

Alkyleisen- und Alkylcobalt-Reagenzien, III<sup>[1]</sup>

## Nichtstabilisierte Eisenalkyle: Bildung, Nachweis und Chemoselektivität

Thomas Kauffmann\*, Barbara Laarmann, Detlef Menges und Gabriele Neiteler

Organisch-Chemisches Institut der Universität Münster,  
Corrensstraße 40, W-4400 Münster

Eingegangen am 12. Juli 1991

**Key Words:** Iron, organo reagents**Alkyliron and Alkylcobalt Reagents, III<sup>[1]</sup>. – Nonstabilized Ironalkyls: Formation, Detection, and Chemoselectivity**

The crystalline ate complex  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$  (**1d**) described in the literature as well as the complexes  $\text{MeFeCl}$  (**1a**),  $\text{Me}_2\text{Fe}$  (**1b**),  $\text{Me}_3\text{FeLi}$  (**1c**),  $n\text{Bu}_2\text{Fe}$  (**2a**),  $n\text{Bu}_4\text{FeLi}_2$  (**2b**),  $n\text{Oct}_2\text{Fe}$  (**3a**),  $n\text{Oct}_3\text{FeLi}$  (**3b**), and  $n\text{Oct}_4\text{FeLi}_2$  (**3c**) are prepared in situ by transmetallation of  $\text{MeLi}$ ,  $n\text{BuLi}$ , and  $n\text{OctLi}$  with  $\text{FeCl}_2$  (readily available by in situ reduction of  $\text{FeCl}_3$  with  $\text{MeLi}$ ). All these complexes have been subjected to reaction with organic substrates for the first time. Evidence for this transmetallation has been furnished by a novel test (referred to as "β-bromostyrene-ketone test"). In this test, involving addition of β-bromostyrene (**4**) and 4-methylpentan-2-one (**5**), the alkylolithium compounds

alkylate selectively only the ketone and the alkyliron compounds almost exclusively the β-bromostyrene. The high preference of the alkyliron reagents for the alkylation of the β-bromostyryl residue has been utilized for regioselective butylations and octylations of 1-{4-[(Z)-2-bromoethenyl]phenyl}-ethanone (**6**). Moreover, in competition reactions with benzaldehyde/4-methylpentan-2-one the alkyliron reagents have been found to react usually specifically with aldehydes. The decomposition temperatures of the reagents **1a**, **b**, **c** and **2b** in THF have been determined to be 0, -10, 25, and -20°C, respectively.

Das Collman-Reagenz  $(\text{CO})_4\text{FeNa}_2$  und sein Halbsandwich-Analogon  $\text{C}_5\text{H}_5(\text{CO})_2\text{FeNa}$  reagieren mit Alkylhalogeniden zu σ-Alkyleisenverbindungen, die – durch CO-Liganden stabilisiert – sich gut für CC-Verknüpfungen eignen<sup>[2]</sup>. Über Eisenalkyle, die nicht durch spezielle Neutralliganden stabilisiert sind, ist wenig bekannt: Zu den vergleichlichen Versuchen zur Darstellung solcher Verbindungen<sup>[3]</sup> dürfte auch die – umstrittene<sup>[5]</sup> – Synthese von Dibenzyleisen im Bombenrohr bei 100°C<sup>[4]</sup> gehören. Ebenfalls zweifelhaft ist die Darstellung von  $(\text{Allyl})_3\text{Fe}$ <sup>[6]</sup>, die von uns nicht reproduziert werden konnte.

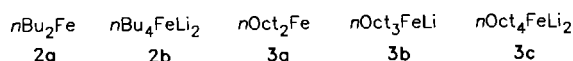
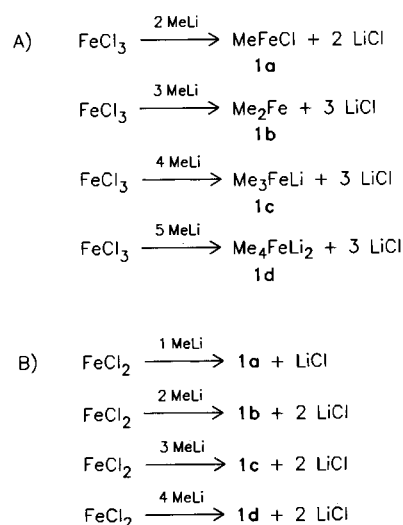
Die 1973 beschriebene Synthese von  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$  (orange Kristalle) durch Berthold et al.<sup>[7a]</sup>, die problemlos nachvollziehbar ist<sup>[9c]</sup>, stellt daher die erste gesicherte Reindarstellung eines nichtstabilisierten Alkyleisen-Komplexes dar. Struktur und Reaktivität dieser Verbindung wurden nicht untersucht. 1970 wurde in situ der Komplex  $\text{Me}_3\text{FeLi}$  (=  $\text{FeCl}_2 + 3 \text{ MeLi}$ ) erhalten und zu Kreuzkupplungen mit organischen Halogeniden eingesetzt<sup>[8]</sup>. In unserem Arbeitskreis wurde gefunden, daß die in situ dargestellten Komplexe des Typs  $\text{RFeCl}$ ,  $\text{R}_2\text{Fe}$ ,  $\text{R}_3\text{FeLi}$  und  $\text{R}_4\text{FeLi}_2$  ( $\text{R} = \text{Alkyl}$ <sup>[1a,9,10]</sup> oder funktionalisiertes Alkyl<sup>[9b,e,f]</sup>) sich gut als selektive Alkylierungsmittel für organische Verbindungen eignen und in mancher Beziehung anderen selektiven Alkylierungsreagenzien, z.B.  $\text{Me}_2\text{CuLi}$ ,  $n\text{Bu}_2\text{Mn}$  oder  $\text{NCCH}_2\text{-Ti}(\text{O}i\text{Pr})_3$ , überlegen sind. Wir beginnen hier eine Serie ausführlicher Publikationen über solche Reagenzien und Reaktionen.

**Darstellung, Thermostabilität und Struktur der Reagenzien****Darstellung**

Die Methylreagenzien **1a–d** wurden nach Schema 1A) aus  $\text{FeCl}_3$  sowie nach Schema 1B) aus  $\text{FeCl}_2$  in Lösung

dargestellt. Im erstgenannten Fall wird  $\text{FeCl}_3$  durch 1 Mol-äquivalent  $\text{MeLi}$  in einer bereits bei -78°C rasch ablaufenden Reaktion zu  $\text{FeCl}_2$  reduziert<sup>[7b]</sup>. Die dabei entstehende Menge von 0.36 Äquivalenten Ethan und 0.11 Äquivalenten Methan (insgesamt 0.83 Äquivalente  $\text{CH}_3$ <sup>[9b]</sup>) zeigte, daß die Reduktion weitgehend in der angegebenen Weise

Schema 1. Darstellung von Methylreagenzien durch Reaktion von  $\text{FeCl}_3$  bzw.  $\text{FeCl}_2$  mit  $\text{MeLi}$  in THF bei -70°C (3 h)



erfolgte. Die nach Schema 1 A) erhaltenen Reagenzlösungen unterscheiden sich darin von den nach 1 B) erhaltenen, daß im ersten Fall pro Methyleisen-Reagenz ein zusätzliches Äquivalent LiCl enthalten ist. Hierdurch wird, wie Vergleichsuntersuchungen zeigen, die Reaktivität der nach 1 A) erhaltenen Eisenreagenzien gegen organische Substrate nicht verringert. Sie lieferten in manchen Fällen sogar etwas bessere Ausbeuten als die nach 1 B) gewonnenen Reagenzien. Somit ist das Verfahren 1 B), das von dem erheblich schwieriger zugänglichen kristallinen  $\text{FeCl}_2$ <sup>[11]</sup> ausgeht, nicht empfehlenswert. Bei einem Reaktivitätsvergleich zwischen dem oben erwähnten kristallinen<sup>[7a]</sup> und dem nach Schema 1 A) in situ dargestellten Reagenz  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$ , das möglicherweise durch LiCl komplexiert ist, zeigten sich ebenfalls keine deutlichen Unterschiede, so daß von der Reagenzisolierung abzuraten ist, wenn man  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2$  als selektives Methylierungsmittel für organische Verbindungen einsetzen möchte.

