c = 35.807(8)$ Å, $V = 15\,586(82)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 2.10$ g cm⁻³, $1 < \theta < 25$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 102.5$ cm⁻¹; 3042 unabhängige Reflexe wurden gesammelt, 348 Parameter verfeinert; $R = 0.042$, $R_w = 0.046$ ($w = 1.0$) für 1861 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Kristalldaten von (*nBu*₄N)₃-**7**: monoklin, Raumgruppe P2₁/c, $M_r = 3291.6$ g, $Z = 4$, $a = 14.518(5)$, $b = 27.017(7)$, $c = 26.626(7)$ Å, $\beta = 96.51(2)$, $V = 10\,376(29)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 2.11$ g cm⁻³, $1 < \theta < 25$, $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71069$ Å, $\mu = 105.7$ cm⁻¹; 18132 unabhängige Reflexe wurden gesammelt, 1011 Parameter verfeinert; $R = 0.059$, $R_w = 0.064$ ($w = 1.0$) für 5308 Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$. Beide Strukturen wurden mit Direkten Methoden gelöst; abschließende Verfeinerungen wurden mit anisotropischen thermischen Parametern für alle Atome außer dem MeCN-Molekül in (*nBu*₄N)₃-**5** · 0.5 MeCN ausgeführt; Wasserstoffatome wurden nicht einbezogen. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter den Hinterlegungsnummern CSD-391005 und -391006 angefordert werden.
- [9] **5** wird auch ausgehend von β -A-Na₈[PW₉O₃₄] · xH₂O erhalten: R. Massart, R. Contant, J.-M. Fruchart, J.-P. Ciabriani, M. Fournier, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2916. Für den vorliegenden Fall bedeutet dies eine $\beta \rightarrow \alpha$ -Isomerisierung des Wolframatphosphatgerüsts während der Reaktion.
- [10] a) R. Contant, *Can. J. Chem.* **1987**, *65*, 568; b) α -B-K₈[HAsW₉O₃₃] · xH₂O wurde nach der Vorschrift hergestellt, welche für α -B-Na₈[HAsW₉O₃₃] · xH₂O beschrieben wurde, ausgenommen, daß KCl zu der Lösung vor der Kristallisation des Natriumsalzes hinzugefügt wurde: M. Leyrie, Dissertation, Université Pierre et Marie Curie, 1984.

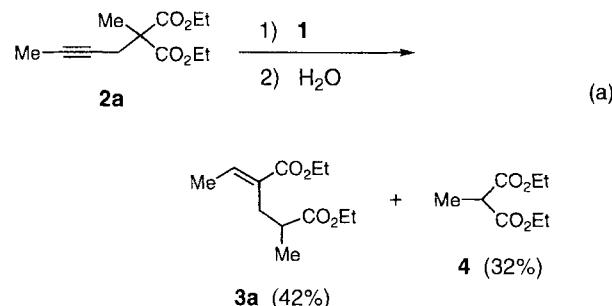
Reaktion von β , γ - und γ , δ -ungesättigten Estern mit dem Ti(O*i*Pr)₄/2*i*PrMgCl-Reagens: Bildung von β -titanierten Estern, β -titanierten Cyclobutanonen oder Acyltitan-Verbindungen

Aleksandr Kasatkin, Takanori Yamazaki und Fumie Sato*

Kürzlich haben wir gefunden, daß substituierte Allylmalonsäureester durch Behandlung mit dem Komplex **1**, der leicht in situ aus Ti(O*i*Pr)₄ und zwei Äquivalenten *i*PrMgCl zugänglich ist, desalyliert werden^[1]. Dies eröffnet die Möglichkeit, einen Allylrest als Schutzgruppe für das acide Proton in substituierten Malonsäureestern zu nutzen^[2]. Plausibler Mechanismus der Desalylierung ist ein Ligandenaustausch des in **1** koordinierten Propens mit der olefinischen Einheit des Substrats und die nachfolgende β -Eliminierung des Malonsäure-Carbonions.



