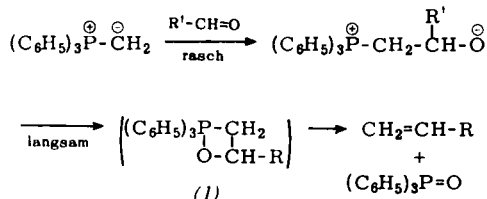


## Mechanismus und Stereochemie der Wittigschen Olefinsynthese

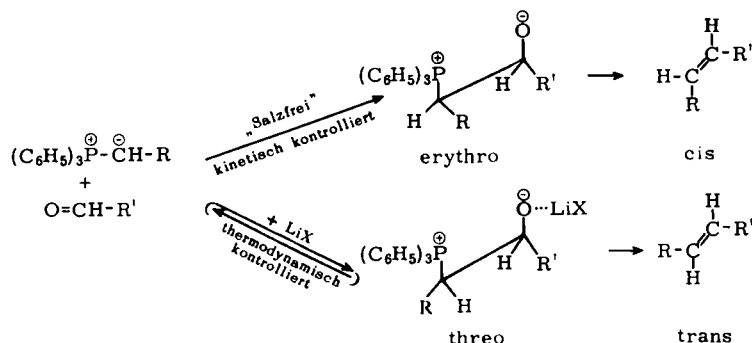
Von M. Schlosser<sup>[\*]</sup>

Die Carbonyl-olefinierung mit Triphenylphosphonium-alkylen wird hinsichtlich Geschwindigkeit und Ausbeute stark von den Reaktionsbedingungen beeinflusst. Kinetische Studien zeigten, daß der langsamste Schritt meist der Zerfall der zwitterionischen Addukte, der Betaine, über das nicht faßbare Oxaphosphetan (1) zu Olefin und Triphenylphosphin-oxid ist.



Dieser Zerfall wird besonders durch Lithiumsalze, die sich zu Betain-LiX-Addukten anlagern, stark gehemmt. Insgesamt beobachtet man folgende Abstufung der Reaktionsgeschwindigkeit: unpolares Lösungsmittel + Gegenwart von Lithiumsalzen < polares Lösungsmittel < unpolares Lösungsmittel, salzfrei.

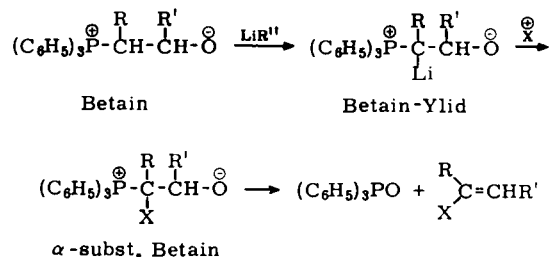
Fußend auf diesen mechanistischen Erkenntnissen konnten Verfahren entwickelt werden, die die Carbonyl-olefinierung mit Triphenylphosphonium-alkylen wahlweise zu *cis*- oder *trans*-Olefin lenken. Hierbei macht man sich zwei stereochemische Phänomene zunutze:



1. Unter kinetischer Kontrolle vereinigen sich (salzfreie) Phosphor-Ylide bevorzugt zum thermodynamisch instabilen *erythro*-Betain.

2. In Gegenwart von Lithiumsalzen liegt das Gleichgewicht zwischen den beiden diastereomeren Betainen ganz auf der Seite des *threo*-Betains.

Das Betain-Diastereomerengleichgewicht läßt sich zuverlässig und rasch über die Betain-Ylide einstellen. Diese neuartige Verbindungsklasse bietet noch weitere präparative Chancen: Durch Anlagerung eines Elektrophils  $X^+$  (X z. B. D,  $CH_3$ , F, Cl, Br) erhält man ein in  $\alpha$ -Stellung substituiertes Betain (*erythro*/*threo*-Gemisch oder reine *threo*-Form) und daraus die entsprechende ungesättigte Verbindung.