Analog Schema 1 A) wurden mit *n*-Butyllithium bzw. *n*-Octyllithium die Reagenzien **2a**, **b** und **3a** – **c** in Lösung dargestellt. Die Umsetzungen nach Schema 1 erfolgten in THF<sup>[12]</sup> bei  $-70^\circ\text{C}$ . Nach 3 h zeigte der Gilman-Test mit Michlers Keton<sup>[13]</sup>, daß das eingesetzte Lithiumalkyl vollständig verbraucht war. Der unten beschriebene „ $\beta$ -Bromstyrol-Keton-Test“<sup>[9e]</sup> bewies jeweils die Bildung eines neuen nucleophilen Alkylierungsreagenzes. Zu Schema 1 analoge Transmetallierungen konnten auch mit den Grignard-Reagenzien  $\text{RMgBr}$  ( $\text{R} = \text{Me}$ , *n*Bu, *n*Oct) erreicht und sicher nachgewiesen werden. Durch Messung der Alkanbildung wurde gezeigt, daß  $\text{FeCl}_3$  auch durch  $\text{MeMgBr}$  bei  $-70^\circ\text{C}$  rasch zu  $\text{FeCl}_2$  reduziert wird<sup>[9e]</sup>.

### Thermostabilität

Die in Schema 2 aufgeführten Eisenalkyle alkylieren Benzaldehyd. Durch Abfängen dieser bei  $-70^\circ\text{C}$  in THF hergestellten Reagenzien bei stufenweise erhöhter Temperatur mit diesem Aldehyd wurden, wie im Experimentellen Teil (Abschnitt 2.) näher beschrieben, die angegebenen Zersetzungstemperaturen festgestellt. Man kann diese Reagenzien also in einem noch gut erreichbaren Temperaturbereich anwenden. Das erwähnte kristalline  $\text{Me}_4\text{FeLi}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$  zeigte nach einjähriger Lagerung bei  $-80^\circ\text{C}$  unter Argon noch volle Reaktivität<sup>[9e]</sup>.

Schema 2. Ungefähre Zersetzungstemperaturen der in THF gelösten Reagenzien

$\text{MeFeCl}$	$\text{Me}_2\text{Fe}$	$\text{Me}_3\text{FeLi}$	$n\text{Bu}_4\text{FeLi}_2$
ca. $0^\circ\text{C}$	ca. $-10^\circ\text{C}$	ca. $25^\circ\text{C}$	ca. $-20^\circ\text{C}$

### Struktur und Kostenvergleich

Über die Struktur der von uns dargestellten Alkyleisen-Komplexe können gegenwärtig keine Aussagen gemacht werden, da NMR-Untersuchungen wegen des Paramagnetismus dieser Verbindungen unmöglich waren und es bisher nicht gelang, von dem isolierten Diether-Addukt von **1d**<sup>[7a]</sup> geeignete Kristalle für die Röntgenstrukturanalyse zu erhalten. In diesem Zusammenhang sei erwähnt, daß der zu **1d** analoge Komplex  $(1\text{-Naphthyl})_4\text{FeLi}_2(\text{Et}_2\text{O})_2$  oktaedri-

sche Struktur besitzt<sup>[14]</sup>. Für die präparative Anwendung der Eisenalkyle zu CC-Verknüpfungen ist neben ihrer Selektivität (Lit.<sup>[1a]</sup> sowie vorliegende Arbeit) auch der im Vergleich zu anderen Übergangsmetallhalogeniden sehr günstige Preis von  $\text{FeCl}_3$  vorteilhaft, durch den sich auch der Preis für in situ hergestelltes  $\text{FeCl}_2$  günstig stellt. Insbesondere im Vergleich zu den Alkylmangan-Reagenzien, die sich gegen organische Elektrophile oft ähnlich wie Eisenalkyle verhalten und häufig aus  $\text{MnI}_2$  hergestellt werden, sind die Eisenalkyle wesentlich billiger.

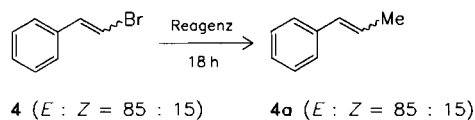
Schließlich sei auch der physiologische Aspekt erwähnt: Während die bei Anwendung von Alkylkupfer-Reagenzien bei der Hydrolyse entstehenden wäßrigen Lösungen umweltschädlich sind (starke Giftwirkung von  $\text{Cu}^{2+}$  gegen Algen, niedere Pilze, Bakterien), können die beim Arbeiten mit Alkyleisen-Reagenzien anfallenden wäßrigen Lösungen als ungiftig gelten.

### Reaktivität gegen $\beta$ -Bromstyrol: Differenzierung zwischen Styrylbromid- und Ketogruppe

Eine sehr augenfällige Eigenschaft der in situ dargestellten Eisenalkyle ist ihre schnelle Reaktion mit  $\beta$ -Bromstyrol zu  $\beta$ -Alkylstyrolen bereits bei  $-70^\circ\text{C}$ <sup>[9e,9h]</sup>, ohne daß ein deutlicher Reagenzüberschuß eingesetzt werden muß. Wie Tab. 1 zeigt, ist das Ferrat **1d** in dieser Hinsicht den At-Komplexen der Metalle Mn, Cu und Ag deutlich überlegen. Eine ähnlich hohe Ausbeute an Kreuzkupplungsprodukt konnte nur erzielt werden, wenn man mit  $\text{Me}_4\text{MnLi}_2$  oder mit einem fünffachen Überschuß von  $\text{Me}_2\text{CuLi}$  oberhalb  $0^\circ\text{C}$  umsetzte (Tab. 1). Alle Reagenzien reagierten stereospezifisch.

Die hohe Reaktivität von Alkyleisen-Reagenzien gegen  $\beta$ -Bromstyrol ermöglicht es, wie bei Alkylcobalt-Reagenzien<sup>[1b]</sup>, die in Abschnitt „Darstellung“ beschriebene Trans-

Schema 3. Einzel-Reaktion mit  $\beta$ -Bromstyrol



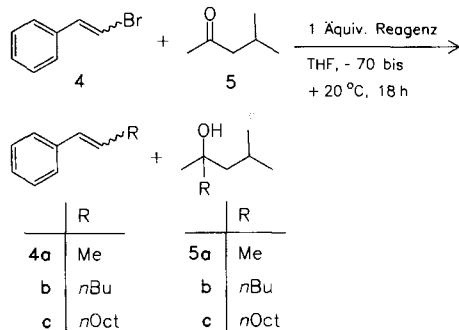
Tab. 1. Umsetzungen mit  $\beta$ -Bromstyrol nach Schema 3

Reagenz	Verhältnis Reagenz: 4	Ausbeute (%) an <b>4a</b>	
		Reaktion in THF	Reaktion in $\text{Et}_2\text{O}$
$\text{Me}_4\text{FeLi}_2$ <sup>a)</sup> ( <b>1d</b> )	1	92	
<b>1d</b> <sup>a)</sup>	0.5	80	
<b>1d</b> <sup>a)</sup>	0.25	55	
$\text{Me}_3\text{MnLi}$ <sup>a)</sup>	1	1	
$\text{Me}_4\text{MnLi}_2$ <sup>a)</sup>	1	10	3
$\text{Me}_2\text{CuLi}$ <sup>a)</sup>	1	0	0
$\text{Me}_3\text{CuLi}_2$ <sup>a)</sup>	3	3	
$\text{Me}_2\text{AgMgBr}$ <sup>a)</sup>	1	10	10
$\text{Me}_4\text{MnLi}_2$ <sup>b)</sup>	0.5		76
$\text{Me}_4\text{MnLi}_2$ <sup>b)</sup>	1		87
$\text{Me}_2\text{CuLi}$ <sup>b)</sup>	1	54	24
$\text{Me}_2\text{CuLi}$ <sup>b)</sup>	5		80

<sup>a)</sup> Reaktionstemp.  $-70$  bis  $20^\circ\text{C}$ . — <sup>b)</sup> Reaktionstemp.  $0$  bis  $20^\circ\text{C}$ .

metallierung von Alkylolithium- und Grignard-Reagenzien mit Hilfe eines Konkurrenzphänomens sehr sicher zu überprüfen: Man setzt bei diesem „ $\beta$ -Bromstyrol-Keton-Test“<sup>[1a]</sup> nach Schema 4 um und bestimmt die Produkte gaschromatographisch. Dieser Test beruht darauf, daß bei Zusatz von  $\beta$ -Bromstyrol (4) und 4-Methylpentan-2-on (5) die Alkylolithium- und Grignard-Reagenzien nur das Keton, die Alkyleisen-Reagenzien dagegen ganz bevorzugt  $\beta$ -Bromstyrol alkylieren (Tab. 2). Da diesem Test eine Selektivitätsumkehr zugrunde liegt, ist er weit sicherer als ein Aldehyd-Keton-Test<sup>[1a]</sup> (graduelle Änderung der Selektivität) oder der Gilman-Test mit Michlers Keton<sup>[13]</sup>.