Wegen dieser Ergebnisse erwarteten wir, daß die Reaktion von **1** mit substituierten Propargylmalonsäureestern **2** zur Abspaltung der Propargylgruppe führen würde^[3]. Behandlung von 2-Butinyl(methyl)malonsäurediethylester **2a** mit **1** und anschließender Hydrolyse lieferte jedoch den Ester **3a** mit olefinischem Grundgerüst neben dem erwarteten entschützten Produkt **4** ([Gl. (a)] und Beispiel 1 in Tabelle 1). Ebenso erhielten wir aus



den Methyl(propargyl)malonsäurediethylestern **2b, c** Mischungen aus **4** und den α -Alkylidenglutarsäurediethylestern **3b, c** (Beispiele 2 und 3 in Tabelle 1). Diese neue reduktive Umlagerung von Propargylmalonsäureestern in α -Alkylidenglutarsäureester kann mit dem in Schema 1 gezeigten Mechanismus erklärt werden. Durch intramolekulare Carbonyladdition des aus **1** und **2** gebildeten Titanacyclopropen-Intermediats **5**^[4], entsteht **6**; Eliminierung des Titan-Enolats führt zur Spaltung des Cyclobutanrings und liefert **7**. Daß die Reaktion über die Alkenyltitan-Verbindung **7** verläuft, wurde durch Deuterolyse bestätigt; wir erhielten doppelt deuteriertes **3a** mit einem Deuteriumgehalt > 95% sowohl in der Alkenyl- als auch in den α -Positionen (Beispiel 1 in Tabelle 1). Obwohl die Ausbeuten an **3** nur mäßig waren, ist die Methode sowohl wegen des hohen synthetischen Nutzens als auch aufgrund der guten Zugänglichkeit

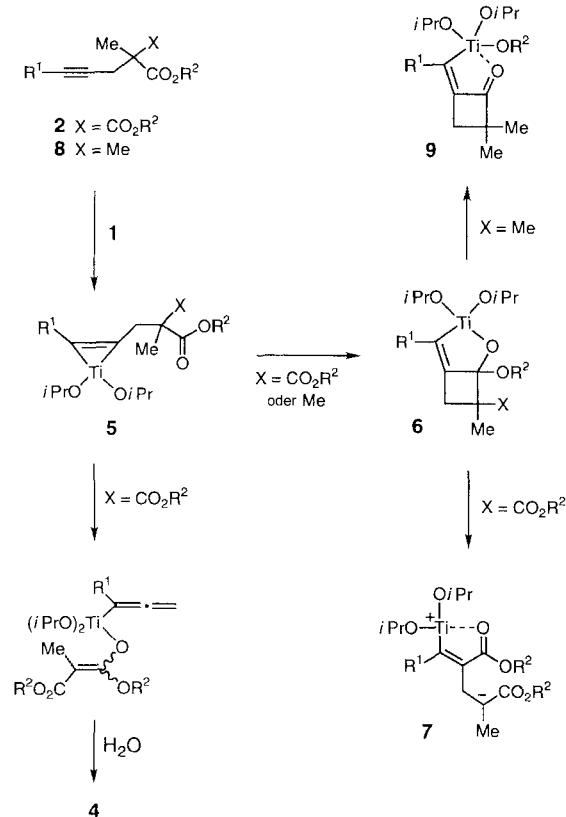
[*] Prof. F. Sato, Dr. A. Kasatkin^[†], T. Yamazaki
Department of Biomolecular Engineering
Tokyo Institute of Technology
4259 Nagatsuta-cho
Midori-ku Yokohama, Kanagawa 226 (Japan)
Telefax: Int. + 45/924-5826
E-mail: fsato@bio.titech.ac.jp

[†] Beurlaubt vom Institute of Organic Chemistry, Ufa Research Center, Russian Academy of Science.

