

Bei gemeinsamer Einwirkung von Jodoform und Kaliumtert.-butanolat auf (1) bei Raumtemperatur scheint primär auch das Dijodmethyl-Derivat zu entstehen, das sich allerdings beim Versuch der Isolierung durch fraktionierende Sublimation zum Jodsilan (4) zersetzt. In Abwesenheit der Base reagieren (1) und Jodoform erst nach längerem Erhitzen in Benzol unter Wasserstoff-Jod-Austausch zu (4).

Die erhaltenen Tri-tert.-butylsilane erlauben bei hinreichen-
der Größe des vierten Substituenten erstmals den direkten
Nachweis von Rotationshinderungen in einfachen Alkyl-
silanen durch ^1H -NMR-Spektroskopie. Diese bei CC-Einfach-
bindungen^[16] gut untersuchte Einschränkung der freien Dreh-
barkeit war wegen des größeren Si-C-Bindungsabstandes in entsprechen-
den Silicium-Verbindungen bisher nicht zu be-
obachten.

Das Signal der tert.-Butylprotonen sollte bei gehinderter
Rotation um die Si-C-Bindung in zwei Singulets der relati-
ven Intensität 2:1 aufspalten. Die Richtigkeit dieser Annahme
demonstrieren die Tieftemperaturspektren von Tri-tert.-butyl-
jodsilan (4) (Abb. 1).

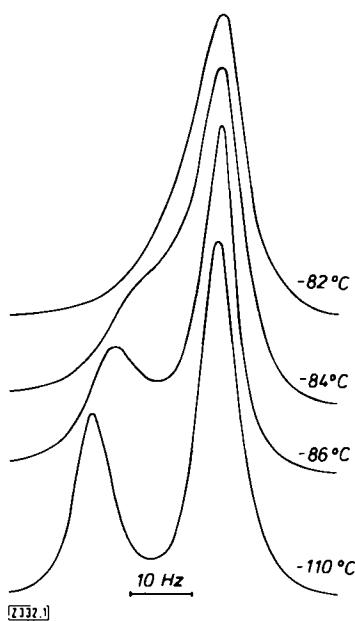


Abb. 1. Tieftemperatur- ^1H -NMR-Spektren von Tri-tert.-butyl-jodsilan (4) (100 MHz).

Beim Abkühlen einer Lösung von (4) in CBrF_3 verbreitert sich das Singulett der tert.-Butylprotonen bei $\delta = 1.24$ ppm. Entsprechend der verlangsamten Rotation beginnt bei -86°C die Aufspaltung, bis bei -110°C zwei isolierte Singulets bei $\delta = 1.10$ und $\delta = 1.30$ ppm im Intensitätsverhältnis 2:1 auftreten. Die sterische Wirksamkeit von Brom oder Chlor ist gerin-
ger als von Jod; dies bedingt, daß in den Verbindungen (3) und (2) die Signalaufspaltungen erst ab -93°C bzw. ab -104°C nachweisbar sind. Die nach bekannten Methoden^[17] ermittelten Aktivierungsparameter ΔG^\ddagger für (2), (3) und (4) betragen 37.7, 39.6 bzw. 40.8 kJ mol⁻¹.

Einen besonders starken Einfluß auf die Rotation der tert.-Butylgruppen üben erwartungsgemäß die sperrigen Dihalogenmethylgruppen in (7) und (8) aus. Die Symmetrierniedrig-
ung und die zusätzliche Einschränkung der freien Drehbar-
keit um die Si-CHX₂-Bindung führen zu komplizierteren
Aufspaltungsmustern (erste Aufspaltung bei -74 bzw.
 -68°C), aus denen sich die Aktivierungsparameter nicht un-
mittelbar berechnen lassen.

Eingegangen am 15. Oktober 1975 [Z 332]

[1] Silicium-Verbindungen mit starken intramolekularen sterischen Wechsel-
wirkungen. 4. Mitteilung. Vorgetragen auf der 7. Internat. Conference

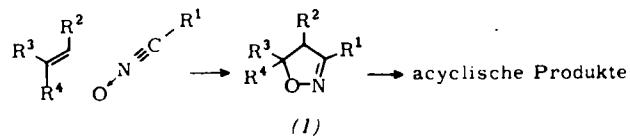
on Organometallic Chemistry, Venedig, 4. Sept. 1975. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 3. Mitteilung: M. Weidenbruch u. W. Peter, Angew. Chem. 87, 670 (1975); Angew. Chem. internat. Edit. 14, 642 (1975).

- [2] M. P. Doyle u. C. T. West, J. Am. Chem. Soc. 97, 3777 (1975).
- [3] E. M. Dexheimer u. L. Spialter, Tetrahedron Lett. 1975, 1771.
- [4] L. H. Sommer: Stereochemistry, Mechanism, and Silicon. McGraw-Hill, New York 1965; Intra-Sci. Chem. Rep. 7, 1 (1973).
- [5] D. Seydel, R. Damrauer, Y.-P. Mui u. T. F. Jula, J. Am. Chem. Soc. 90, 2944 (1968).
- [6] Übersicht: H. Kessler, Angew. Chem. 82, 237 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 219 (1970).
- [7] A. Jaeschke, H. Muensch, H. G. Schmid, H. Friebolin u. A. Mannschreck, J. Mol. Spectrosc. 31, 14 (1969), und dort zit. Lit.