Schema 4.  $\beta$ -Bromstyrol-Keton-Test (*E,Z*-Verhältnis bei 4 85:15, bei 4a–c ca. 85:15)



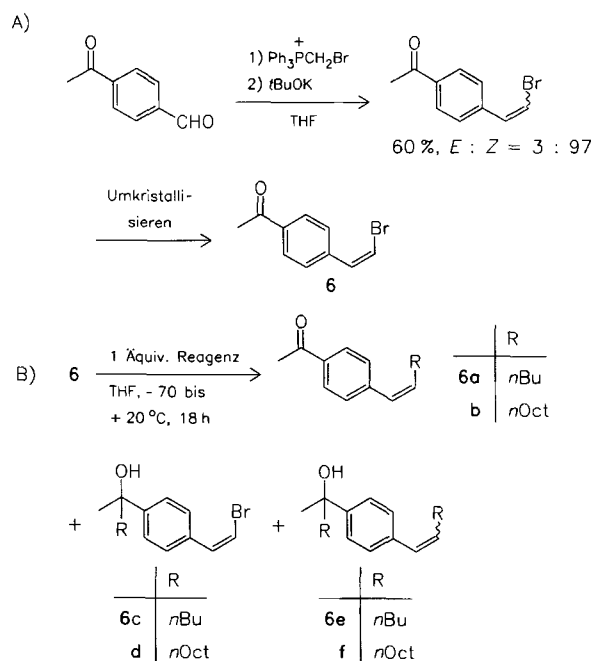
Tab. 2. Umsetzungen nach Schema 4

Reagenz	Ausbeute (%)		Rückgewinnung (%)	
	4a–c	5a–c	4	5
MeFeCl (1a)	23	1	76	78
Me <sub>2</sub> Fe (1b)	50	2	35	86
Me <sub>3</sub> FeLi (1c)	64	10	7	51
Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub> (1d)	78	9	0	54
<i>n</i> Bu <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub> (2b)	72	8	2	61
<i>n</i> Oct <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub> (3c)	44	7	18	63
MeLi	0	79	70	12
MeMgBr	0	50	100	28

Um zu prüfen, wie sich die Eisenalkyle gegen ein Molekül verhalten, das sowohl eine  $\beta$ -Styrylbromid- als auch eine Ketogruppe enthält, wurde, ausgehend von dem literaturbekannten 4-Acetylbenzaldehyd<sup>[15]</sup> nach Schema 5A) das unbekannte 1-{4-[(*Z*)-2-Bromethenyl]phenyl}ethanon (6) synthetisiert<sup>[9e]</sup> und mit Alkylderivaten von Fe, Li und Mg umgesetzt. Die Ergebnisse (Tab. 3) zeigen, daß 6 mit den Reagenzien *n*Bu<sub>2</sub>Fe, *n*Oct<sub>2</sub>Fe, *n*Oct<sub>3</sub>FeLi und *n*Oct<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> regiospezifisch und in präparativ brauchbaren Ausbeuten an der Styrylbromidgruppe alkyliert wurde, während *n*BuMgBr, *n*OctLi und *n*OctMgBr ebenso regiospezifisch die Ketogruppe alkylierten. Da die Materialbilanz in allen diesbezüglich geprüften Fällen deutliche Lücken aufweist (Tab. 3), traten jeweils Nebenreaktionen ein, die nicht untersucht wurden. Daß *n*BuLi zum Teil an der Styrylbromidgruppe von 6 und damit unselektiv alkylierte, dürfte auf einen Brom-Lithium-Austausch an 6 zurückgehen, dem eine Kupplung der dabei gebildeten Produkte durch S<sub>N</sub>2-Reaktion folgte.

Interessant ist, daß mit *n*Bu<sub>3</sub>FeLi und *n*Bu<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> die Ketogruppe von 6 nur butyliert wurde, wenn auch Kreuzkupplung an der Styrylbromid-Gruppe erfolgte (Nichtbildung von 6c, Bildung von 6e). Über die Gründe hierfür könnte nur spekuliert werden.

Schema 5. Synthese und Umsetzungen eines intramolekularen Konkurrenzsystems



Tab. 3. Umsetzungen nach Schema 5B)

Moläquivalente Reagenz	6a,b	Ausbeute (%)			Rückgewinnung (%) 6
		6c,d	Z-6e,f	E-6e,f	
1 <i>n</i> Bu <sub>2</sub> Fe (2a)	57	0	0	0	0
1 <i>n</i> Bu <sub>3</sub> FeLi	7	0	38	1	0
1 <i>n</i> Bu <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub> (2b)	2	0	3	41	0
1 <i>n</i> Oct <sub>2</sub> Fe (3a)	54	0	0	0	30
1 <i>n</i> Oct <sub>3</sub> FeLi (3b)	65	0	0	0	0
1 <i>n</i> Oct <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub> (3c)	78	0	5 <sup>a)</sup>	0	0
1 <i>n</i> BuLi	20	20	0	0	20
1.5 <i>n</i> BuMgBr	0	57	0	0	25
1 <i>n</i> OctLi	0	33	0	0	33
1.5 <i>n</i> OctMgBr	0	47	0	0	nicht bestimmt

a) Produkt nur durch GC-MS charakterisiert.

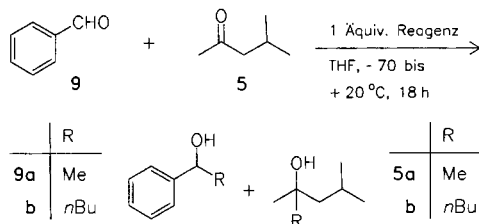
### Aldehyd-vs.-Keton-Selektivität

Chemoselektivität bei den Reaktionen mit 1:1-Mischungen von Aldehyden und Ketonen („Aldehydselektivität“) wurde bei Alkylderivaten von Cu<sup>[16]</sup>, Mn<sup>[17]</sup>, Ti<sup>[18]</sup> und einer Reihe weiterer Übergangsmetalle<sup>[19,20]</sup> gefunden.

Wir testeten Methyleisen-Komplexe sowie *n*Bu<sub>3</sub>FeLi auf Aldehydselektivität durch Konkurrenzumsetzungen nach Schema 6. Die erzielten Ergebnisse (Tab. 4) bestätigten unsere Erwartung, daß sich auch diese Reagenzien in der Regel sehr Aldehyd-selektiv verhalten. Die mit MeMgBr darge-

stellten Fe-Reagenzien erwiesen sich in zwei Fällen (Versuche 2 und 6 von Tab. 4) günstiger als die mit MeLi hergestellten, was vermutlich auf die Aktivierung der Aldehydgruppe durch Koordinierung an Mg-Ionen zurückgeht. Da die Aldehydselektivität von Alkylübergangsmetall-Reagenzien mit zunehmender Größe des Alkylrestes allgemein eher zu- als abnimmt, ist eine hohe Aldehydselektivität auch bei Fe-Derivaten längerer Alkylreste zu erwarten, was der Versuch mit  $n\text{Bu}_3\text{FeLi}$  bestätigt.