Tabelle 1. Reaktion von **1** mit β,γ - und γ,δ -ungesättigten Estern [a].

| Beispiel | Ester | Produkt, Ausb. [%] jeweils in Klammern [b] |
|----------|--|--|
| 1 | 2a: R = Me 2b: R = Hex 2c: R = Ph | 3a (42) [c] 3b (45) 3c (46) |
| 4 | 8a: R = Hex 8b: R = Ph | 10a (68) [c] 10b (77) |
| 6 | 11a: R ¹ = H, R ² = PhCH ₂ 11b: R ¹ = Me, R ² = PhCH ₂ 11c: R ¹ = Me, R ² = OAc 11d: R ¹ = Me, R ² = N(CH ₂ Ph) ₂ | 13a (12) [e] 13b (60) [e] 13c (69) [e] 13d (83) [e] |
| 10 | 16 | 17 (80) |

[a] Bei allen Reaktionen wurden 2.0 Äquivalente $Ti(OiPr)_4$ und 4.0 Äquivalente $iPrMgCl$ in Ether bei ca. $-45^{\circ}C$ (1 h) eingesetzt. [b] Wenn nicht anders angegeben, beziehen sich die Ausbeuten auf die isolierten ungesättigten Ester. [c] Bei der Deuterolyse der Reaktionsmischung erhielt man zu 95% deuteriertes Produkt. [d] Gemäß 1H -NMR-Analyse der Rohmischung mit einem internen Standard. [e] Gesamtausbeute an beiden Diastereomeren gemäß 1H -NMR-Analyse.

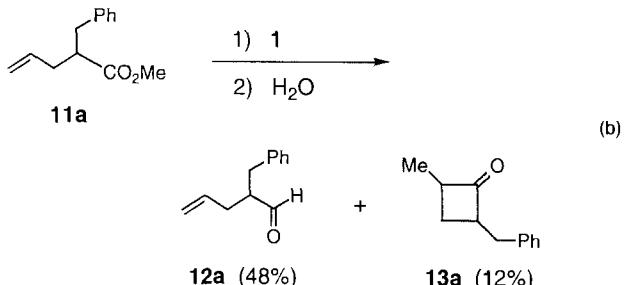


Schema 1.

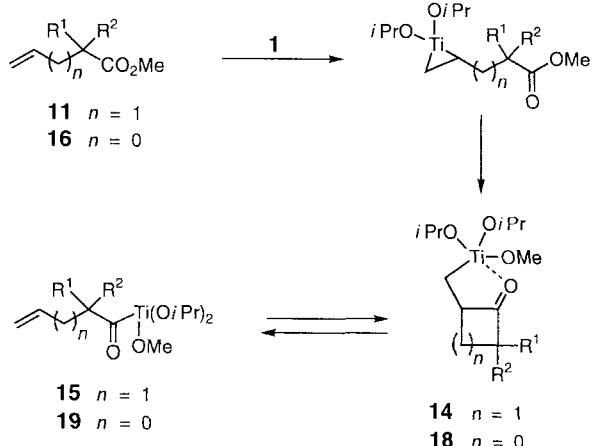
keit der Ausgangsverbindungen vielversprechend^[15]. Die Möglichkeit zur Funktionalisierung von **7** durch Reaktionen an der Kohlenstoff-Titan-Bindung erhöht die Attraktivität weiter^[16].

Voraussetzung für die zuvor diskutierte Umlagerung ist vermutlich die Erzeugung von relativ stabilen Titan-Enolaten. Daraus erwarteten wir, daß die Alkinylmonoester **8** die korrespondierenden Alkenyltitan-Verbindungen **9** mit einer Cyclobutanon-Einheit liefern würden. Die Reaktion verläuft über eine intramolekulare nucleophile Acylsubstitution (INAS) von **6**, wie in Schema 1 gezeigt^[17]. Tatsächlich erhielten wir bei der Reaktion von **1** mit den Alkinylestern **8a, b** nach Hydrolyse die α -Alkylidencyclobutanone **10a, b** in hohen Ausbeuten (Beispiel 4 und 5 in Tabelle 1). Deuterolyse der mit **8a** erhaltenen Reaktionsmischung lieferte deuteriertes **10a** (Beispiel 4 in Tabelle 1).

