

umbelliferon-8-carbonsäure, Fp = 254–257 °C (aus Äthanol/Dimethylformamid), erhalten.

Eingegangen am 4. Oktober 1965 [Z 101]

- [1] Erste Mitteilung über Versuche in der Cumarin-Reihe.
 [2] F. Asinger, W. Schäfer, K. Halcour, A. Saus u. H. Triem, Angew. Chem. 75, 1050 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 19 (1964).
 [3] Synthese: Org. Syntheses, Collect. Vol. III, S. 283.
 [4] Synthese: W. Baker, J. chem. Soc. (London) 1935, 628.
 [5] R. C. Mansfield, 146th Meeting, Amer. chem. Soc. 1964, Abstracts of Papers 26C, 49.

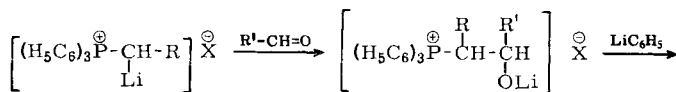
Trans-selektive Olefinsynthesen ^[*]

Von Dr. M. Schlosser und cand. chem. K. F. Christmann

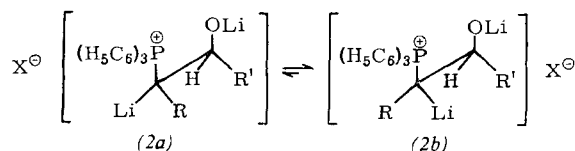
Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Mit Hilfe der Wittig-Reaktion gelang es bisher nur gelegentlich, trans-^[1] oder cis-Olefine^[2] als überwiegende Komponente im Gemisch darzustellen. Trans-selektive Olefinierungen durfte man erwarten, sobald sich die Einstellung des Gleichgewichts zwischen erythro- und threo-Betain (1)^[1c] beschleunigen ließ.

Wir fanden nun, daß die diastereomeren Betain-Ylide (2)^[3] außerordentlich rasch ineinander übergehen^[4]. Sie entstehen, wenn Phenyllithium oder n-Butyllithium in Äther/Tetrahydrofuran (1:1) bei –30 °C auf die Betain-LiX-Addukte (1) einwirkt, und liefern mit Protonendonatoren (z. B. HCl, HOC(CH₃)₃) die Betain-LiX-Addukte (1) zurück.



(1), erythro + threo



(2a)

(2b)

Das Gleichgewicht der diastereomeren Betain-Ylide liegt weit auf der Seite der Form (2b), so daß die Protonierung hauptsächlich zum threo-Betain [threo-(1)] führt. Die anschließende Behandlung mit Kalium-t-butanolat setzt dann fast reines trans-Olefin frei.

Olefin	R	R'	Ausb. [%]	trans: cis
2-Octen	CH ₃	n-C ₅ H ₁₁	70 [b]	99:1
2-Octen	n-C ₅ H ₁₁	CH ₃	60 [b]	96:4
4-Octen	n-C ₃ H ₇	n-C ₃ H ₇	72 [b]	96:4
1-Phenyl-n-1-propen	CH ₃	C ₆ H ₅	69 [a]	99:1
1-Phenyl-n-1-buten	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	72 [a]	97:3
1-Phenyl-n-1-hexen	n-C ₄ H ₉	C ₆ H ₅	75 [a]	96:4
1-Phenyl-1,3-pentadien	CH ₃	trans-C ₆ H ₅ -CH=CH	63 [b]	97:3
2-Phenyl-n-2-buten	CH ₃	[c]	55 [a]	89:11

[a] Gaschromatographisch bestimmt.

[b] Präparativ isoliert.

[c] Mit Acetophenon als Carbonyl-Komponente, d. h. R' = C₆H₅ und außerdem CH₃ statt H.

Arbeitsvorschrift:

30 mMol Phosphoniumsalz werden in 50 ml Tetrahydrofuran und 30 ml Äther suspendiert und mit 30 mMol ätherischer Phenyllithium-Lösung gerührt, bis der Gilman-Test negativ ist (etwa 10 min). Zu der auf –70 °C gekühlten Lösung läßt man 30 mMol Aldehyd (in 20 ml Äther gelöst) fließen. Bei heftigem Rühren entfärbt sich die Mischung dann bei –70

bis –40 °C binnen fünf Minuten. Man fügt erneut 30 mMol Phenyllithium-Lösung hinzu und wartet bis bei –30 °C der Gilman-Test wieder negativ ist. Dann versetzt man mit 33 mMol ätherischem Chlorwasserstoff und mit 45 mMol Kalium-tert-butanolat (als 1:1-Komplex mit tert-Butanol). Nach 2 Std. Rühren bei Raumtemperatur wird zentrifugiert, der klare Überstand abgossen, mit Wasser neutral gewaschen und getrocknet. Nach dem Abdampfen der Lösungsmittel fraktioniert man das Olefin, gegebenenfalls im Vakuum.