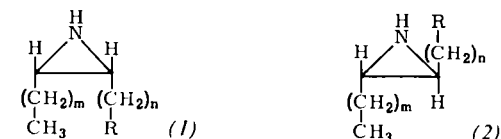
[GDCh-Ortsverband Gießen, am 9. Juli 1968]

[VB 158]

[\*] Dr. M. Schlosser  
Organisch-Chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

## RUNDSCHAU

Die Synthese langkettiger *cis*- und *trans*-Epimino-alkane (1a) bzw. (2a) und -1-alkanole (1b) bzw. (2b) beschreiben J. F. McGhie und B. T. Warren. Das Additionsprodukt von *cis*- und *trans*-Alkenen oder -Alkenolen mit Jodisocyanat reagiert mit Methanol unter Bildung von Jodcarbamaten, die mit Alkali die *cis*- und *trans*-Epimino-alkane und -1-alkanole geben



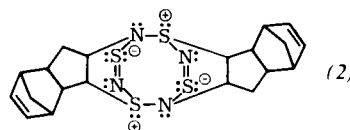
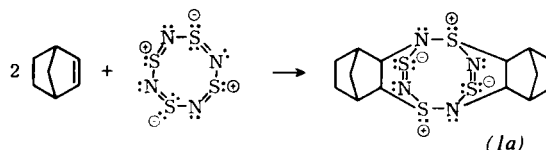
(a), R =  $CH_3$

(b), R =  $CH_2OH$

(Ausbeute 30–65%). Der Aziridinring von (2a) und (2b) ist in alkalischer Lösung gegen  $NaN_3$  oder  $LiAlH_4$  beständig. In saurer Lösung wird der Ring gespalten; z. B. entstehen mit Essigsäure aus (2a) und (2b) die *threo*- bzw. *erythro*-Aminodiole. Einwirkung von  $HN_3$  – einem neuen Reagens zur Spaltung des Aziridinringes – führt zu *threo*- bzw. *erythro*-Diamino-1-alkanolen. / Chem. and Ind. 1968, 253 / –Ma.

[Rd 58]

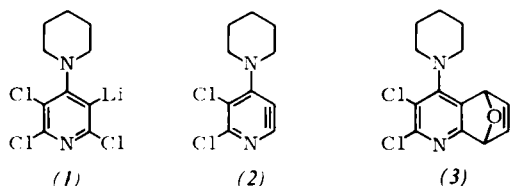
Tetraschwefel-tetranitrid reagiert als anorganisches Dien, wie M. Becke-Goehring und D. Schläfer fanden. Mit Norbornen erhielten sie das heptacyclische (1a) (Zersetzung bei 130 °C), mit Norbornadien das analoge Produkt (1b) (Zersetzung bei 170 °C). Cyclopentadien bildet das 1:4-Addukt (2) [Fp = 135–136 °C (Zers.)]. Die farblosen Verbindungen (1a), (1b)



und (2) sind nicht wasserempfindlich. Ihre Lösungen in  $CH_2Cl_2$  oder  $CHCl_3$  färben sich nach einigen Minuten spontan blutrot; nach längerem Stehen hellen sie sich wieder auf. Offenbar bilden sich Charge-Transfer-Komplexe. / Z. anorg. allg. Chem. 356, 234 (1968) / –Kr.

[Rd 867]

**Das Addukt eines 2,3-Didehydropyridins mit Furan** beschreiben *J. D. Cook* und *B. J. Wakefield*. Reaktion von *n*-Butyllithium mit 2,3,5,6-Tetrachlor-4-piperidino-pyridin in Äther bei  $-75^{\circ}\text{C}$  gibt 2,5,6-Trichlor-4-piperidino-3-pyridyl-lithium



(1). Beim Stehen der Lösung in Gegenwart von Furan bei Raumtemperatur resultiert in 45 % Ausbeute das Addukt (3) von Furan und 5,6-Dichlor-4-piperidino-2,3-didehydropyridin (2), das als Dienophil reagiert. / *Chem. Commun.* 1968, 297 / -Ma. [Rd 853]

