

Das Rohprodukt wird anschließend im Vakuum fraktioniert, Ausb. 9.8 g.

Eingegangen am 16. April 1974 [Z 31c]

[1] Reaktionen mit Hexafluoracetonazin. 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: K. Burger, W. Thenn u. A. Gieren, Angew. Chem. 86, 481 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 7 (1974).

[2] A. Gieren, P. Narayanan, K. Burger u. W. Thenn, Angew. Chem. 86, 482 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 7 (1974).

[3] W. Thenn, Dissertation, Technische Universität München, voraussichtlich 1974.

[4] R. Huisgen, R. Grashey, R. Laur u. H. Leitermann, Angew. Chem. 72, 416 (1960); R. Huisgen, ibid. 75, 604 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).

[5] K. Burger, W. Thenn, J. Fehn, A. Gieren u. P. Narayanan, Chem. Ber. 107, 1526 (1974).

[6] K. Burger, E. Burgis, J. Albanbauer u. L. Schabl, unveröffentlichte Ergebnisse.

[7] F. Kaplan, G. Singh u. H. Zimmer, J. Phys. Chem. 67, 2509 (1963).

[8] Herrn Doz. Dr. J. Firl danken wir für die Aufnahme der  $^{31}\text{P}$ -NMR-Spektren.

einen neuen allgemeinen Zugang zu bicyclischen Heterocyclen vom Typ der 1,5-Diaza-bicyclo[3.3.0]oct-2-ene (2) und der 1,5-Diaza-bicyclo[3.3.0]octane (3) (Tabelle 1) sowie deren Heteroanalogen. Die intensive IR-Absorption von (1) bei  $\text{t}510\text{ cm}^{-1}$  verschwindet nach der Cycloaddition; sie ist dem Azomethinimin-System zuzuordnen. Die erste Cycloaddition eines Azomethinimins an ein Mehrfachbindungs-System wurde bereits 1960 von Huisgen beschrieben<sup>[6]</sup>.

### 6,6-Dimethyl-4,4,8,8-tetrakis(trifluormethyl)-1,5-diaza-bicyclo[3.3.0]oct-2-en-2,3-dicarbonsäure-dimethylester (2b)

3.84 g (10 mmol) (1)<sup>[2,3]</sup> werden mit 1.42 g (10 mmol) Acetylen-dicarbonsäure-dimethylester 16 h in 40 ml wasserfreiem Benzol erhitzt. Die nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels anfallenden Kristalle werden durch Chromatographie (Aluminiumoxid, Eluierungsmittel: Chloroform) gereinigt und anschließend aus n-Hexan umkristallisiert, Ausb. 4.72 g.

Tabelle 1. 1,5-Diazabicyclen vom Typ (2) oder (3) [a].

Alkin oder Alken	Ausb. [%]	F <sub>p</sub> [°C]	IR (KBr) [cm <sup>-1</sup> ]
(2a) Tolan	14	120	1640
(2b) Acetylendicarbonsäure-dimethylester	90	77	1760, 1725, 1585
(3a) Cyclopenten	77	38-40	
(3b) Cyclohexen	63	40	
(3c) Maleinsäureanhydrid	97	122-123	1895, 1800
(3d) Fumarsäuredinitril	90	120-128	keine C≡N-Absorption

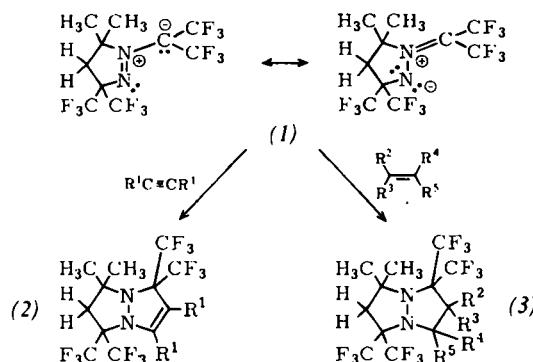
[a] Für alle Verbindungen liegen korrekte  $^1\text{H}$ -NMR-,  $^{19}\text{F}$ -NMR- und Massenspektren vor.