Als nächstes untersuchten wir die Reaktion von **1** mit 2-Benzyl-4-pentensäuremethylester **11a** und erwarteten das korrespondierende INAS-Produkt, ein β -titaniertes Cyclobutanon. Zu unserer Überraschung lieferte die Reaktion hauptsächlich 2-Benzyl-4-pentenal **12a** neben dem erwarteten Cyclobutanon **13a** ([Gl. (b)]) und Beispiel 6 in Tabelle 1). Ebenso erhielten wir



aus dem α,α -disubstituierten Ester **11b** eine Mischung aus dem Cyclobutanon **13b** und dem γ,δ -ungesättigten Aldehyd **12b** (Beispiel 7 in Tabelle 1). Die Bildung von **12** kann mit einer Decyclisierung des erwarteten β -titanierten Cyclobutanons **14** zur Acyltitan-Verbindung **15** erklärt werden, wie in Schema 2 gezeigt^[18, 9]. In Einklang damit führt die Deuterolyse der Reaktionsmischung zu deuteriertem **12a** mit einem Deuteriumgehalt von > 95% (Beispiel 6 in Tabelle 1). Dagegen lieferte die Reaktion von **1** mit den α -heteroatomsubstituierten Estern **11c, d** nur die korrespondierenden Cyclobutanone **13c, d** in hohen Ausbeuten (Beispiele 8 und 9 in Tabelle 1). Obwohl die Faktoren,



Schema 2.

die das Gleichgewicht zwischen **14** und **15** beeinflussen, noch nicht bekannt sind, ist die schonende Darstellung von α -O- und α -N-substituierten Cyclobutanonen aus leicht zugänglichen Ausgangsverbindungen vom synthetischen Standpunkt bemerkenswert^[10]. Bei der Reaktion von **1** mit dem Vinylester **16**, der zwischen der Doppelbindung und der Estergruppe ein Kohlenstoffatom weniger enthält als Substrat **11**, erhielten wir jedoch ausschließlich den β , γ -ungesättigten Aldehyd **17** (Schema 2 und Beispiel 10 in Tabelle 1). Die vollständige Decyclisierung des β -titanierten Cyclopropanons **18** zu **19** spiegelt die höhere Ringspannung der dreigliedrigen gegenüber der viergliedrigen Cycloalkanon-Einheit wider^[8, 11].

Experimentelles

Die folgenden Verfahren zur Darstellung von **3a**, **4** (Beispiel 1 in Tabelle 1) und **12b**, **13b** (Beispiel 7) sind repräsentativ für die Darstellung der anderen Verbindungen.

3a, 4: Zu einer Lösung von $Ti(OiPr)_4$ (284 mg, 1.00 mmol) und **2a** (113 mg, 0.50 mmol) in Ether (7.5 mL) wurde bei $-50^\circ C$ $iPrMgCl$ (1.53 mL, 1.31 M in Ether, 2.00 mmol) getropft. Die Reaktionsmischung wurde bei ca. $-45^\circ C$ 1 h gerührt und mit 1 N HCl (3.00 mL) hydrolysiert. Nach Erwärmen auf $20^\circ C$ und 15 min Röhren wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase mit Ether extrahiert. Die vereinten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Die Ausbeute an **4** (32%) wurde mit 1H -NMR-Analyse der Rohmischnung mit Trichlorethylen als interner Standard bestimmt. **3a** (47 mg, 0.21 mmol) wurde nach Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan: Ether = 6:1) in einer Ausbeute von 42% als farbloses Öl isoliert. 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.17 (d, J = 7.5 Hz, 3H), 1.28 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.32 (t, J = 7.1 Hz, 3H), 1.84 (d, J = 7.5 Hz, 3H), 2.42 (dd, J = 15.7, 8.3 Hz, 1H), 2.70 (m, 2H), 4.10 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 4.19 (q, J = 7.1 Hz, 2H), 6.96 (q, J = 7.5 Hz, 1H); ^{13}C -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 14.13, 14.17, 14.42, 16.73, 30.23, 38.80, 60.17, 60.32, 130.77, 139.09, 167.37, 176.19.