**Formeln zur Berechnung der Detonationseigenschaften von Explosivstoffen**, die nur C, H, N und O enthalten, geben *M. J. Kamlet* und *S. J. Jacobs* an. Bei Anfangsdichten  $\rho_0$  über  $1\text{ g cm}^{-3}$  ist der Detonationsdruck  $P$  in kbar

$$P = K \rho_0^\varphi$$

und die Detonationsgeschwindigkeit  $D$  in  $\text{mm } \mu\text{sec}$

$$D = A \varphi^{1/2} (1 + B \rho_0)$$

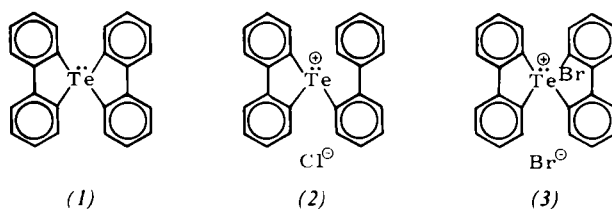
mit den Konstanten  $K = 15,58$ ;  $A = 1,01$ ;  $B = 1,30$  sowie

$$\varphi = N M^{1/2} Q^{1/2},$$

wobei  $N$  die Menge gasförmiger Produkte (in mol) pro Gramm Explosivstoff,  $M$  das durchschnittliche Molekulargewicht (in  $\text{g mol}^{-1}$ ) der Produktgase und  $Q$  die Wärmetönung der Reaktion (in  $\text{cal/g}$ ) bedeuten. Werte für  $N$ ,  $M$  und  $Q$  lassen sich aus einer Regel berechnen, nach der im wesentlichen  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$ , dagegen fast kein  $\text{CO}$  entstehen, wobei im Falle des Sauerstoffmangels zuerst H, dann C vollständig oxidiert werden. Als einzige Daten sind also Elementaranalyse, Bildungswärme und Dichte des Explosivstoffes notwendig. Die mit dieser einfachen Gleichung berechneten Detonationsdrücke weichen nicht mehr als 10 %, meistens wesentlich weniger, von Werten ab, die an einer Rechenmaschine mit dem „RUBY-Programm“ berechnet wurden, das mit einer sehr genauen Zustandsgleichung und exakten Gleichgewichts- und Wärmetönungsdaten arbeitet. / *J. chem. Physics* 48, 23 (1968) / -Hz. [Rd 863]

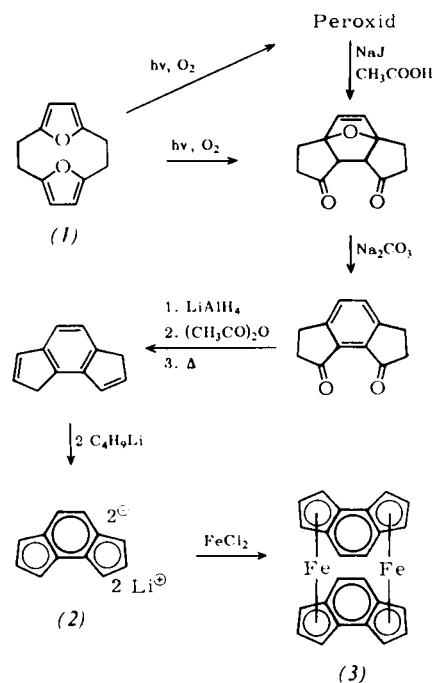
**Mischungen von Perjodsäure und Dimethylsulfoxid können explodieren**, wie *J. J. M. Rowe*, *K. B. Gibney*, *M. T. Yang* und *G. G. S. Dutton* beobachteten. Nach Zugabe von 70 ml DMSO zu 34 g Perjodsäure, die sich in einem mit Aluminiumfolie umwickelten Kolben befanden, wurde die Mischung kurz geschüttelt. Nach 5 bis 10 min trat eine Explosion auf. Mischungen in nicht umwickelten Kolben explodierten ebenfalls; ein Ansatz mit einem Zehntel der Reagentien in einem kleinen Erlenmeyerkolben blieb dagegen unverändert. / *J. Amer. chem. Soc.* 90, 1924 (1968) / -Kr. [Rd 872]

**Die Synthese von Bis(2,2'-biphenylylen)tellur (1)**, einem Tellurspiran, gelang *D. Hellwinkel* und *G. Fahrbach* auf mehreren Wegen, u. a. durch Umsetzung von  $\text{TeCl}_4$  mit 2,2'-Dilithiumbiphenyl (Ausbeute 44 %), durch Reaktion von 2,2'-Biphenylylentellurid in DMF mit Chloramin T über ein 2,2'-Biphenylylen-tellurid-tosylimin (44 %) sowie aus  $\text{Te}(\text{OCH}_3)_4$  (49 %) und  $\text{Te}(\text{OCH}_3)_6$  (48 %). (1) ist eine beständige Substanz, die je nach Aufheizgeschwindigkeit zwischen 205 und  $214^{\circ}\text{C}$  schmilzt und u. a. in THF, Benzol und Aceton gelbe, gegen trockene Luft beständige Lösungen gibt.