### [3+2]-Cycloadditionen an trifluormethyl-substituierte Azomethinimine<sup>[1][\*\*]</sup>

Von Klaus Burger, Willy Thenn, Reinlinde Rauh und Helmut Schickaneder<sup>[1]</sup>

2-[5,5-Dimethyl-3,3-bis(trifluormethyl)-1H<sup>+</sup>-1-pyrazolinio]-1,1,1,3,3,3-hexafluor-2-propanid (1) ist das stabile 1:1-Addukt der Reaktion von Hexafluoracetonazin mit Isobutylen<sup>[2,3]</sup>. Das trifluormethyl-substituierte Azomethinimin (1) ist befähigt, sowohl mit elektronenreichen als auch mit elektronenarmen Mehrfachbindungssystemen nach dem Schema der [3+2]-Cycloaddition zu reagieren.

Die gemischte „criss-cross“-Cycloaddition – die Cycloaddition zweier verschieden substituierter Doppelbindungssysteme oder eines Doppel- und eines Dreifachbindungssystems in den Positionen 1,3:2,4 an Hexafluoracetonazin<sup>[4,5]</sup> – eröffnet



[\*] Priv.-Doz. Dr. K. Burger, Dipl.-Chem. W. Thenn, cand. chem. R. Rauh und cand. chem. H. Schickaneder  
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität  
8 München 2, Arcisstraße 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

### 9,9-Dimethyl-7,7,11,11-tetrakis(trifluormethyl)-1,8-diaza-tricyclo[6.3.0.0<sup>2,6</sup>]undecan (3a)

5.76 g (15 mmol) (1) werden mit 1.02 g (15 mmol) Cyclopenten 3 Tage im geschlossenen Rohr auf 110 °C erhitzt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch (Aluminiumoxid, Eluierungsmittel: Chloroform) gereinigt und anschließend im Vakuum fraktioniert; das farblose Destillat vom  $\text{Kp}=50-52\text{ °C}/0.05$  Torr kristallisiert alsbald, Ausb. 5.25 g.

Eingegangen am 16. April 1974 [Z 31d]

[1] Reaktionen mit Hexafluoracetonazin. 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: K. Burger, W. Thenn, H. Schickaneder u. H. Peuker, Angew. Chem. 86, 483 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 7 (1974).

[2] K. Burger, W. Thenn u. A. Gieren, Angew. Chem. 86, 481 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 7 (1974).

[3] A. Gieren, P. Narayanan, K. Burger u. W. Thenn, Angew. Chem. 86, 482 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, Nr. 7 (1974).

[4] W. J. Middleton u. C. G. Krespan, J. Org. Chem. 30, 1398 (1965).

[5] K. Burger, J. Fehn u. W. Thenn, Angew. Chem. 85, 541 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 502 (1973).

[6] R. Huisgen, R. Fleischmann u. A. Eckell, Tetrahedron Lett. 1960, (12) 1; R. Huisgen u. A. Eckell, ibid. 1960, (12) 5; R. Huisgen, Angew. Chem. 75, 604 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 565 (1963).

### Doppelt metalliertes 2-Propen-1-thiol – Thioacrolein-Dianion<sup>[1][\*\*]</sup>

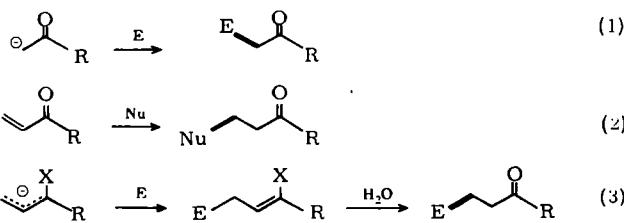
Von Karl-Heinz Geiß, Bernhard Seuring, Reimund Pieter und Dieter Seebach<sup>[1]</sup>

Carbonylverbindungen addieren Elektrophile (E) normalerweise in  $\alpha$ -Stellung zur Carbonylgruppe (E<sup>2</sup>-Reaktion<sup>[21]</sup>).

