

Wenn man im Verfahren a) (6) durch Diäthylenglykolditosylat ersetzt, wird (2) in 10% Ausbeute erhalten. Mit 2,6-Bis(brommethyl)pyridin erhält man (7) in 15% Ausbeute ($F_p = 224^\circ\text{C}$; $[\alpha]_D^{25} = +107^\circ$)^[19]. Die Einführung anderer Einheiten (J—R—J; 2,5-Bis(chlormethyl)furan etc.) sollte ebenfalls möglich sein^[10].

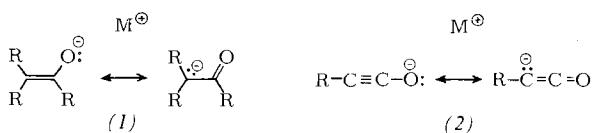
Eingegangen am 20. August 1975 [Z 309b]

- [1] J. M. Lehn, Struct. Bonding 16, 1 (1973).
- [2] J. M. Lehn, J. Simon u. J. Wagner, Angew. Chem. 85, 621, 622 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 578, 579 (1973).
- [3] C. J. Pedersen u. H. K. Frensdorff, Angew. Chem. 84, 16 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 16 (1972).
- [4] D. J. Cram u. J. M. Cram, Science 183, 803 (1974).
- [5] B. Dietrich, J. M. Lehn u. J. Simon, Angew. Chem. 86, 443 (1974); Angew. Chem. internat. Edit. 13, 406 (1974); zit. Lit.
- [6] Ein achirales Dicarbonsäure-Derivat von [18]-Krone-6 wurde vor kurzem beschrieben: J. M. Timko u. D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 96, 7159 (1974); siehe auch F. Vögtle, Chem. Ber. 102, 1734, 1784 (1969); 105, 2955 (1972); M. Newcomb u. D. J. Cram, J. Am. Chem. Soc. 97, 1257 (1975).
- [7] H. O. Kalinowski, D. Seebach u. G. Crass, Angew. Chem. 87, 812 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, Nr. 11 (1975); zit. Lit.
- [8] D. Seebach, H. Dörr, B. Bastani u. V. Ehrig, Angew. Chem. 81, 1002 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 982 (1969).
- [9] Andere Makrocyclen mit Pyridinring siehe z.B. G. R. Newkome, G. L. McClure, J. B. Simpson u. F. Danesh-Khosboo, J. Am. Chem. Soc. 97, 3232 (1975); zit. Lit.
- [10] Merkwürdig ist die Stabilität des Ca^{2+} -Komplexes von (2) ($K_s = 100$ in Wasser bei 25°C), weil Dicyclohexyl-(1) Calcium nur schwach komplexiert ($K_s \approx 3$; siehe R. M. Izatt, D. J. Eatough u. J. J. Christensen, Struct. Bonding 16, 161 (1973)).

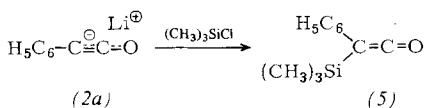
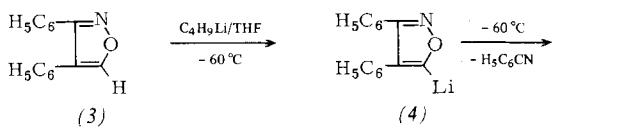
Lithium-phenyläthinolat und seine Umsetzung mit Carbonylverbindungen zu β -Lactonen

Von Ulrich Schöllkopf und Inga Hoppe^[*]

Während Enolate (1) schon seit mehr als hundert Jahren zu den wichtigsten Reagentien der Organischen Chemie gehören, waren Inolate (2) bislang unbekannt, obwohl ihre Chemie nicht weniger interessant sein dürfte. Mit Elektrophilen könnten sie sowohl am Sauerstoff als auch am Kohlenstoff reagieren.



Wir erhielten Lithium-phenyläthinolat (2a) durch (einstufige oder zweistufige) Abspaltung von Benzonitril aus 5-Lithio-3,4-diphenyl-isoxazol (4)^[1].



Mit Chlortrimethylsilan lässt sich (2a) in Form von Phenyl(trimethylsilyl)keten (5) abfangen (Ausb. 41%, $K_p = 60^\circ\text{C}/2$ Torr). Unklar ist, ob kinetisch kontrolliert nicht primär Phenyl(trimethylsilyloxy)acetylen entsteht. Hier zeichnet sich ein einfacher Zugang zu metallsubstituierten Ketenen ab^[2].