Schema 6. Konkurrenzumsetzungen mit einem Aldehyd-Keton-Paar



Tab. 4. Ermittlung der „Aldehydselektivität“ durch Umsetzungen nach Schema 6

Nr.	Reagenz	Ausbeute (%)		Rückgewinnung (%)	
		9a, b	5a, b	9	5
1	$\text{MeFeCl}^{\text{a)}$	14	—	50	quant.
2	$\text{MeFeCl}^{\text{b)}$	45	—	2	80
3	$\text{Me}_2\text{Fe}^{\text{a)}$	83	2	—	50
4	$\text{Me}_2\text{Fe}^{\text{b)}$	75	—	—	89
5	$\text{Me}_3\text{FeLi}^{\text{a)}$	78	24	Spur	39
6	$\text{Me}_3\text{FeMgBr}^{\text{b)}$	85	—	—	27
7	$\text{FeCl}_3 + 2 \text{Me}_2\text{Zn}$	—	—	93	quant.
8	2 MeLi	75	64	—	5
9	2 MeMgBr	76	27	1	55
10	$n\text{Bu}_3\text{FeLi}$	46	—	32	quant.
11	$n\text{BuLi}$	88	9	1	63

<sup>a)</sup>  $\text{FeCl}_3$  wurde mit MeLi reduziert und transmetalliert. — <sup>b)</sup>  $\text{FeCl}_3$  wurde mit MeMgBr reduziert und transmetalliert.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

## Experimenteller Teil

Die Umsetzungen mit metallorganischen Verbindungen wurden in getrockneten Lösungsmitteln (THF vor Gebrauch von Kalium/Benzophenon destilliert) unter Argon durchgeführt. Methylithium: 1.6 M in Ether;  $n$ -Butyllithium 1.6 M in  $n$ -Hexan,  $n$ -Octyllithium (dargestellt nach Lit.<sup>[21])</sup> 1.5 M in  $n$ -Hexan; Petroether: 30–60 °C;  $\text{CDCl}_3$ : Deuterierungsgrad 99.8%. — Blitzchromatographie: Silicagel 60 (Fa. Merck, Korngröße 0.04–0.063 mm). — GC: Shimadzu GC-9A, 50-m-Säule FS-SE 52 oder 50-m-Säule HP-UV, Versuchsbedingungen: Tab. 5 sowie 1.3. Die Ausbeutebestimmungen durch GC erfolgten unter Verwendung authentischer Vergleichssubstanzen nach der Methode des internen Standards<sup>[22]</sup>. —  $^1\text{H}$ -NMR: Bruker WM 300 (300 MHz), in  $\text{CDCl}_3$  mit TMS als internen Standard. —  $^{13}\text{C}$ -NMR: WM 300 (75.4 MHz,  $\text{CDCl}_3$  als Lösungsmittel und internen Standard. Zuordnung der Signale z. T. nach dem DEPT- oder INEPT-Verfahren. — MS: Varian CH-7 und Funnigan MAT 312 (doppelfokussierend). — GC-MS: verschiedene Systeme.

Tab. 5. Bedingungen bei der GC-Auswertung der Methylierungen, Butylierungen und Octylierungen

**Normales Temperaturprogramm:** ISTD, Säulentyp, Anfangstemp. (°C)/Haltezeit (min)/Aufheizrate (°C/min)/Endtemp. (°C). Beispiel: 2-Octanol, SE 52, 100/0/10/300.  
**Gestuftes Temperaturprogramm:** ISTD, Säulentyp, Anfangstemp. (°C)/Haltezeit (min)/1. Aufheizrate (°C/min)/1. Endtemp. (°C)/2. Aufheizrate (°C/min)/2. Endtemp. (°C). Beispiel: Dodecan, HP-U2, 60/0/6/100/10/300

Substrat	über-trager Alkylrest	Produkte	GC-Bedingungen (siehe Text)
$\beta$ -Bromstyrol (4)	Me	4a	2-Octanol, SE 52, 60/0/6/300
$\beta$ -Bromstyrol + 2-Methylpentan-2-on (5)	Me	4a/5a	2-Octanol, SE 52, 60/0/6/300
2-Methylpentan-2-on (5)	$n\text{Bu}$	4b/5b	Dodecan, HP-U2, 60/5/8/260
	$n\text{Oct}$	4c/5c	2-Octanol und Eicosan, SE 52, 60/0/6/100/10/300
(Z)-2-(4-Acetylphenyl)-1-bromethen (6)	$n\text{Bu}$	6a–6c; R = $n\text{Bu}$	2-Octanol, HP-U2, 100/0/10/300
	$n\text{Oct}$	6a–6c; R = $n\text{Oct}$	2-Octanol, HP-U2, 100/0/10/300
Benzaldehyd + 4-Methylpentan-2-on	Me	9a/5a	Dodecan, SE 52, 60/5/6/260
	$n\text{Bu}$	9b/5b	Dodecan, SE 52, 60/5/6/260

### 1. Darstellung der Substrate

1.1. *Isoliertes Dilithiumtetramethylferrat(2–)-Bis(diethylether) (1d · 2 Et<sub>2</sub>O)*: Die Verbindung wurde aus  $\text{FeCl}_3$  und 5 Moläquivalenten MeLi nach Lit.<sup>[7a]</sup> dargestellt. Man erhielt 1.0 g (18%; Lit.<sup>[7a]</sup> keine Angaben) gelborange Kristalle, die bei Aufbewahrung bei –80 °C unter Argon nach einem Jahr noch unverändert waren und i. Vak. (0.01 Torr) bei –35 °C zu einem blaßgelben amorphen Pulver zerfielen. Die orangefarbene Lösung des Addukts in  $[\text{D}_8]\text{THF}$  war so stark paramagnetisch, daß weder ein Lock-Signal des deuterierten Lösungsmittels noch auswertbare Signale des Fe-Komplexes erhalten werden konnten.

### 1.2. In-situ-Synthese der Alkyleisen-Reagenzien

1.2.1. *Dilithiumtetramethylferrat(2–) (1d)*: Zu einer Lösung von 105.0 mmol MeLi in 160 ml THF<sup>[12]</sup> ließ man bei ca. –70 °C innerhalb von 1 h die klare Lösung von 3.24 g (20.0 mmol) wasserfreiem  $\text{FeCl}_3$  in 80 ml THF tropfen und rührte noch 3 h bei dieser Temp. Die orangefarbene Lösung zeigte einen schwach positiven Gilman-Test mit Michlers-Keton<sup>[13]</sup>, aber das im allgemeinen Teil beschriebene Reaktionsverhalten (Tab. 2) zeigt, daß das MeLi weitgehend oder völlig verbraucht war. Nach mehrtägigem Aufbewahren bei –20 °C unter Argon zeigte die Lösung keinen merklichen Reaktivitätsverlust.

1.2.2. *Eisenreagenzien 1a–d, 2a, b, 3a–c*: Zur Darstellung dieser Reagenzien in Lösung oder Suspension wurde analog 1.2.1. verfahren, wobei das Molverhältnis  $\text{FeCl}_3:\text{RLi}$  (R = Me,  $n\text{Bu}$ ,  $n\text{Oct}$ ) 1:2, 1:3, 1:4 bzw. 1:5 betrug (1 Äquivalent RLi wird für die Reduktion von  $\text{FeCl}_3$  verbraucht). Man erhielt die in Tab. 6 angegebenen und charakterisierten Reagenzlösungen bzw. -suspensionen. Daß das eingesetzte Alkylithium-Reagenz völlig verbraucht war, bewies in den meisten Fällen der negative Gilman-Test<sup>[13]</sup>. Bei den Reagenzien **2b** und **3c** bewies das im allgemeinen Teil (Tab. 2 und 3) angegebene Reaktionsverhalten die weitgehend oder vollständig erfolgte Transmetallierung.