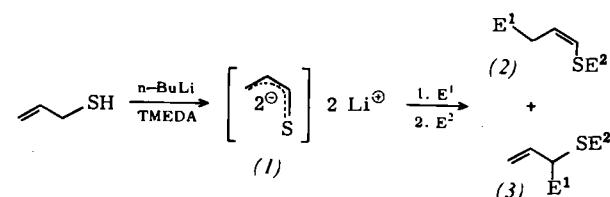
[\*] Dipl.-Chem. K.-H. Geiß, cand. chem. B. Seuring, R. Pieter und Prof. Dr. D. Seebach  
Institut für Organische Chemie des Fachbereichs 14 Chemie der Universität  
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Nucleophile (Nu) in  $\beta$ -Stellung ( $N^3$ -Reaktion<sup>[2]</sup>), siehe Gl. (1) bzw. (2). Eine *Umpolung*<sup>[2]</sup> der  $N^3$ - in eine  $E^3$ -Reaktion ist nach Gl. (3) prinzipiell mit Hilfe heterosubstituierter Allyl-Anionen möglich, falls diese in  $\gamma$ -Stellung zum Heteroatom mit Elektrophilen reagieren; bei  $X=SR$  ist die  $\alpha$ -Stellung bevorzugt<sup>[2,3]</sup>.



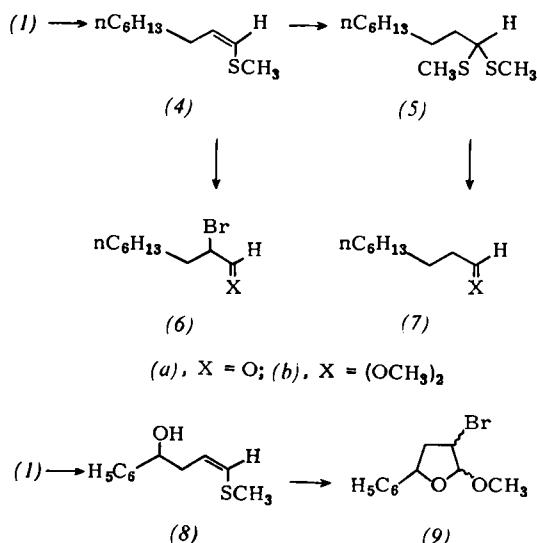
Wir berichten hier über ein neuartiges Allyl-Anion-System, das doppelt metallierte 2-Propen-1-thiol (1)<sup>[4,5]</sup>, welches mit allen bisher getesteten Elektrophilen (Alkyl- und Benzyl-halogeniden, Epoxiden, aliphatischen, cycloaliphatischen und aromatischen Aldehyden und Ketonen, Dimethyldisulfid) bevorzugt in  $\gamma$ -Stellung reagiert. Die quantitative Bildung von (1) gelingt durch Umsetzung einer 0.3–0.9 M Lösung



von 2-Propen-1-thiol in Tetrahydrofuran mit 2.1 Äquivalenten n-Butyllithium (1.6 M Lösung in Hexan) in Gegenwart von 1–2 Äquivalenten Tetramethyläthylendiamin (TMEDA) in 4 h bei 0°C. Wie aus Tabelle 1 ersichtlich, liegen die aus

sich durch präparative Dünnschicht-, Säulen- oder Gaschromatographie trennen.