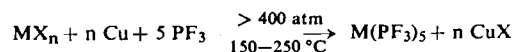
Mit äthanolischer  $\text{HCl}$  reagiert (1) zum Telluroniumsalz (2), während es mit Brom in  $\text{CCl}_4$  das Salz (3) liefert. Bis(4,4'-dimethyl-2,2'-biphenylylen)tellur zeigt im NMR-Spektrum bis  $-55^{\circ}\text{C}$  nur ein Methylprotonensignal, was mit der Annahme eines schnellen Wechsels zwischen einer trigonalbipyramidalen und einer tetragonal-pyramidalen Konfiguration in Einklang steht. / *Liebigs Ann. Chem.* 712, 1 (1968) / -Kr. [Rd 873]

**Die Synthese von Bis(as-indacenyleisen) (3)** gelang *Th. J. Katz*, *V. Balogh* und *J. Schulman* durch Umsetzung von  $\text{FeCl}_2$  mit Dilithium-as-indacenid (2), dessen Darstellung aus (1) die Formeln zeigen. (3) ist die erste Verbindung, in



der zwei Metallatome zwischen zwei ebenen aromatischen Ringsystemen eingeschlossen sind. Das rostrote (3), Raumgruppe  $P2_1/c$ , läßt sich bis  $350^{\circ}\text{C}$  erhitzen, ohne zu schmelzen (langsame Sublimation bei  $150^{\circ}\text{C}/10^{-6}$  Torr). / *J. Amer. chem. Soc.* 90, 734 (1968) / -Kr. [Rd 866]

**Pentakoordinierte Metall(0)-trifluorphosphin-Derivate** des Eisens, Rutheniums und Osmiums stellten *Th. Kruck* und *A. Prasch* nach folgender Gleichung dar:

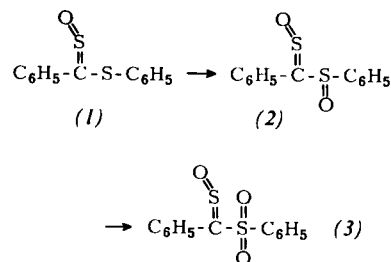


$\text{M} = \text{Fe}$ ,  $\text{X} = \text{J}$ ,  $n = 2$ , hellgelbe Kristalle,  $\text{Fp} = 45^{\circ}\text{C}$ , Zersetzung bei  $270^{\circ}\text{C}$ .  $\text{M} = \text{Ru}$ ,  $\text{X} = \text{Cl}$ ,  $n = 3$ , farblose Kristalle,  $\text{Fp} = 30^{\circ}\text{C}$ . Auch  $\text{Os}(\text{PF}_3)_5$ , das nur in Abwesenheit wasserstoffhaltiger Verunreinigungen entsteht, bildet farblose, flüchtige Kristalle. Die Verbindungen sind völlig unpolar und haben eine trigonal-bipyramidale Struktur. / *Z. anorg. allg. Chem.* 356, 118 (1968) / -Kr. [Rd 868]

Die Existenz des Perbromations wies *E. H. Appelman* auf mehreren Wegen nach: Durch  $\beta$ -Zerfall von  $^{83}\text{SeO}_4^{2-}$  entsteht  $^{83}\text{BrO}_4^-$ , das in Gegenwart von  $\text{ClO}_4^-$  und  $\text{BrO}_3^-$  mit Rb-Salzen ausgefällt wurde. Die elektrolytische Oxidation von  $^{82}\text{BrO}_3^-$  in einer geteilten Zelle unter Kühlung ergab ebenfalls  $\text{BrO}_4^-$ ; 2% der 36-Std.- $^{82}\text{Br}$ -Aktivität ließen sich gemeinsam mit  $\text{RbClO}_4$ , aber nicht mit  $\text{Ba}(\text{BrO}_3)_2$  ausfällen. Auch die chemische Oxidation von  $\text{NaBrO}_3$  mit  $\text{XeF}_2$  in wäßriger Lösung führte zu Perbromat. — Das Massenspektrum der Perbromsäure untersuchte *M. H. Studier*. Alkaliperbromatlösungen wurden mit verdünnter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  angesäuert, bei Zimmertemperatur eingedampft und in einem modifizierten Flugzeit-Massenspektrometer untersucht. Wie erwartet treten die Ionen  $\text{HBrO}_4^+$ ,  $\text{HBrO}_3^+$ ,  $\text{BrO}_3^+$ ,  $\text{HBrO}_2^+$  und  $\text{BrO}_2^+$  auf. / *J. Amer. chem. Soc.* 90, 1900, 1901 (1968) / -Kr. [Rd 870]