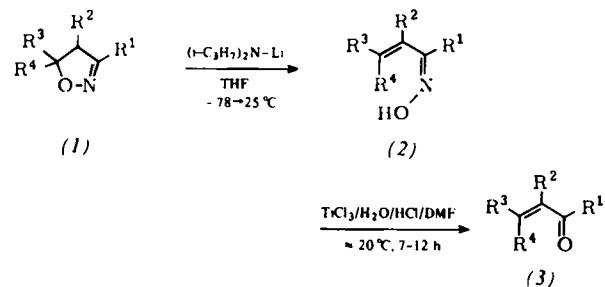
Eliminierende Ringöffnung von 2-Isoxazolinen: ein neuer Weg zu α,β -ungesättigten Ketonen^[**]

Von Volker Jäger und Hartmut Grund^[*]

Substituierte 2-Isoxazoline (4,5-Dihydro-isoxazole) (1) sind durch 1,3-dipolare Cycloaddition von Nitriloxiden an Alkene gut und unter milden Bedingungen zugänglich^[11]. Sie stellen Produkte einer CC-Verknüpfung dar, wobei ein substituierter C₁-Teil (Nitriloxid) mit einem (substituierten) C₂-Teil (Alken) vereinigt wurde. Durch die Wahl der Edukte, die sich in weiten Grenzen variieren lassen, ist eine Vielzahl von Kohlenstoffgerüsten konstruierbar, doch sind die damit gegebenen Möglichkeiten bisher kaum genutzt worden^[21]. Als Voraussetzung dafür sind Methoden erforderlich, 2-Isoxazoline wieder in offenkettige Produkte zu überführen.



Wir beschreiben hier die Umwandlung substituierter Isoxazoline (1) in ungesättigte Oxime (2) und weiter in Enone (3). Behandelt man 3,5-Diphenyl-2-isoxazolin (1c) mit Ethylmagnesiumbromid (Molverhältnis 1:2) bei $80-85^\circ\text{C}$ in Diglym, so läßt sich mit bis zu 30% Ausbeute das Ringöffnungsprodukt (*E,E*)-Chalconoxim (2c) isolieren. Die Ausbeute an kristallinem (2c) steigt bei Verwendung von Butyllithium, noch besser Lithium-diisopropylamid, bis auf 60%. In ähnlicher Weise erhält man die in Tabelle 1 aufgeführten ungesättigten Oxime (2) jeweils in einer Stereoisomerenform (auch die Rohprodukte enthalten nach Auskunft der NMR-Spektren nur ein Isomer).



[*] Dr. V. Jäger und Dipl.-Chem. H. Grund
Institut für Organische Chemie der Universität
63 Gießen, Heinrich-Buff-Ring 58

[**] Synthesen mit Isoxazolinen. I. Mitteilung: Teil eines Vortrages auf der GDCh-Hauptversammlung, Köln, September 1975. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt.

Tabelle 1. α,β -ungesättigte Oxime (2) und Enone (3) aus 2-Isoxazolinen (1). Die Strukturen der Verbindungen (2) und (3) [neu: (2b) und (2e)] sind durch IR- und NMR-Spektren sowie korrekte Elementaranalysen belegt.

Ausgangs-verb.	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(2)	(3)
					Ausb. [‰] Fp [°C]	Ausb. [‰] Fp [°C]
(1a)	CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	37 [b] 102	42 39–40
(1b)	C ₂ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	60 [b] 114	59 36–37
(1c)	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	H	60 [b] 114–115	59 53–55
(1d)	C ₆ H ₅	H	C ₆ H ₅	CH ₃	60 124–126	93 [c] 125–130; $\approx 10^{-3}$
(1e)	C ₆ H ₅	–(CH ₂) ₃ –	H	H	61 94	70 95; $\approx 10^{-3}$
(1f)	CH ₃	–(CH ₂) ₃ –	H			

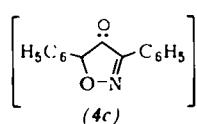
[a] Ausbeute bezogen auf (1). (2) wurde nicht isoliert.

[b] In einer als Nebenreaktion auftretenden Fragmentierung entsteht Acetophenon (NMR: 5–9 ‰) [4].

[c] Gemisch (E), (Z), β,γ im Verhältnis 87:4:9 (NMR).

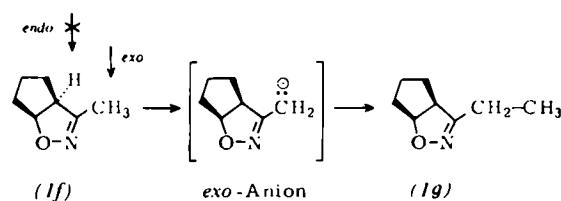
[d] Kugelrohrdestillation, Badtemperatur.