Die Verwendung von (1) als Synthesebaustein in Analogie zu Gl. (3) geht aus Schema 1 hervor, in dem einige Umsetzungen



Schema 1. Umwandlungen der aus (1) erhaltenen Produkte (4) und (8) in schwefelfreie Verbindung (bei 20°C). (4) → (5):  $CH_3SH/Cl$ -Gas in Benzol, 3 min, 100%; (4) → (6a): 4.5 Äquiv. *N*-Bromsuccinimid (NBS) in Acetonitril/ $H_2O$ , 2 min, 73%; (4) → (6b): wie oben, aber in wasserfreiem  $CH_3OH$ , 85%; (5) → (7a): 4.5 Äquiv. NBS, 5 Äquiv.  $AgNO_3$  in Acetonitril/ $H_2O$ , 3 min, 60%; (5) → (7b): wie oben, aber in wasserfreiem  $CH_3OH$ , 80%; (8) → (9): 4.3 Äquiv. NBS in wasserfreiem  $CH_3OH$ , 2 min, 74%.

gen der Produkte (4) und (8) vom Typ (2) angegeben sind. Für die Überführung von Methylvinylthioäthern wie (4) in den Aldehyd (7a) entwickelten wir ein neues Verfahren, nach

Tabelle 1. Ausbeuten, Reaktionsbedingungen und  $\gamma/\alpha$ -Verhältnisse bei den Umsetzungen von (1) mit Elektrophilen zu (2) + (3).

$E^1$	$E^2$	Reaktionsbedingungen [a]	Ausbeute [%] an (2) + (3) [b]	$\gamma/\alpha$ -Verhältnis [= (2)/(3)]
$C_2H_5Br$	$C_2H_5Br$	A	65	77/23
$nC_{10}H_{21}Br$	$nC_{10}H_{21}Br$	A	90	77/23
$C_6H_5CH_2Br$	$C_6H_5CH_2Br$	A	67	73/27
$nC_5H_{11}Cl$	$CH_3J$	C	75	76/24
$nC_6H_{11}Br$	$CH_3J$	C	90	78/22 [c]
$nC_8H_{11}Cl$	$CH_3J$	C	87	74/26
$iC_3H_7Cl$	$C_6H_5CH_2Br$	C	80	68/32
$(CH_3)_3SiCl$	$C_6H_5CH_2Br$	B	76	76/24
2,2-Dimethyloxiran	2,2-Dimethyloxiran	A	86	78/22
$C_2H_5CHO$	$CH_3J$	B	69	74/26
$C_6H_5CHO$	$CH_3J$	C	89	67/33
Cyclopentanon	$CH_3J$	C	70	69/31
$C_6H_5COCH_3$	$CH_3J$	C	95	70/30
$(C_6H_5)_2CO$	$CH_3J$	C	88	75/25
$CH_3SSCH_3$	$CH_3J$	B	70	80/20

[a] A: 2.1 Äquivalente  $E^1$  bei  $-80^\circ C$  zugespritzt, über Nacht auf  $20^\circ C$  kommen lassen; B: Dianion mit 1.03–1.1 Äquivalenten  $E^1$  1 h bei  $-80^\circ C$  umgesetzt, dann 1.1 Äquivalente  $E^2$  zugegeben und auf Raumtemperatur erwärmen lassen; C: nach Zugabe von 1.1 Äquivalenten  $E^1$  bei  $-80^\circ C$  über Nacht auf  $20^\circ C$  langsam erwärmt, dann 1.1–1.2 Äquivalente  $E^2$  zugegeben. Aufarbeitung siehe [4].

[b] Die Ausbeuten (nicht optimiert) wurden aus den Rohprodukten (2–10 mmol-Ansätze) NMR-spektroskopisch bestimmt.