Ein Sulfinyl- und ein Sulfonylsulfin beschreiben *B. Zwanenburg*, *L. Thijs* und *J. Strating*. Durch Oxidation des Sulfins (1) mit 0,75 Äquivalenten Monoperoxyphthalsäure bei 0 °C

wurde *trans*-Benzolsulfinyl-phenylsulfin (2) ( $\text{Fp} = 131$  bis 136 °C, Ausbeute 51%) gewonnen. Weitere Oxidationen mit



einem Äquivalent Monoperoxyphthalsäure gab *trans*-Benzolsulfonyl-phenylsulfin (3) ( $\text{Fp} = 150$ –154 °C, Ausbeute 59%). Beide Verbindungen sind im Gegensatz zum Methansulfonylmethylsulfon stabil. / *Tetrahedron Letters* 1968, 2871 / -Kr. [Rd 874]

## LITERATUR

**1,4-Cycloaddition Reactions.** Von *I. Hamer*. Volume 8 der Reihe „Organic Chemistry“. Herausgeg. von *A. T. Blomquist*. Academic Press, New York-London 1967. 1. Aufl., XII, 500 S., zahlr. Abb. u. Tab., geb. \$ 22.00.

In 13 Kapiteln werden von 17 Autoren die 1,4-Cycloadditionsreaktionen behandelt, die zu heterocyclischen Fünf- und Sechsringen führen. Anwendbarkeit und Grenzen der Reaktionen, Substituentenabhängigkeit und mechanistische Aspekte werden ebenso diskutiert wie weiterführende und Nebenreaktionen. Zahlreichen Tabellen sind die Reaktionsbedingungen, die Ausbeuten und die physikalischen Eigenschaften der Cycloaddukte zu entnehmen. Zum Teil sind explizite Arbeitsvorschriften angegeben.

Den sehr vielen übersichtlichen und instruktiven Formelbildern und Reaktionsschemata wird großzügig Raum gewidmet. Jedes Kapitel ist in sich abgeschlossen. Die Literatur ist fast stets bis 1964, z.T. bis 1965 berücksichtigt und am Ende der Kapitel zusammengestellt. Insgesamt sind ca. 1150 Literaturzitate angegeben. Die deutsche Literatur ist mit rund 300 Zitaten erfreulich stark berücksichtigt. Das Ziel des Buches, einen instruktiven Überblick der thermischen und photochemischen 1,4-Cycloadditionen zur Bildung heterocyclischer Fünf- und Sechsringsysteme zu vermitteln, ist vollauf erreicht.

Der Herausgeber *I. Hamer* gibt in Kapitel 1 (11 S.) eine Einführung in das Buch. Aufbau und später nicht behandelte Systeme werden kurz beleuchtet. *S. D. Turk* und *R. L. Cobb* zeichnen für das Kapitel 2 (44 S.), in dem auf fünfgliedrige, cyclische Sulfone eingegangen wird. Außer für  $\text{SO}_2$  werden Beispiele für  $\text{SCl}_2$  und  $\text{SeO}_2$  als Dienophile angegeben.

Kapitel 3 (50 S.) von *L. D. Quin* bringt die Umsetzungen von Dihalogenphosphinen, Phosphortrialogeniden und Dihalogenphosphorsäureestern mit Dienen und  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen. Die ionische Formulierung der Addukte wird bevorzugt. Über die Synthese von Pyridinderivaten mit Dicyan und Nitrilen als Dienophile berichtet *G. J. Janz* in Kapitel 4 (30 S.); die Literatur reicht hier nur bis 1959. Die 1,4-Cycloadditionen mit Iminoverbindungen sind von *M. Lora-Tamayo* und *R. Madranero* in Kapitel 5 (15 S.) zusammengestellt.