Zum Vergleich wurden die aufgeführten Olefine in Parallelansätzen durch konventionelle Wittig-Reaktion hergestellt. Das trans:cis-Verhältnis (gaschromatographisch ermittelt) schwankte dann zwischen 75:25 (Phenylhexen) und 20:80 (2-Octen).

Eingegangen am 14. Oktober 1965 [Z 91]

[*] Dem Landesgewerbeamt Baden-Württemberg danken wir für finanzielle Unterstützung, Herrn W. Haseloff für gaschromatographische Analysen.

[1] a) H. O. House u. G. R. Rasmusson, J. org. Chemistry 24, 4278 (1961). – b) H. J. Bestmann u. O. Kratzer, Chem. Ber. 95, 1894 (1962). – c) M. Schlosser u. K. F. Christmann, Angew. Chem. 77, 682 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 689 (1965).

[2] H. Pommer, Angew. Chem. 72, 811 (1960), speziell S. 817; L. D. Bergelson, V. A. Vayer, L. I. Barsukov u. M. M. Shemyakin, Tetrahedron Letters 1964, 2669; H. Machleidt u. R. Wessendorf, Liebigs Ann. Chem. 674, 1 (1964); P. A. Chopard, R. F. Hudson u. R. J. G. Searle, Tetrahedron Letters 1965, 2357.

[3] Es ist nicht sicher, ob die Betain-Ylide tatsächlich die gezeichnete Konformation bevorzugen. Diese Schreibweise wurde wegen ihrer Anschaulichkeit gewählt.

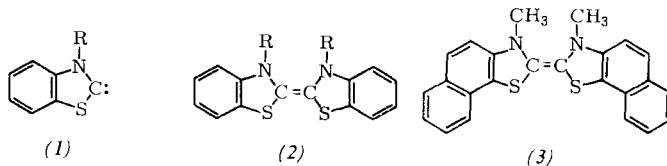
[4] Vgl. die rasche Racemisierung optisch aktiver Lithiumorganyle: R. L. Letsinger, J. Amer. chem. Soc. 72, 4842 (1950).

Halogenwasserstoff-Abspaltung aus Benzo- und Naphthothiazoliumhalogeniden ^[1]

Von Prof. Dr. H.-W. Wanzlick, Dr. H.-J. Kleiner, Dipl.-Ing. I. Lasch und Dipl.-Chem. H. U. Földner

Organisch-Chemisches Institut der Technischen Universität Berlin

Die Abspaltung von Halogenwasserstoff aus Benzothiazoliumhalogeniden, die mit Triäthylamin in der Hitze^[2], mit Triäthylamin (oder anderen tertiären Aminen) in polaren Lösungsmitteln bei gewöhnlicher Temperatur^[3,4], mit Natriumhydrid in Dioxan^[4] und mit Triäthylamin in siedendem Aceton^[5] gelingt, führt über die kurzlebigen nucleophilen Carbene (1)^[6] zu den Dimeren (2), deren Konfiguration allerdings noch nicht gesichert ist. Die Carbenhäften (1) sind entgegen unserer früheren Annahme^[3] – nicht in Substanz isolierbar.



N-Methyl-naphtho[2,1-d]thiazoliumjodid (aus Naphtho[2,1-d]thiazol und Methyljodid in Dimethylformamid, 92 %, Fp = 203–204 °C) gibt mit Triäthylamin in Dimethylformamid (zweckmäßig unter N₂) bereits bei 0 °C innerhalb weniger Sekunden das leuchtend rote Dimere (3) (87 %, Zers. ab ca. 195 °C; Konfiguration noch unbekannt).

Die Verbindung (3) reagiert bei vielen Umsetzungen wie (2) und verwandte Systeme als „halbes Molekül“ (vgl. [1]), so erhält man beispielsweise mit Diazoverbindungen Azine.

Während bisher untersuchte Verbindungen vom Typ (2) massenspektroskopisch^[7] keine Dissoziation erkennen lassen, zeigt das Massenspektrum des Dimeren (3) außer der

Spitze des Moleküliions ($m/e = 398$) in vergleichbarer Intensität die Spitze der Molekülhälfte ($m/e = 199$)^[8].