[c] Siehe Schema 1, Verbindung (4).

dem NMR-Spektrum der Produktgemische aus (2) und (3) ablesbaren  $\gamma/\alpha$ -Verhältnisse<sup>[6]</sup> zwischen 67:33 und 80:20, wobei die  $\gamma$ -Addukte (2) praktisch ausschließlich (>95%) *cis*-Konfiguration besitzen. Die Isomeren (2) und (3) lassen

dem man zunächst durch Addition von Thiol ein Thioacetal (5) herstellt, das nach bekannten Methoden<sup>[2]</sup> hydrolysiert wird. Durch *N*-Bromsuccinimid<sup>[7]</sup> wird (4) in wäßrigem Acetonitril zum  $\alpha$ -Bromaldehyd (6a), in Methanol zu dessen

Acetal (6b) solvolysiert; entsprechend entsteht aus (8) das cyclische Bromacetal (9).

Eingegangen am 15. Mai 1974 [Z 30]

[1] Aus der Dissertation von K.-H. Geiß und der Diplomarbeit von B. Seuring, Universität Gießen 1974.

[2] Ausführliche Übersichten über Carbonyl-Umpolungen siehe D. Seebach u. M. Kolb, Chem. Ind. (London) 1974, im Druck; D. Seebach, Angew. Chem. 81, 690 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 639 (1969); Synthesis 1969, 17, und dort zit. Lit.

[3] E. J. Corey u. B. W. Erickson, unveröffentlichte Versuche 1966 67; B. W. Erickson, PhD Thesis, Harvard University 1970; J. F. Biellmann u. J. B. Ducep, Tetrahedron Letters 1968, 5629; 1969, 3707; K. Kondo et al., Chem. Commun. 1972, 1311; D. Seebach, M. Kolb u. B.-Th. Gräbel, Angew. Chem. 85, 42 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 69 (1973); P. L. Stotter

u. R. E. Hornish, J. Amer. Chem. Soc. 95, 4444 (1973); K. Oshima et al., ibid. 95, 2693, 4446, 5803, 7926 (1973); D. A. Evans u. G. C. Andrews, Accounts Chem. Res., im Druck, und dort zit. Lit.

[4] Doppelt metallierter Thiobenzylalkohol: D. Seebach u. K.-H. Geiß, Angew. Chem. 86, 202 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 202 (1974).

[5] Unabhängig von uns hat Prof. M. Schlosser, Lausanne, ebenfalls 2-Propen-1-thiol und 3-Methyl-2-buten-1-thiol doppelt metalliert.

[6] Bestimmt aus den Flächenverhältnissen folgender Signale: a) der  $\alpha$ -S-Protonen des Restes E' [in (2) und (3) verschieden], b) der vinylichen zu den restlichen Protonen und c) der endständigen vinylichen zu den gesamten vinylichen Protonen. Die von B. W. Erickson, (PhD-Thesis, Harvard University 1970) angegebenen NMR-Spektren einiger der auf anderem Wege hergestellten Verbindungen (2) und (3) stimmen mit den von uns gefundenen überein. Die Spektren der anderen Verbindungen stehen in Einklang mit der angegebenen Struktur.

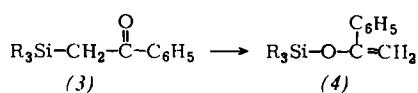
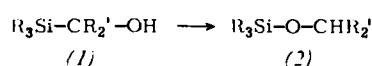
[7] E. J. Corey u. B. W. Erickson, J. Org. Chem. 36, 3553 (1971).

## RUNDSCHAU

### Reviews

Referate ausgewählter Fortschrittsberichte und Übersichtsartikel

**Mit Umlagerungen von Organosilicium-Verbindungen** befaßt sich A. G. Brook, speziell mit Umlagerungen von Verbindungen, die am C-Atom neben dem Si-Atom funktionelle Gruppen tragen (OH, C=O, S $\rightarrow$ O, C=N usw.). Beispielsweise gehen Trialkyl- und Triarylsilylmethanole (1) in Gegenwart von aktiven Metallen, Organometall-Verbindungen und Basen wie Pyridin unter intramolekularer 1,2-Umlagerung in Alkoxy-silane (2) über. Die Konfiguration am Si-Atom bleibt erhalten.