Von *B. T. Gillis* stammt das Kapitel 6 (34 S.) über die Umsetzung von Azoverbindungen mit acyclischen, cyclischen und aromatischen Systemen, die zu Pyridazinen führt. Über 170 Synthesebeispiele mit Darstellungsbedingungen, Ausbeuten und Literaturhinweisen sind tabellarisch aufgeführt. In Kapitel 7 (25 S.) behandeln *M. Lora-Tamayo* und *J. L. Soto* zwei Stickstoffatome enthaltende offenkettige und cyclische konjugierte Systeme, die als Diene Verwendung fanden. In Kapitel 8 berichten *I. Hamer* und *J. A. Turner* auf

16 Seiten über die nur wenig untersuchte Verwendung von Carbonyl- und Thiocarbonylverbindungen als Dienophile.

Die Dimerisationsreaktionen der  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonyle und deren Anwendbarkeit als Diene [C-Vinyl-, O-Vinyl- und N-Vinyl- (Enamine, Carbamate und Harnstoffderivate)-Verbindungen] sind die Themen in Kapitel 9 (38 S.) von *J. Colonge* und *G. Descotes*.

Von *K. Gollnick* und *G. O. Schenck* stammt das 90 Seiten umfassende Kapitel 10 über Sauerstoff als Dienophil. Nach einer kurzen Einführung in die theoretischen und präparativen Aspekte werden die photosensibilisierte Cycloaddition von  $\text{O}_2$  an konjugierte Diene, die photochemische Cycloaddition an Aromaten sowie an arylsubstituierte carbo- und heterocyclische Pentadiene behandelt. Rund 150 transannulare Peroxide sind tabellarisch zusammengestellt (350 Zitate). In Kapitel 11 (74 S.) berichten *G. Pfundt* und *G. O. Schenck* über Cycloadditionen an *o*-Chinone, 1,2-Diketone und einige ihrer Derivate. Dabei können 1,4-Dioxine, 1,3,2-Dioxathiole, 1,3,2-Dioxaphosphole, 1,3-Dioxole und Oxazole erhalten werden. Auch die 1,5-Addition von Keten an *o*-Chinondiazide sowie die Thermolyse der Addukte zu 1,3-Dioxolen oder Indazolen wird ausführlich referiert. Die Diels-Alder-Reaktionen der Nitrosoverbindungen zur Synthese von Oxazinderivaten sind von *I. Hamer* und *M. Ahmad* in Kapitel 12 (33 S.) zusammengestellt. Im abschließenden Kapitel 13 (19 S.) berichtet *G. Kresze* über die dienophile Reaktion von *N*-Sulfinylverbindungen.

Besonders hervorzuheben ist das sorgfältig bearbeitete Autorenregister, in dem auch alle Coautoren namentlich aufgeführt sind. Die drucktechnische Aufmachung des Buches ist hervorragend. Es wurde lediglich ein Druckfehler gefunden. Der heterocyclisch und auf dem Gebiet der Diels-Alder-Reaktionen arbeitende Chemiker wird das Werk gern in seine Bibliothek einreihen. Aufgrund der anschaulichen Darstellung kann es auch dem Lernenden sehr empfohlen werden.

W. Ried [NB 717a]

**Cyclobutadiene and Related Compounds.** Von *M. P. Cava* und *M. J. Mitchell*. Volume 10 der Reihe „Organic Chemistry“. Herausgeg. von *A. T. Blomquist*. Academic Press, New York-London 1967. 1. Aufl., XIII, 503 S., geb. \$ 22.00.

Die vorliegende Monographie ist die zehnte in der Sammlung „Organic Chemistry“. Wie bei den bisherigen Bänden gelang es dem Herausgeber, als Autoren zwei Experten zu finden, die selber entscheidende Beiträge zur Chemie des (Benzo-)Cyclobutadiens geliefert haben.

Der Inhalt ergibt sich aus den Überschriften der zwölf Kapitel: Cyclobutadiene, The cyclobutadiene-metal complexes,