Eingegangen am 19. Oktober 1965 [Z 90]

[1] IX. Mitteilung zur Chemie nucleophiler Carbene. — VIII. Mitteilung: H.-W. Wanzlick, B. Lachmann u. E. Schikora, Chem. Ber. 98, 3170 (1965).

[2] J.-J. Vorsanger, Bull. Soc. chim. France 1964, 119.

[3] H.-W. Wanzlick u. H.-J. Kleiner, Angew. Chem. 75, 1204 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 65 (1964).

[4] H. Quast u. S. Hünig, Angew. Chem. 76, 989 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 800 (1964); siehe auch H. Quast u. E. Frankenfeld, Angew. Chem. 77, 680 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 691 (1965).

[5] J. Metzger, H. Larivé, R. Dennilaule, R. Baralle u. C. Gaurat, Bull. Soc. chim. France 1964, 2857.

[6] H. Balli, Angew. Chem. 70, 442 (1958), dort Formel V; 76, 995 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 809 (1964).

[7] Wir danken Dr. H. Rehling (Farbwerke Hoechst) für die Messungen.

[8] Vgl. H. Prinzbach, H. Berger u. A. Lüttringhaus, Angew. Chem. 77, 453 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 435 (1965).

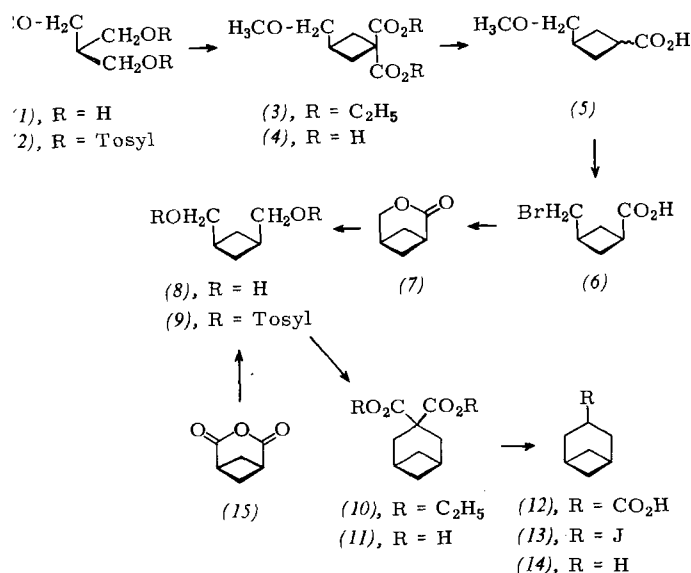
Synthese des Bicyclo[3.1.1]heptans

Von Prof. Dr. H. Musso und Dipl.-Chem. K. Naumann

Chemisches Institut der Universität Marburg und
Chemisches Institut der Ruhr-Universität Bochum^[1]

Versuche zur Synthese des Bicyclo[3.1.1]heptans (Norpins) (14) waren bisher erfolglos^[2]. Um die 1,4-Wechselwirkung in der Wannenform des Cyclohexans studieren zu können, haben wir diese Verbindung jetzt auf folgende Wege dargestellt:

Methoxymethyl-malonsäurediäthylester wird mit LiAlH_4 zum 2-Methoxymethyl-1,3-propandiol (1) ($K_p = 139^\circ\text{C}/12$ Torr, 59 %) reduziert, dessen Ditosylat (2) ($F_p = 166^\circ\text{C}$, 81 %) nach der Methode von Buchta^[3] mit Malonsäurediäthylester 3-Methoxymethylcyclobutan-1,1-dicarbonsäurediäthylester (3) ($K_p = 97\text{--}99^\circ\text{C}/0,7$ Torr, 63 %) ergibt. Die durch Verseifen erhaltene Säure (4) ($F_p = 123^\circ\text{C}$, 100 %) decarboxyliert beim Erhitzen auf 160°C , wobei ein Gemisch aus cis- und trans-3-Methoxymethylcyclobutan-1-carbonsäure (5) ($K_p = 140^\circ\text{C}/11$ Torr, 93 %) anfällt, in dem nach dem Gaschromatogramm der Methylester die cis-Säure mit 55 % überwiegt. Mit Bromwasserstoff erhält man aus (5) ein Gemisch von cis- und trans-3-Brommethylcyclobutan-1-carbonsäure (6) ($K_p = 100^\circ\text{C}/0,8$ Torr, 65 %)^[4]. Mit Silber-