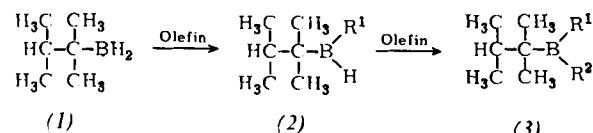
An weiteren Beispielen werden u. a. die thermische Decarbonylierung von Silancarbonsäuren und ihren Estern, die Photolyse von Acylsilanen in  $\text{CCl}_4$  zu Halogensilanen und die Thermolyse von  $\beta$ -Oxosilanen (3) zu Alkenyloxysilanen (4) genannt. [Some Molecular Rearrangements of Organosilicon Compounds. Accounts Chem. Res. 7, 77-84 (1974); 59 Zitate]

[Rd 708 -L]

**1972 erschienene Arbeiten über Organomagnesium-Verbindungen** (1) faßt C. Blomberg zusammen. Nach einer Diskussion zu (1) führender Reaktionen wird die Synthese halogen- und alkoxy-substituierter (1) sowie von (1)-Derivaten mit C=C-Doppelbindungen und anderen Metallen besprochen, ferner auf Reaktionen mit intermedien oder „in situ“-Grignard-Verbindungen eingegangen. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der physikalischen Eigenschaften, der Struktur und der molekularen Assoziation von (1), und die Mechanismen der Reaktionen von (1) z. B. mit Carbonylverbindungen sowie Radikalreaktionen von (1) werden ebenfalls behandelt. Zahlreiche aufgeführte Arbeiten befassen sich mit Reaktionen zwischen (1) und organischen Verbindungen,  $\text{O}_2$ ,  $\text{O}_3$ , Peroxiden, S und Te sowie B-, Si-, P-, S- und As-Verbindungen. [Magnesium. Annual Survey Covering the Year 1972. J. Organometal. Chem. 68, 69-219 (1974); 368 Zitate]

[Rd 704 -M]

**Ausgewählte partiell alkylierte Borane** bieten in der organischen Synthese, wie E. Negishi und H. C. Brown in einem Überblick zeigen, Vorteile gegenüber Trialkylboranen. Sterisch stark gehinderte Olefine reagieren schnell zu den Monoalkylboranen, von denen Thexylboran (1,1,2-Trimethylpropylboran) (1), aus 2,3-Dimethyl-2-buten und Boran in  $\text{THF}$  bei 0 °C dargestellt, zunehmend verwendet wird. Aus (1) und Olefinen entstehen fast quantitativ die Thexylmonoalkylborane (2), die ihrerseits zahlreiche Olefine zu den gemischten



Trialkylboranen (3) hydroborieren können. Die Verwendung der Verbindungen (3) für die Herstellung von unsymmetrischen und cyclischen Ketonen, die Kupplung ungleicher Alkylgruppen, die Synthese von *trans*-disubstituierten Olefinen, konjugierten Dienen, Diolen aus Dienen sowie 1,5-Diolen aus Monoolefinen wird besprochen. Interessante Möglichkeiten eröffnet die selektive Reduktion mit (1) und mit Trialkylboranen wie (3), die die Thexylgruppe enthalten. [Thexylborane – A Highly Versatile Reagent for Organic Synthesis via Hydroboration. Synthesis 1974, 77-89; 48 Zitate]

[Rd 703 -M]

### Patente

Referate ausgewählter Deutscher Offenlegungsschriften (DOS)

**Neue Diglycidylbenzimidazolone**, welche durch Härtung mit Aminen oder Anhydriden zur Herstellung von Gießharzen, Sinterpulver oder Preßmassen verwendet werden können, entsprechen der Formel (1), wobei X vorzugsweise eine Methylgruppe oder Wasserstoff bedeutet oder  $\text{X}^1$  und  $\text{X}^2$  zusammen