1.3. *1-{4-[(Z)-2-Bromethenyl]phenyl}ethanon (6)*: Zu einer Suspension von 10.60 g (12.0 mmol)  $[\text{Ph}_3\text{PCH}_2\text{Br}]^+\text{Br}^-$ <sup>[28]</sup> in 80 ml

Tab. 6. Erhaltene Eisenreagenz-Lösungen und Suspensionen (Solvens THF; L = Lösung; S = Suspension)

Reagenz	L bzw. S	Reagenz	L bzw. S
MeFeCl ( <b>1a</b> )	braunschwarz, S	<i>n</i> Bu <sub>2</sub> Fe ( <b>2a</b> )	braunschwarz, S
Me <sub>2</sub> Fe ( <b>1b</b> )	braun, S	<i>n</i> Bu <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub> ( <b>2b</b> )	braun, L <sup>a)</sup>
Me <sub>3</sub> FeLi ( <b>1c</b> )	braunorange, L	<i>n</i> Oct <sub>2</sub> Fe ( <b>3a</b> )	braunschwarz, L
Me <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub> ( <b>1d</b> )	orange, L <sup>a)</sup>	<i>n</i> Oct <sub>3</sub> FeLi ( <b>3b</b> )	braun, L
		<i>n</i> Oct <sub>4</sub> FeLi <sub>2</sub> ( <b>3c</b> )	rotbraun, L <sup>a)</sup>

<sup>a)</sup> In diesen Fällen war der Gilman-Test<sup>[13]</sup> positiv, in den übrigen Fällen negativ.

THF gab man bei  $-70^{\circ}\text{C}$  2.80 g (12.0 mmol) Kalium-*tert*-butylat und rührte noch 1.5 h bei dieser Temp. Der gelben Reaktionsmischung fügte man auf einmal eine Lösung von 3.60 g (12.0 mmol) 4-Acetylbenzaldehyd<sup>[15]</sup> in 10 ml THF zu und erwärmte innerhalb von 18 h auf Raumtemp. Anschließend wurde mit 150 ml Ether verdünnt und mit 100 ml Eis/Wasser hydrolysiert, die Etherphase wurde abgetrennt und viermal mit je 100 ml Wasser und einmal mit 100 ml konz. wäßriger NaCl-Lösung gewaschen. Nach Trocknen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurde der Ether destillativ entfernt, das gelbe Rohprodukt blitzchromatographisch (SiO<sub>2</sub>, 6 × 15 cm, Petrolether/Ethylacetat = 2:1) vorgereinigt und anschließend im Kugelrohr bei 105°C (0.05 Torr) destilliert. Man erhielt 3.25 g (60%) **6** als blaßgelbe Kristalle mit Schmp. 39°C (aus Petrolether). Das durch GC (2-Octanol, HP-U2, 100/0/10/300; siehe Tab. 5) ermittelte Isomerenverhältnis betrug 97:3; nach dem <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum liegt hauptsächlich das *Z*-Isomer vor. — <sup>1</sup>H-NMR:  $\delta$  = 2.61 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 6.58 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>cis</sub> = 8.2 Hz, 1H, HC=CHBr), 7.12 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>cis</sub> = 8.2 Hz, 1H, HC=CHBr), 7.76 (m, „d“, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, 2H, 2-, 6-H arom.), 7.97 (m, „d“, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, 2H, 3-, 5-H arom.). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 26.54 (CH<sub>3</sub>), 108.85 (HC=CHBr), 128.16 (2 × CH arom.), 128.99 (2 × CH arom.), 131.49 (HC=CHBr), 136.38 (C-4 arom.), 139.40 (C-1 arom.), 197.38 (C=O). — GC-MS (70 eV): *m/z* (%) = 224 (46) [M<sup>+</sup>, Isotopenpeak bei 226], 211 (88), 209 (100), 183 (16), 181 (22), 102 (77), 101 (25), 76 (18), 75 (19), 51 (28), 43 (38).

C<sub>10</sub>H<sub>9</sub>BrO (225.1) Ber. C 53.36 H 4.03

Gef. C 53.52 H 4.10

2. Bestimmung der Thermostabilität von Alkyleisen-Reagenzien: Eine nach 1.2.2. bei  $-70^{\circ}\text{C}$  dargestellte Lösung von MeFeCl (**1a**) wurde auf  $-40^{\circ}\text{C}$  erwärmt, nach 3.1. mit einem Moläquivalent Benzaldehyd umgesetzt und aufgearbeitet. Die gaschromatographische Auswertung ergab 0% 1-Phenylethanol. Entsprechende Umsetzungen bei  $-30^{\circ}\text{C}$ ,  $-20^{\circ}\text{C}$ ,  $-10^{\circ}\text{C}$ ,  $0^{\circ}\text{C}$ ,  $20^{\circ}\text{C}$  ergaben 0, 0, 27, 6 bzw. 0% 1-Phenylethanol. Daraus geht hervor, daß **1a** bei  $-20^{\circ}\text{C}$  und darunter mit Benzaldehyd nicht reagierte und daß das zur Bildung von **1a** eingesetzte MeLi völlig verbraucht war. Bei  $-10^{\circ}\text{C}$  trat Reaktion ein, bei  $0^{\circ}\text{C}$  nur noch schwach und bei  $20^{\circ}\text{C}$  nicht mehr. Daraus wurde auf Zersetzung bei ca.  $0^{\circ}\text{C}$  geschlossen. Analog wurden die übrigen in Schema 2 angegebenen ungefähren Zersetzungstemperaturen ermittelt.

### 3. Umsetzung der Übergangsmetall-Reagenzien mit Substraten

3.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 1): Die Ansatzgröße betrug, sofern nichts anderes vermerkt, bei Umsetzungen mit **6** 0.5 mmol und in allen anderen Fällen 1.0 mmol metallorganisches Reagenz. — Zu den nach 1.2. dargestellten Reagenzlösungen bzw. -suspensionen gab man bei  $-70^{\circ}\text{C}$  (in einigen Fällen bei  $0^{\circ}\text{C}$ ; siehe Tab. 1) die Substrate in den im allgemeinen Teil angegebenen molaren Verhältnissen, ließ innerhalb 18 h auf Raumtemp. kommen und hydrolysierte mit 10 ml konz. NH<sub>4</sub>Cl-Lösung. Die organische Phase wurde abgetrennt und die grüne wäßrige Phase dreimal mit je 25 ml Ether ausgeschüttelt. Nach Trocknen der vereinigten or-

ganischen Phasen mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> wurden die Produkte sowie Produktausbeuten entweder gaschromatographisch durch Vergleich mit eingewogenen Vergleichssubstanzen (siehe 4) oder, nach Abdestillieren des Solvens und Reinigung durch Blitzchromatographie, durch Isolierung bestimmt (Ergebnisse: Tab. 1–4).

### 3.2. Reindarstellung nicht trivialer oder bisher unbekannter Produkte

3.2.1. (*E*)-1-Phenyl-1-hexen (**4b**): 5 mmol des nach 1.2.2. dargestellten *n*Bu<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> (**1d**) wurden nach der AAV 1 mit 0.92 g (5 mmol)  $\beta$ -Bromstyrol (**4**) in 50 ml THF umgesetzt und die Produkte aufgearbeitet. Durch blitzchromatographische Reinigung (SiO<sub>2</sub>, 4 × 15 cm, Petrolether/Ethylacetat 1:1) wurden 0.51 g (64%) **4b** als farblose Flüssigkeit erhalten; das <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum stimmt mit dem Literaturspektrum<sup>[23]</sup> überein.

3.2.2. (*E*)-1-Phenyl-1-decen (**4c**): 5 mmol des nach 1.2.2. dargestellten *n*Oct<sub>4</sub>FeLi<sub>2</sub> (**3c**) wurden nach der AAV 1 mit 0.92 g (5 mmol)  $\beta$ -Bromstyrol (**4**) in 50 ml THF umgesetzt und die Produkte aufgearbeitet. Nach blitzchromatographischer Reinigung (SiO<sub>2</sub>, 4 × 15 cm; Petrolether/Ethylacetat 1:1) wurden 0.75 g (70%) farbloses Öl erhalten; die <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopischen Daten stimmten mit denen von Lit.<sup>[24]</sup> überein. Noch nicht publizierte spektroskopische Daten: <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.11 (CH<sub>3</sub>), 22.72 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 29.30, 29.35, 29.43, 29.55, 31.94 und 33.09 (6 × CH<sub>2</sub>), 125.88 (2 × CH arom.), 126.68 (CH olef.), 128.39 (2 × CH arom.), 129.72 und 131.07 (CH arom. und CH olef.), 137.91 (C arom.).