[*] Prof. Dr. U. Schöllkopf und Dr. I. Hoppe
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Tammannstraße 2

Mit Aldehyden und Ketonen (6) erhält man (nach Protonierung) die β -Lactone (9) (vgl. Tabelle 1). Als Zwischenstufen dieser Synthese formulieren wir die Carbonyl-Addukte (7), die zu den metallierten β -Lactonen (8) cyclisieren. Möglich wäre allerdings auch die synchrone Cycloaddition (2a) + (6) → (8). Bei der Umsetzung von (2a) mit Benzaldehyd erhielten wir (9d), das Produkt der zweiten Reaktion von (8) mit dem Aldehyd. Mit Alkylierungsmitteln kann (8) in situ zu tri- und tetrasubstituierten β -Lactonen [vgl. (9e) und (9f)] umgesetzt werden. Hier wie sonst^[3] lassen sich die β -Lactone (9) beim Erwärmen auf 140°C quantitativ und stereospezifisch zu den Olefinen (10) decarboxylieren.

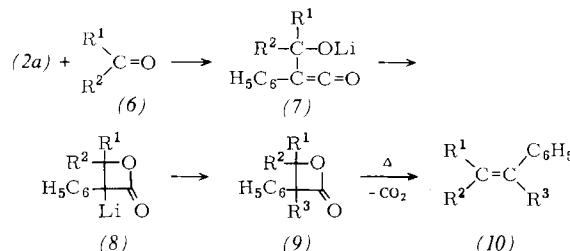


Tabelle 1. Dargestellte β -Lactone (9) und Olefine (10).

| R^1 | R^2 | R^3 | (9) | (10) |
|-------|------------------------------------|---|-----------|-----------|
| | | | Ausb. [%] | Ausb. [%] |
| (a) | CH ₃ | CH ₃ | 59 | 88 |
| (b) | —(CH ₂) ₅ — | H | 51 | 92 |
| (c) | (CH ₃) ₃ C | H | 65 [a] | |
| (d) | C ₆ H ₅ | H | 79 [b] | |
| (e) | CH ₃ | C ₆ H ₅ CH ₂ | 56 | 93 |
| (f) | C ₆ H ₅ | C ₆ H ₅ CH ₂ | 68 | 95 [c] |

[a] trans-Isomer. Charakterisiert durch Umsetzung mit Benzylamin zu N-Benzyl-3-hydroxy-4,4-dimethyl-2-phenyl-pantanamid.

[b] Diastereomerengemisch. Ausbeute bezogen auf Benzaldehyd.

[c] Z-Form.

In der Umsetzung von Alkinolaten (2) mit Carbonylverbindungen (6) mit ihrem glatt verlaufenden C—C-Verknüpfungs- und Cyclisierungsschritt [(2) + (6) und (7) → (8)] sehen wir eine vorteilhafte Synthese für (hochsubstituierte) β -Lactone und deren Folgeprodukte (Olefine, β -Hydroxycarbonsäuren etc.)^[4]. Es gilt nun, weitere Alkinolate (2) zu synthetisieren.

2-Phenyl- β -lactone (9)

Zur Lösung von 3.3 g (15 mmol) (3)^[11] in 25 ml trockenem THF tropfte man bei -60°C (unter N_2) 15 mmol Butyllithium (1.55 N Lösung in Hexan) und anschließend die Lösung von 15 mmol (6) in 10 ml THF. Man rührte 30 min bei -60°C , fügte 0.9 g (15 mmol) Eisessig in 5 ml THF hinzu, ließ auf Raumtemperatur kommen und destillierte das Lösungsmittel im Vakuum ab. Nach Zusatz von 70 ml Benzol und 2–3 h Stehenlassen bei 0°C wurde filtriert. Man zog das Lösungsmittel ab und reinigte das β -Lacton (9) durch Chromatographie an 200 g Kieselgel mit Benzol als Eluens. Bei den Synthesen von (9e) und (9f) wurden von vornherein 9.0 g (50 mmol) Hexamethylphosphorsäuretriamid und statt Eisessig 2.6 g (15 mmol) Benzylbromid zugesetzt. Die Alkylierung ist nach ca. 20 min beendet.