12b, 13b: Zu einer Lösung von $Ti(OiPr)_4$ (284 mg, 1.00 mmol) und **11b** (109 mg, 0.50 mmol) in Ether (7.5 mL) wurde $iPrMgCl$ (1.35 mL, 1.48 M in Ether, 2.00 mL) bei $-50^\circ C$ getropft. Nach 1 h Röhren bei ca. $-45^\circ C$ wurde eine Lösung von Wasser (1.2 mL) in THF (30 mL) zugegeben. Nach Erwärmen auf $20^\circ C$ und 30 min Röhren wurde die organische Phase abgedankt und der weiße Feststoff mit Ether gewaschen. Die vereinten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und im Vakuum eingeengt. Nach Säulenchromatographie (Kieselgel, Hexan: $EtOAc$ = 20:1) wurden **12b** (20 mg, 0.11 mmol) und **13b** (56 mg, 0.30 mmol) in Ausbeuten von 21 bzw. 60% als farblose Öle isoliert. **12b**: 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 1.03 (s, 3H), 2.19 (dd, J = 15.0, 7.1 Hz, 1H), 2.37 (dd, J = 15.0, 7.5 Hz, 1H), 2.75, 2.88 (d, J = 14.3 Hz, 2H), 5.10 (m, 2H), 5.74 (m, 1H), 7.05–7.35 (m, 5H), 9.60 (s, 1H); **13b** (55:45-Mischung der Diastereomere): 1H -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 0.88, 1.10 (d, J = 7.1 Hz, 3H), 1.19, 1.25 (s, 3H), 1.32, 1.65 (dd, J = 10.5, 7.1 Hz, 1H), 1.94, 2.32 (dd, J = 10.4, 9.7 Hz, 1H), 2.65, 2.72, 2.91, 2.97 (d, J = 14.3 Hz, 2H), 2.77, 3.29 (m, 1H), 7.10–7.35 (m, 5H); ^{13}C -NMR (300 MHz, $CDCl_3$): δ = 13.00, 14.25, 21.77, 22.60, 31.67, 32.20, 41.58, 42.76, 49.02, 50.39, 62.28, 62.55, 126.32, 126.40, 128.16, 128.25, 129.77, 130.13, 137.57, 137.85, 218.20.

Eingegangen am 4. April 1996 [Z 9007]

Stichworte: Alkene · Alkine · Cyclisierungen · Cyclobutanone · Titanverbindungen

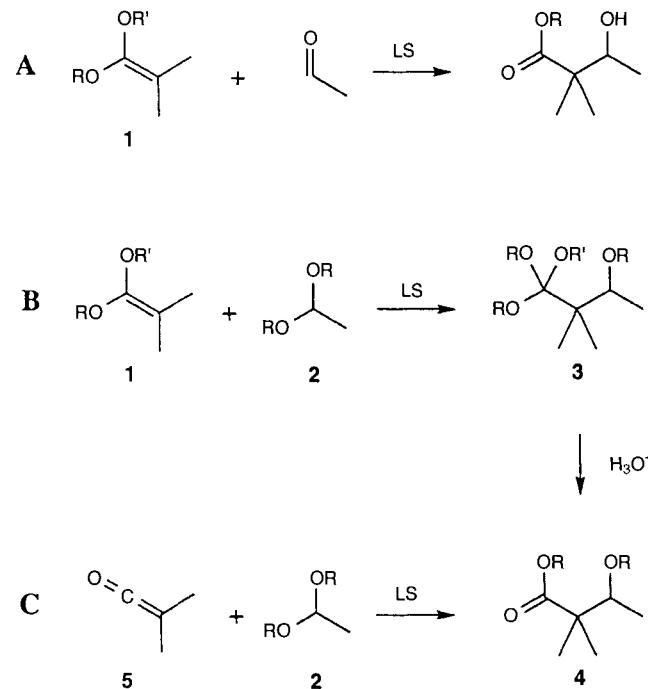
- [1] A. Kasatkin, T. Nakagawa, S. Okamoto, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3881; O. G. Kulinkovich, S. V. Sviridov, D. A. Vasilevskii, *Synthesis* **1991**, 234.
- [2] T. Yamazaki, A. Kasatkin, Y. Kawanaka, F. Sato, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 2266.
- [3] T. Nakagawa, A. Kasatkin, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3207.
- [4] K. Harada, H. Urabe, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 3203.
- [5] Darstellung von Verbindungen des Typs **3** und ihre Anwendung in der organischen Synthese: H. Stetter, K. Marten, *Liebigs Ann. Chem.* **1982**, 240; H. Amri, M. Rambaud, J. Villieras, *Tetrahedron Lett.* **1989**, *30*, 7381; A. M. Moiseenkov, B. Ceskis, N. A. Shapiro, G. A. Shashina, V. M. Zhulin, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1990**, 595; S. E. Drewes, N. D. Emslie, N. Karodia, G. Loizou, *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 1437; J. Tanaka, S. Kanemasa, Y. Ninomiya, O. Tsuge, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1990**, *63*, 466.
- [6] Wir fanden, daß **7** ausschließlich über die Titan-Enolat-Einheit mit $PhCHO$ reagiert und nach Hydrolyse die korrespondierenden α -Alkylen- α' -(hydroxybenzyl)glutarate liefert.
- [7] A. Kasatkin, S. Okamoto, F. Sato, *Tetrahedron Lett.* **1995**, *36*, 6075; S. Okamoto, A. Kasatkin, P. K. Zubaidha, F. Sato, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2208.