C<sub>16</sub>H<sub>24</sub> (216.4) Ber. C 88.82 H 11.18

Gef. C 88.97 H 11.34

3.2.3. 1-{4-[(*Z*)-Hex-1-enyl]phenyl}ethanon (**6a**): 0.5 mmol des nach 1.2.2. dargestellten *n*Bu<sub>4</sub>Fe wurden nach der AAV 1 mit 113 mg (0.5 mmol) **6** in 25 ml THF umgesetzt und die Produkte aufgearbeitet. Nach viermaliger Blitzchromatographie (SiO<sub>2</sub>, 3 × 20 cm, Petrolether/Ethylacetat/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:2:1) wurden 58 mg (57%) des unbekannten Ketons **6a** als farbloses viskoses Öl erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.90 (t, <sup>3</sup>*J* = 7.2 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.40 (m, 4H, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.34 (ddt, <sup>3</sup>*J* = 7.4, <sup>4</sup>*J* = 1.5 Hz, 2H, HC=CHCH<sub>2</sub>), 2.59 (s, 3H, H<sub>3</sub>CCO), 5.78 (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>cis</sub> = 11.7, <sup>3</sup>*J* = 7.4 Hz, 1H, HC=CH—CH<sub>2</sub>), 6.43 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>cis</sub> = 11.7 Hz, 1H, HC=CHCH<sub>2</sub>), 7.35 (m, „d“, <sup>3</sup>*J* = 8.4 Hz, 2-, 6-H arom.), 7.92 (m, „dt“, <sup>3</sup>*J* = 8.4, <sup>4</sup>*J* = 1.8 Hz, 2H, 3-, 5-H arom.). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.84 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22.30 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26.47 (H<sub>3</sub>C—CO), 28.43 (CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 31.87 (HC=CH—CH<sub>2</sub>), 127.80 (CH olef.), 128.19 (2 × CH arom.), 128.74 (2 × CH arom.), 134.97 (C-4 arom.), 135.57 (CH olef.), 142.65 (C-1 arom.), 197.56 (CO). — GC-MS (70 eV): *m/z* (%) = 202 (36) [M<sup>+</sup>], 187 (40), 146 (13), 131 (32), 117 (13), 115 (15), 91 (4), 77 (3), 43 (100). M<sup>+</sup>-Peak hochaufgelöst (70 eV): C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>O Ber. 202.1358, Gef. 202.1355.

3.2.4. 1-{4-[(*Z*)-Dec-1-enyl]phenyl}ethanon (**6b**): 0.5 mmol *n*Oct<sub>3</sub>FeLi wurden nach der AAV 1 mit 113 mg (0.5 mmol) **6** in 25 ml THF umgesetzt und die Produkte aufgearbeitet. Nach blitzchromatographischer Reinigung (SiO<sub>2</sub>, 3 × 18 cm; CHCl<sub>3</sub>) wurden 84 mg (65%) des in Lit.<sup>[25]</sup> erwähnten, aber nicht beschriebenen Ketons **6b** als farbloses viskoses Öl erhalten. — <sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 0.87 (t, <sup>3</sup>*J* = 6.7 Hz, 3H, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.2–1.4 (m, 10H, [CH<sub>2</sub>]<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>), 1.50 (quint., <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz, 2H, HC=CHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.33 (ddt, <sup>3</sup>*J* = 7.3, <sup>3</sup>*J* = 7.3, <sup>4</sup>*J* = 1.6 Hz, 2H, HC=CHCH<sub>2</sub>), 2.60 (s, 3H, H<sub>3</sub>CCO), 5.79 (dt, <sup>3</sup>*J*<sub>cis</sub> = 11.8, <sup>3</sup>*J* = 7.3 Hz, 1H, HC=CH—CH<sub>2</sub>), 6.43 (d, <sup>3</sup>*J*<sub>cis</sub> = 11.8 Hz, 1H, HC=CHCH<sub>2</sub>), 7.35 (m, „d“, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 2-, 6-H arom.), 7.92 (m, „dt“, <sup>3</sup>*J* = 8.3 Hz, 2H, 3-, 5-H arom.). — <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 13.95 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 22.52 (CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 26.31 (H<sub>3</sub>C—CO), 28.67, 29.12, 29.18, 29.29 und 29.68 (5 × CH<sub>2</sub>), 31.72 (HC=CH—CH<sub>2</sub>), 127.76 (CH olef.), 128.11 (2 × CH arom.), 128.66 (2 × CH arom.), 134.94 (C-4 arom.), 135.48

(CH olef.), 142.56 (C-1 arom.), 197.25 (CO). — MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 258 (27) [ $M^+$ ], 243 (38), 176 (18), 146 (61), 131 (100), 117 (35), 115 (45), 105 (15), 103 (15), 91 (22), 77 (18), 69 (22), 57 (27).  $M^+$ -Peak hochaufgelöst:  $C_{18}H_{26}O$  Ber. 258.1983, Gef. 258.1982.

3.2.5. 2-{4-[(*E*)-Hex-1-enyl]phenyl}hexan-2-ol (**E-6e**): 0.5 mmol  $nBu_4FeLi_2$  wurden nach der AAV 1 mit 113 mg (0.5 mmol) **6** in 25 ml THF umgesetzt und die Produkte aufgearbeitet. Nach blitzchromatographischer Reinigung ( $SiO_2$ , 3 × 18 cm;  $CH_2Cl_2$ ) wurden 57 mg (44%) des unbekannten Alkohols **E-6e** als farbloses hochviskoses Öl erhalten. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.84 (t,  $^3J$  = 7.1 Hz, 3H,  $HOC[CH_2]_3CH_3$ ), 0.92 (t,  $^3J$  = 7.1 Hz, 3H,  $HC=CH[CH_2]_3CH_3$ ), 1.05–1.5 (2 × m, 8H, 2 ×  $[CH_2]_2CH_3$ ), 1.53 (s, 3H,  $HOC-CH_3$ ), 1.73 (s, 1H, OH), 1.78 (m, 2H,  $HOC-CH_2$ ), 2.21 (dt,  $^3J$  = 6.8,  $^3J$  = 6.8 Hz, 2H,  $HC=CHCH_2$ ), 6.21 (dt,  $^3J_{trans}$  = 15.8,  $^3J$  = 6.8 Hz, 1H,  $HC=CH-CH_2$ ), 6.37 (d,  $^3J_{trans}$  = 15.8 Hz, 1H,  $HC=CHCH_2$ ), 7.32 (m, 4H, H arom.). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 13.92 und 13.97 (2 ×  $CH_2CH_3$ ), 22.23, 23.01 und 26.15 (3 ×  $CH_2$ ), 30.09 ( $HOC-CH_3$ ), 31.54 und 32.70 (2 ×  $CH_2$ ), 43.87 ( $HOC-CH_2$ ), 74.61 (COH), 124.64 und 124.94 (4 × C arom.), 129.30 (CH olef.), 130.80 (CH olef.), 136.18 (C-1 arom.), 146.60 (C-4 arom.). — GC-MS (70 eV): Übereinstimmend mit dem von **Z-6e**.  $M^+$ -Peak hochaufgelöst (70 eV): Ber. 260.2140, Gef. 260.2136.