Eingegangen am 1. September 1975 [Z 310]

CAS-Registry-Nummern:

(2a): 57015-19-7 / (6a): 67-64-1 / (6b): 108-94-1 / (6c): 630-19-3 / (6d): 100-52-7 / (8a): 57015-20-0 / (8b): H 57015-21-1 / (8c): 57015-22-2 / (8d): 57015-23-3.

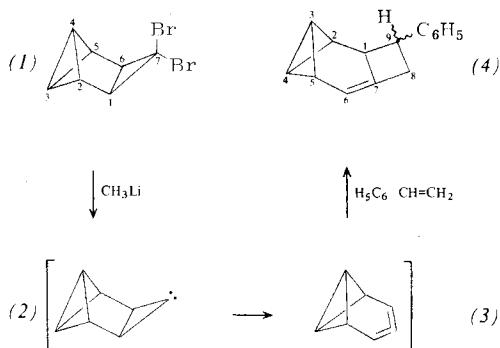
[1] Zur Synthese von 3,4-Diphenyl-isoxazol vgl. K. Bast, M. Christl, R. Huisgen, W. Mack u. R. Sustmann, Chem. Ber. 106, 3258 (1973).

- [2] S. V. Ponomarev, Angew. Chem. 85, 673 (1973); Angew. Chem. internat. Edit. 12, 675 (1973); Y. I. Baukov u. I. F. Lutsenko, Organomet. Chem. Rev. A 6, 355 (1970).
[3] H. Kröper in Houben-Weyl-Müller: Methoden der organischen Chemie. Thieme, Stuttgart 1963, 4. Aufl. Bd. 6/2, S. 556; W. Adam, J. Baeza u. Ju-Chao Liu, J. Am. Chem. Soc. 94, 2000 (1972).
[4] Vgl. L. Paquette: Modern Heterocyclic Chemistry. W. W. Benjamin, New York 1968, S. 89ff.

Zur intramolekularen Wechselwirkung von Cyclopropylidenen mit dem Bicyclo[1.1.0]butansystem^[**]

Von Manfred Christl und Monika Lechner^[*]

Aus 7,7-Dibromtetracyclo[4.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]heptan (1)^[1, 2] und dem homologen 8,8-Dibromtetracyclo[5.1.0.0^{2,4}.0^{3,5}]octan (6) sollten durch Umsetzung mit Methylolithium die Cyclopropylidene (2) bzw. (7) hervorgehen.