oxid geht die cis-Säure (6) leicht in das bicyclische Lacton (7) ($F_p = 75^\circ\text{C}$) über, das sich mit 63 % Ausbeute isolieren läßt. Bei der Reduktion von (7) mit LiAlH_4 entsteht cis-1,3-Dihydroxymethylcyclobutan (8) ($K_p = 92^\circ\text{C}/1$ Torr, 79 %), das sich analog auch aus cis-Cyclobutan-1,3-dicarbonsäureanhydrid (15)^[5] darstellen läßt. Das Ditosylat (9)^[5a] ($F_p = 79^\circ\text{C}$, 71 %) von (8) wird wieder mit Malonester zum Norpinan-3,3-dicarbonsäurediäthylester (10) ($K_p = 98^\circ\text{C}/1$ Torr, 54 %) umgesetzt, und die entsprechende Säure (11) ($F_p = 172^\circ\text{C}$, 89 %) zur Norpinan-3-carbonsäure (12) ($F_p = 48^\circ\text{C}$, 99 %) decarboxyliert. (12) läßt sich mit Bleitetraacetat, Jod und Licht^[6] in 3-Jodnorpinan (13) ($K_p = 210^\circ\text{C}$, Rohausbeute 90 %) umwandeln, in dem das Jod reduktiv entfernt wird. Mit LiAlH_4 in siedendem Tetrahydrofuran ist die Enthalogenierung nicht vollständig, Lithium in tert.-Butanol oder Wasserstoff über Raney-Nickel in Gegenwart von Triäthylamin aber liefern ein jodfreies Produkt aus dem gaschromatographisch^[7] Bicyclo[3.1.1]heptan (Norpinan) (14) in Form von angenehm riechenden, farblosen Kristallen ($F_p = 54^\circ\text{C}$) abgetrennt wird. Die Retentionszeiten im Gaschromatogramm^[8] betragen: n-Pentan 3,5, Norbornan 5,3, (14) 5,7 min.

Alle neuen Verbindungen lieferten befriedigende Elementaranalysen sowie IR- und NMR-Spektren.

Eingegangen am 25. Oktober 1965 [Z 94]

[1] Derzeitige Anschrift: Marburg, Bahnhofstraße 7.

[2] S. Beckmann u. O. S. Ling, Chem. Ber. 94, 1899 (1961); 97, 2407 (1964).

[3] E. Buchta u. K. Geibel, Liebigs Ann. Chem. 648, 36 (1961); E. Buchta u. W. Theuer, Liebigs Ann. Chem. 666, 81 (1963); E. Buchta u. S. Billenstein, Naturwissenschaften 51, 383 (1964).

[4] Die Säure (6) wurde bereits von K. B. Wiberg, D. S. Connor u. G. M. Lampman, Tetrahedron Letters 1964, 531, erhalten aber nicht näher charakterisiert

[5] E. R. Buchmann u. D. H. Deutsch, Techn. Rep. Calif. Inst. Technol. 1951, 120.

[5a] Anmerkung bei der Korrektur: (8) und (9) sind inzwischen auch von N. L. Allinger u. L. A. Tushaus, J. org. Chemistry 30, 1945 (1965), über (15) dargestellt worden.

[6] D. H. R. Barton u. E. P. Serebryakov, Proc. chem. Soc. (London) 1962, 309.

[7] Präparativ: Wilkens Autoprep, Säule SE 30, 103°C , H_2 .

[8] Analytisch: Perkin-Elmer F 6, Säule 1 G 1, 90°C , N_2 .

Synthese von 1-Alkyl-2,6-dilithiumbenzol und von 2-Alkylisophthalsäuren

Von Dr. F. M. Stoyanovitsch und Prof. Dr. B. P. Fedorov

N.D.Zelinski-Institut für Organische Chemie der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau

Metalliert man tert.-Butylphenylsulfon (1) in Äther/Tetrahydrofuran (1:1) bei -60°C im Verlauf von 8 bis 10 Std. mit einem Überschuß an Alkylolithium oder bei -10°C im Verlauf von 3 Std. mit einem Mol Alkylolithium und carbonisiert anschließend, so entsteht mit 40 bis 45 % Ausbeute 2-(tert.-Butylsulfonyl)-benzoesäure (2). Die Struktur der Säure wurde durch Synthese aus 2-Mercaptobenzenoesäure (3) bewiesen.