$C_{18}H_{28}O$  (260.4) Ber. C 83.02 H 10.84  
Gef. C 83.17 H 11.07

3.2.6. 2-{4-[(*Z*)-Hex-1-enyl]phenyl}hexan-2-ol (**Z-6e**): 0.5 mmol  $nBu_3FeLi$  wurden nach der AAV 1 mit 113 mg (0.5 mmol) **6** in 25 ml THF umgesetzt und die Produkte aufgearbeitet. Nach blitzchromatographischer Reinigung ( $SiO_2$ , 3 × 18 cm,  $CH_2Cl_2$ ) wurden 52 mg (40%) des unbekannten Alkohols **Z-6e** als farbloses hochviskoses Öl erhalten. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.85 (t,  $^3J$  = 7.3 Hz, 3H,  $HOC[CH_2]_3CH_3$ ), 0.90 (t,  $^3J$  = 7.3 Hz, 3H,  $HC=CH[CH_2]_3CH_3$ ), 1.05–1.35 (m, 4H,  $HOCCH_2[CH_2]_2$ ), 1.40 (m, 4H,  $HC=CHCH_2[CH_2]_2$ ), 1.55 (s, 3H,  $HOCCH_3$ ), 1.76 (s, 1H, OH), 1.80 (m, 2H,  $HOCCH_2$ ), 2.35 (ddt,  $^3J$  = 7.2,  $^3J$  = 7.2,  $^3J$  = 1.5 Hz, 2H,  $HC=CHCH_2$ ), 5.65 (dt,  $^3J_{cis}$  = 11.8,  $^3J$  = 7.2 Hz, 1H,  $HC=CH-CH_2$ ), 6.38 (d,  $^3J_{cis}$  = 11.8 Hz, 1H,  $HC=CHCH_2$ ), 7.26 (m, „d“,  $^3J$  = 8.3 Hz, H arom.), 7.38 (m, „d“,  $^3J$  = 8.3 Hz, 2H, H arom.). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 13.9 (2 ×  $CH_2CH_3$ ), 22.41, 23.01, 26.16 und 28.41 (4 ×  $CH_2$ ), 30.03 ( $HOC-CH_3$ ), 32.16 ( $HC=CH-CH_2$ ), 43.89 ( $HOC-CH_2$ ), 74.61 (COH), 124.57 (C-2, C-6 arom.), 128.30 (CH olef.), 128.49 (C-3, C-5 arom.), 133.00 (CH olef.), 136.01 (C-1 arom.), 146.23 (C-4 arom.). — GC-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 260 (5) [ $M^+$ ], 245 (3), 242 (4), 203 (100), 200 (7), 157 (3), 143 (3), 129 (4), 117 (5), 91 (3), 43 (39).

$C_{18}H_{28}O$  (260.4) Ber. C 83.02 H 10.84  
Gef. C 82.76 H 10.81

#### 4. Darstellung von Vergleichsverbindungen für die GC-Analysen

4.1. Allgemeine Arbeitsvorschrift (AAV 2): Zu einer Lösung von 1 Moläquivalent Organolithium- bzw. Grignardverbindung in 20 ml THF gab man bei  $-70^\circ C$  die äquimolare Menge Carbonylverbindung, rührte 2 h bei  $-70^\circ C$  und erwärmte innerhalb 1 h auf Raumtemp. Anschließend wurde bei  $0^\circ C$  mit 2 ml  $H_2O$  abgefangen, ggf. zur Verbesserung der Phasentrennung mit verd. HCl angesäuert und mit 100 ml Ether verdünnt. Die organische Phase wurde abgetrennt, zweimal mit 20 ml  $H_2O$  und einmal mit 20 ml konz. wässriger NaCl-Lösung gewaschen, mit  $Na_2SO_4$  getrocknet und i. Vak. vom Lösungsmittel befreit; das Rohprodukt wurde durch Blitzchromatographie gereinigt.

#### 4.2. In der Literatur nicht beschriebene Vergleichssubstanzen

4.2.1. 2,4-Dimethyldodecan-4-ol (**5c**): 15.0 mmol *n*-Octylmagnesiumbromid wurden nach der AAV 2 mit 1.00 g (10.0 mmol) **5** in

Ether umgesetzt und die Produkte aufgearbeitet. Nach blitzchromatographischer Reinigung ( $SiO_2$ , 5 × 15 cm; Petroether/Ethylacetat 2:1) wurden 1.47 g (69%) farbloses Öl erhalten. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.88 (t,  $^3J$  = 6.5 Hz, 3H,  $[CH_2]_7CH_3$ ), 0.95 und 0.96 [2 × d,  $^3J$  = 6.6 Hz, 6H,  $HC(CH_3)_2$ , diastereotop], 1.17 (s, 3H,  $HOCCH_3$ ), 1.15–1.5 (m, 17H, OH und 8 ×  $CH_2$ ), 1.37 (d,  $^3J$  = 6.0 Hz, 2H,  $CHCH_3$ ), 1.78 [t sept, „sept“,  $^3J$  = 6.4 Hz, 1H,  $HC(CH_3)_2$ ]. —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 14.05 ( $[CH_2]_7CH_3$ ), 22.62 und 23.98 (2 ×  $CH_2$ ), 24.09 [ $HC(CH_3)_2$ ], 24.71 und 24.85 [ $HC(CH_3)_2$ ], 27.26 ( $HOC-CH_3$ ), 29.27, 29.59, 30.23 und 31.85 (4 ×  $CH_2$ ), 42.83 ( $HOC-CH_2[CH_2]_6$ ), 50.37 [ $HOC-CH_2CH(CH_3)_2$ ], 73.31 (HOC). — GC-MS:  $m/z$  (%) = 199 (8) [ $M^+ - CH_3$ ], 157 (54), 101 (100), 83 (27), 57 (27), 43 (28).

$C_{14}H_{30}O$  (214.4) Ber. C 78.43 H 14.11  
Gef. C 77.46 H 14.72

4.2.2. 2-{4-[(*Z*)-2-Bromethenyl]phenyl}hexan-2-ol (**6c**): 0.75 mmol *n*-Butylmagnesiumbromid wurden nach der AAV 2 mit 113 mg (0.5 mmol) **6** umgesetzt. Nach zweimaliger Blitzchromatographie ( $SiO_2$ , 3 × 20 cm;  $CHCl_3$ ) wurden 58 mg (57%) farbloses viskoses Öl erhalten. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.84 (t,  $^3J$  = 7.1 Hz, 3H,  $CH_2CH_3$ ), 1.05–1.35 (m, 4H,  $CH_2CH_2CH_3$ ), 1.54 (s, 3H,  $HOCCH_3$ ), 1.75–1.85 (m, 3H,  $HOCCH_2$ ), 6.39 (d,  $^3J_{cis}$  = 8.2 Hz, 1H,  $HC=CHBr$ ), 7.04 (d,  $^3J_{cis}$  = 8.2 Hz, 1H,  $HC=CHBr$ ), 7.42 (m, „d“,  $^3J$  = 8.4 Hz, 2H, 3-, 5-H arom.), 7.67 (m, „d“,  $^3J$  = 8.4 Hz, 2-, 6-H arom.). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 13.96 ( $CH_2CH_3$ ), 22.96 und 26.05 ( $CH_2CH_2CH_3$ ), 30.01 ( $HOC-CH_3$ ), 43.78 ( $HOC-CH_2$ ), 74.65 (COH), 105.83 ( $HC=CHBr$ ), 124.68 (C-2, C-6 arom.), 128.76 (C-3, C-5 arom.), 131.90 ( $HC=CHBr$ ), 133.01 (C-1 arom.), 148.30 (C-4 arom.). — GC-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 282 (0.65) [ $M^+$ ; Isotopenpeak bei 284], 227 (18), 225 (21), 103 (2), 102 (2), 77 (3), 57 (4), 43 (100).