- [8] Decyclisierung von (Cyclopropylmethyl)- und (Cyclobutylmethyl)titan-Derivaten zu 3-Butenyl- bzw. 4-Pentenyltitan-Verbindungen: H. Lehmkuhl, S. Fustero, *Liebigs Ann. Chem.* **1980**, 1361.
- [9] Synthese von Acyltitan-Verbindungen mit Cyclopentadienyl-Liganden: G. Fachinetti, C. Floriani, *J. Organomet. Chem.* **1974**, *71*, C5; G. Fachinetti, C. Floriani, H. Stoeckli-Evans, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1977**, 2297; L. B. Kool, M. D. Rausch, H. G. Alt, M. Herberhold, B. Honold, U. Thewalt, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *320*, 37.
- [10] Übersicht über Synthese und Reaktionen von Cyclobutanonen: D. Bellus, B. Ernst, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 820; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 797; B. M. Trost, *Top. Curr. Chem.* **1986**, *133*, 3; H. N. C. Wong, K.-L. Lau, K.-F. Tam, *ibid.* **1986**, *133*, 83.
- [11] Behandlung von Methyl(vinyl)malonsäurediethylester mit **1** liefert nach Hydrolyse 2,3-Dimethylbernsteinsäurediethylester in 76% Ausbeute; vermutlich verläuft die Reaktion über den in Schema 1 (**2** nach **7**) gezeigten Mechanismus.

Stereoselektive Insertion von Ketenen in O,O -Acetale: Synthese von β -Alkoxyestern und 1,4-Dioxepan-5-onen

Johann Mulzer*, Dirk Trauner und Jan W. Bats

Lewis-Säure(LS)-katalysierte Aldoladditionen von Carbonsäurederivaten können entweder über die Reaktion von Ketenacetalen **1** mit Aldehyden und Ketonen (Weg A, Mukaiyama-Aldoladdition^[11]) oder mit Acetalen^[2] **2** (Weg B) durchgeführt werden. Weg B kann man als Insertion von **1** in eine der C,O-Bindungen von **2** betrachten, der die Hydrolyse von **3** zum β -Alkoxyester **4** folgt. Es liegt daher nahe, eine Reaktion zu konzipieren, bei der sich anstelle des Ketenacetals **1** das Keten **5** in eine C,O-Bindung des Acetals **2** einschiebt (Weg C). Bisher gibt es für Weg C nur Einzelbeispiele mit unsubstituiertem Keten und acyclischen Aldehydacetalen^[3]. Es erschien uns daher sinnvoll, die Chemo- und Stereoselektivität dieser Reaktion näher zu untersuchen.



[*] Prof. Dr. J. Mulzer, Dipl.-Chem. D. Trauner, Dr. J. W. Bats
Institut für Organische Chemie der Universität
Marie-Curie-Straße 11, D-60439 Frankfurt am Main
Telefax: Int. + 69/798-29464