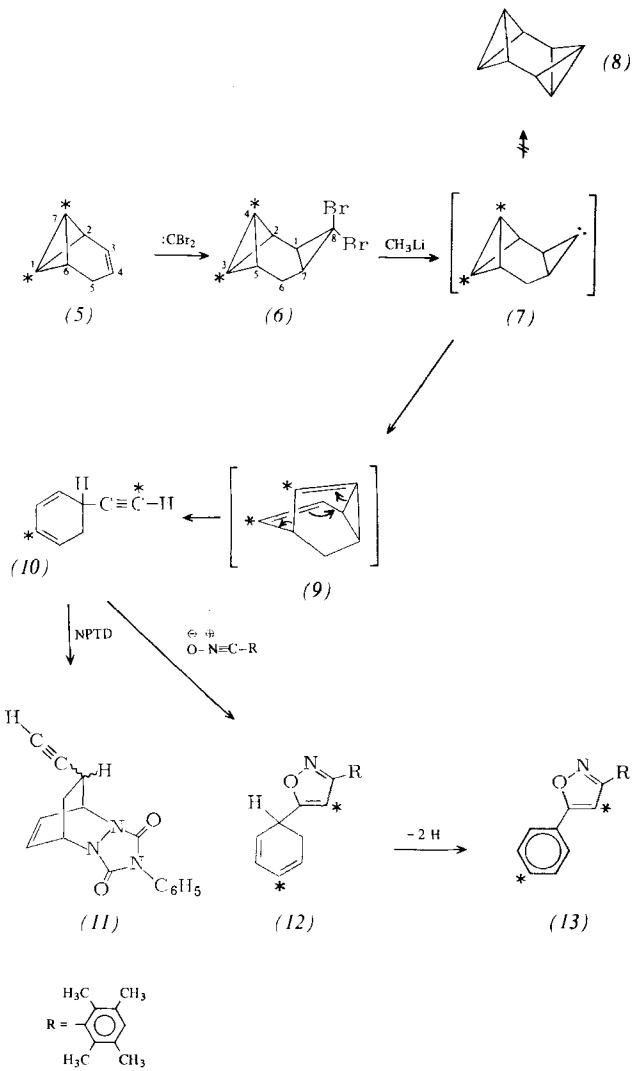


Die Behandlung von in Äther gelöstem (1) mit Methylolithium bei -15°C lieferte ein zähes Öl. Beim Arbeiten in Styrol, einem bewährten Reagens für 1,2-Cyclohexadien^[3], konnte (3) abgefangen werden. Wir isolierten 61 % 9-Phenyl-tetracyclo[5.2.0.0^{2,4}.0^{3,5}]non-6-en (4) als farbloses Öl, $K_p = 80-90^{\circ}\text{C}(\text{Bad})/0.001 \text{ Torr}$. Neben elementaranalytischen und massenspektrometrischen Daten sind für (4) das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum mit der Resonanz nur eines olefinischen Protons ($m, \delta = 5.52 \text{ ppm}$) und das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum strukturbeweisend, insbesondere durch die charakteristischen Hochfeldabsorptionen der Bicyclobutan-Brückenkopfatome C-3 und C-4 bei $\delta = 4.2$ und 4.8 ppm .

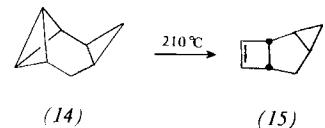
Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]hept-3-en (5)^[2, 4] erbringt bei der Reaktion mit Bromoform und Kalium-*tert*-butanolat zu 68 % den Tetracyclus (6) als farblose Flüssigkeit, $K_p = 50-60^{\circ}\text{C}(\text{Bad})/0.001 \text{ Torr}$. Umsetzung seiner ätherischen Lösung bei 0°C mit Methylolithium sollte (7) erzeugen. Die erhoffte Insertion des Carbens in die *syn*-C—H-Bindung der 6-Position unter Bildung von (8) trat nicht ein. Als Produkt einer tiefgreifenden Umordnung entstand stattdessen zu ca. 40 % ein anderes C_8H_8 -Isomer, nämlich 5-Äthynyl-1,3-cyclohexadien (10)^[5]. Seine Struktur sicherten wir anhand des Addukts (11) mit 4-Phenyl-1,2,4-triazolindion (NPTD), $F_p = 181-183^{\circ}\text{C}$, und des Duronitriloxidaddukts (12), das ohne Reinigung mit Dichlor-dicyan-*p*-benzochinon zu (13), dem Duronitriloxidaddukt von Phenylacetylen, $F_p = 180-181^{\circ}\text{C}$, dehydriert wurde.

Vermutlich attackiert das Carbenzentrum in (7) das Atom C-4 unter Knüpfung einer Doppelbindung, wobei gleichzeitig

die Bindungen von C-2 und C-3 nach C-4 gelöst werden und sich zwischen C-2 und C-3 eine Doppelbindung bildet. Das resultierende hochgespannte Bicyclo[2.2.2]octa-2,5-dien-Derivat (9) erleidet dann eine Diels-Alder-Cycloreversion zu (10).



Um diesen Vorschlag zu prüfen, sind wir von 1,7-dideuteriertem (5)^[6] ausgegangen. Daraus erzeugtes (13) enthielt nur noch ein D-Atom, und zwar in *p*-Position des Phenylringes. Offenbar war das acetylenische Deuterium in (10) gegen Wasserstoff ausgetauscht worden. Weiterhin synthetisierten wir (5), dessen 1-Stellung praktisch frei von ^{13}C war^[7]. Im daraus dargestellten (13) verteilte sich die Markierung gleichmäßig



auf die *p*-Position des Phenylringes und die Isoxazol-4-Stellung, wie das $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum anhand der auf die Hälften reduzierten Intensitäten der zugehörigen Signale beweist.

Durch Reduktion mit Natrium in flüssigem Ammoniak bildet sich aus (6) der kürzlich auf anderem Wege^[8] dargestellte Kohlenwasserstoff (14). Abweichend vom Ergebnis der Gasphasenpyrolyse^[8] entsteht bei 210°C in $[\text{D}_8]\text{-Toluol}/\text{Tetramethyläthyldiamin}$ -Lösung aus (14) als Hauptpro-

[*] Dr. M. Christl und M. Lechner
Institut für Organische Chemie der Universität
87 Würzburg, Am Hubland

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.