$C_{14}H_{19}BrO$  (283.2) Ber. C 59.37 H 6.76  
Gef. C 59.17 H 6.95

4.2.3. 2-{4-[(*Z*)-2-Bromethenyl]phenyl}decan-2-ol (**6d**): 0.75 mmol *n*-Octylmagnesiumbromid wurden nach der AAV 2 mit 113 mg (0.5 mmol) **6** umgesetzt und die Produkte aufgearbeitet. Nach dreimaliger Blitzchromatographie ( $SiO_2$ , 3 × 22 cm; Ether) wurden 80 mg (47%) des unbekannten Alkohols **6d** als farbloses viskoses Öl erhalten. —  $^1H$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 0.85 (t,  $^3J$  = 6.7 Hz, 3H,  $CH_2CH_3$ ), 1.05–1.35 (m, 12H,  $[CH_2]_6CH_3$ ), 1.54 (s, 3H,  $HOCCH_3$ ), 1.7–1.9 (m, 3H,  $HOCCH_2$ ), 6.39 (d,  $^3J_{cis}$  = 8.1 Hz, 1H,  $HC=CHBr$ ), 7.04 (d,  $^3J_{cis}$  = 8.1 Hz, 1H,  $HC=CHBr$ ), 7.34 (m, „d“,  $^3J$  = 8.4 Hz, 2H, 3-, 5-H arom.), 7.67 (m, „d“,  $^3J$  = 8.4 Hz, 2-, 6-H arom.). —  $^{13}C$ -NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 14.07 ( $CH_2CH_3$ ), 22.62 ( $CH_2CH_3$ ), 23.91, 29.22, 29.45 und 29.94 (4 ×  $CH_2$ ), 30.05 ( $HOC-CH_3$ ), 31.82 ( $CH_2$ ), 44.09 ( $HOC-CH_2$ ), 74.70 (COH), 105.84 ( $HC=CHBr$ ), 124.72 (C-2, C-6 arom.), 128.79 (C-3, C-5 arom.), 131.96 ( $HC=CHBr$ ), 133.06 (C-1 arom.), 148.38 (C-4 arom.). — GC-MS (70 eV):  $m/z$  (%) = 338 (5) [ $M^+$ , Isotopenpeak bei 340], 320 (26), 281 (10), 227 (98), 225 (100), 222 (76), 207 (43), 156 (6), 115 (4), 73 (4), 43 (38).

$C_{18}H_{27}BrO$  (339.3) Ber. C 63.72 H 8.02  
Gef. C 63.70 H 8.15

4.3. In der Literatur beschriebene, nicht triviale Vergleichssubstanzen: Die Verbindungen **5a**<sup>[26]</sup> und **5b**<sup>[27]</sup> (siehe Schema 4) wurden nach 4.1. aus **5** synthetisiert.

#### CAS-Registry-Nummern

**1a**: 137364-96-6 / **1b**: 108890-32-0 / **1c**: 26220-97-3 / **1d**: 42582-70-7 / **2a**: 137364-97-7 / **2b**: 137365-06-1 / **3a**: 137365-98-8 / **3b**: 137365-07-2 / **3c**: 137365-08-3 / **4b**: 6111-82-6 / **4c**: 62839-71-8 / **5c**: 137365-03-8 / **6**: 137364-99-9 / **6a**: 137365-00-5 / **6b**: 118334-49-9 / **6c**: 137365-04-9 / **6d**: 137365-05-0 / (**E**)-**6e**: 137365-01-6 / (**Z**)-**6e**: 137365-02-7

- [1] Als I. und II. Mitteilungen gelten: <sup>[1a]</sup> T. Kauffmann, B. Laarmann, D. Menges, K.-U. Voß, D. Wingbermühle, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 507–510. — <sup>[1b]</sup> T. Kauffmann, G. Hopp, B. Laarmann, D. Stegemann, D. Wingbermühle, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 511–514.
- [2] R. Collman, *Acc. Chem. Res.* **1975**, 8, 342–347.
- [3] *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, 8. Aufl., 1. Ergänzungswerk, Bd. 36, Teil B 1, Springer, Berlin, **1976**, S. 2.
- [4] V. F. Martynova, *J. Gen. Chem. USSR* **1962**, 32, 2660–2662.
- [5] A. N. Nesmeyanov, A. E. Borisov, A. N. Abramova, *J. Gen. Chem. USSR* **1963**, 33, 3041–3042.
- [6] P. Hardt, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen, **1964**; G. Wilke, B. Bogdanović, P. Hardt, P. Heimbach, W. Keim, M. Kröner, W. Oberkirch, K. Tanaka, E. Steinrücke, D. Walter, H. Zimmermann, *Angew. Chem.* **1966**, 78, 157–172; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1966**, 5, 151.
- [7] <sup>[7a]</sup> H. J. Spiegl, G. Groh, H. J. Berthold, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 398, 225–230. — <sup>[7b]</sup> H. J. Berthold, H. J. Spiegl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 391, 193–202.
- [8] E. J. Corey, G. H. Posner, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 315–318.
- [9] Dissertationen, Universität Münster: <sup>[9a]</sup> J. Sander, **1986**. — <sup>[9b]</sup> H. Kieper, **1990**. — <sup>[9c]</sup> J. Jordan, **1990**. — <sup>[9d]</sup> C. Neiteler, **1991**. — <sup>[9e]</sup> D. Menges, **1991**. — <sup>[9f]</sup> D. Stach, **1991**. — <sup>[9g]</sup> K.-U. Voß, voraussichtlich **1992**. — <sup>[9h]</sup> G. Neiteler, voraussichtlich **1992**. — <sup>[9i]</sup> D. Schlosser, **1991**.
- [10] Diplomarbeiten, Universität Münster: — <sup>[10a]</sup> U. Lügger, **1984**. — <sup>[10b]</sup> H. Wilde, **1989**. — <sup>[10c]</sup> K.-U. Voß, **1990**. — <sup>[10d]</sup> H. Nienaber, **1990**.
- [11] Als günstigste Darstellungsmethode für FeCl<sub>2</sub> erwies sich das Verfahren von M. Aresta, C. F. Nobile, D. Petruzzelli, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 1817–1818.
- [12] Die zur Transmetallierung eingesetzten Reagenzien MeLi (in Ether) sowie *n*BuLi und *n*OctLi (in *n*-Hexan) wurden i. Vak. von den Lösungsmitteln befreit und in THF aufgenommen.
- [13] H. Gilman, F. Schulze, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, 47, 2002–2005.
- [14] T. A. Bazhenova, R. M. Lobkovskaya, R. P. Shibaeva, A. K. Shilova, M. Gruselle, G. Leny, E. Deschamps, *J. Organomet. Chem.* **1983**, 244, 375–382.
- [15] C. F. Nutaitis, G. W. Gribble, *Tetrahedron Lett.* **1983**, 24, 4287–4290.
- [16] G. H. Posner, G. Whitten, P. McFarland, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 5106–5108.
- [17] G. Cahiez, J. F. Normant, *Tetrahedron Lett.* **1977**, 3383–3384.
- [18] M. T. Reetz, *Organotitanium Reagents in Organic Synthesis*, Springer, Berlin, **1986**.
- [19] T. Kauffmann in *Organometallics in Organic Synthesis 2* (Hrsg.: H. Werner, G. Erker), Springer, Berlin, **1989**, S. 161–183.
- [20] T. Kauffmann, A. Hülsdünker, D. Menges, H. Nienaber, L. Rethmeier, S. Robbe, D. Scherler, J. Schrickel, D. Wingbermühle, *Tetrahedron Lett.* **1990**, 31, 1553–1556.
- [21] W. T. Ford, R. J. Hauri, D. J. Hart, *J. Org. Chem.* **1973**, 38, 3916–3918.
- [22] R. Kaiser, *Chromatographie in der Gasphase*, 2. Aufl., 4. Teil, Bibliographisches Institut Mannheim, **1969**, S. 211; G. Schomburg, *Gaschromatographie*, Taschentext 48, Verlag Chemie, Weinheim, **1977**.
- [23] S. Murahashi, M. Yamamura, K. Yanagisawa, N. Mita, K. Kondo, *J. Org. Chem.* **1979**, 44, 2408–2417.
- [24] I. Fleming, T. W. Newton, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1* **1984**, 119–123.
- [25] T. Hiyama, Y. Hatanaka, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 268–270.
- [26] J. H. Simons, G. H. Fleming, F. C. Whitmore, W. E. Bissinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, 60, 2267–2268.
- [27] S. Uruma, *Kisarazu Kogyo Koto Semmon Gakko Kiyo* **1984**, 17, 57–62; *Chem. Abstr.* **1984**, 101, 110328z.
- [28] J. Wolinsky, K. L. Erickson, *J. Org. Chem.* **1965**, 30, 2208–2217; R. H. Smithers, *ibid.* **1978**, 43, 2833–2838.

[274/91]