Die Rohprodukte (2) der Ringöffnung können ohne Isolierung mit überschüssigem Titan(III)-chlorid (15proz. wäßrige Lösung in 4proz. Salzsäure, dazu das gleiche Volumen Dimethylformamid) bei Raumtemperatur glatt in die Enone (3)^[3] überführt werden (siehe Tabelle 1).



endo-Anion

Die Ringöffnung verläuft über das endo-Anion (4)^[5–8], wobei (4c) z. B. durch Deuteriolysen abgefangen werden konnte. Sind zur CN-Doppelbindung in (1) α -ständige exo-Wasserstoffatome vorhanden, so konkurrieren exo-Metallierung und endo-Metallierung/Ringöffnung (siehe Ausbeuten in Tabelle 1). Je nach Substitutionsgrad der exo- und endo-Stellung sollte dies auch selektive CC-Verknüpfungen auf der Isoxazolin-Stufe gestatten und damit das synthetische Potential der 2-Isoxazoline beträchtlich erhöhen. Als Beispiel sei die Umsetzung von (1f) mit Lithium-diisopropylamid angeführt, die kein Ringöffnungsprodukt (siehe Tabelle 1), aber nach Zugabe von Methyljodid in über 70% Ausbeute das 3-Ethyl-Derivat (1g) (exo-Alkylierung) ergibt.



2-Isoxazoline stellen demnach – ähnlich Isoxazolen^[6] und Isoxazolidinen^[9] – latente^[6] Enone dar. Die beschriebene Acylierungssequenz, deren Anwendungsbereich abzustecken bleibt, vermeidet kationische Zwischenstufen; ihre Orientierung ist überwiegend wie bei Nitriloxid-Cycloadditionen üblich^[11] durch sterische Faktoren bestimmt.

Überführung der Isoxazoline (1) in Enone (3)

Zu einer Lösung von Lithium-diisopropylamid (aus 1.11 g \approx 10.9 mmol Amin in 20 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran und 7.6 ml \approx 12.1 mmol *n*-Butyllithium in Hexan) werden bei -78°C langsam 10 mmol (1) in 10 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran getropft. Nach 2 h lässt man langsam auf Raumtemperatur erwärmen und hydrolysiert mit 1.4 ml (\approx 23 mmol) Eisessig, dann mit 20 ml gesättigter Kochsalz-Lösung. Man extrahiert dreimal mit Dichlormethan, wäscht mit Wasser und filtriert die organische Phase durch eine kurze, mit Natriumsulfat gefüllte Säule. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand in 50 ml Dimethylformamid gelöst, mit 50 ml Titan(III)-chlorid-Lösung (15proz. in 4proz. Salzsäure)

versetzt und 7–12 h bei Raumtemperatur gerichtet. Das mit 100 ml Wasser versetzte Reaktionsgemisch wird dreimal mit Ether ausgeschüttelt, die Extrakte gewaschen (Wasser, gesättigte Natriumhydrogencarbonat-Lösung, Wasser) und über Natriumsulfat getrocknet. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird am Kugelrohr destilliert (10^{-3} bis 10^{-1} Torr) und aus Petrolether (u. U. Etherzusatz) bei -30°C kristallisiert.

Ein eingegangen am 30. Oktober 1975 [Z 339]

- [1] C. Grundmann u. P. Grünanger: The Nitrile Oxides. Springer, Berlin 1971, S. 96ff., Tabelle S. 188ff.; M. Christl u. R. Huisgen, Chem. Ber. 106, 3345 (1973); zit. L. T. Mukaiyama u. T. Hoshino, J. Am. Chem. Soc. 82, 5339 (1960)
- [2] G. Drehfahl u. H.-H. Hörrhold, Chem. Ber. 97, 159 (1964), überführten Alkene mit Ethyl-cyanoacetat-N-oxid unter Verlängerung der C-Kette um zwei Kohlenstoffatome in α -Amino- γ -hydroxsäuren.
- [3] G. H. Timms u. E. Wildsmith, Tetrahedron Lett. 1971, 195.
- [4] Vgl. G. Bianchi, R. Gandolfi u. P. Grünanger, J. Heterocycl. Chem. 5, 49 (1968); G. Bianchi, A. Gambo-Invernizzi u. R. Gandolfi, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I, 1974, 1757.
- [5] Intermediäre endo-Anionen (4) werden bei der Isoxazolin \rightarrow Aziridin-Umwandlung postuliert [6]
- [6] A. I. Meyers: Heterocycles in Organic Synthesis. Wiley, New York 1974
- [7] Vgl. Ketoxim-1,4-Dianionen: C. F. Beam, M. C. D. Dyer, R. A. Schwarz u. C. R. Hauser, J. Org. Chem. 35, 1806 (1970).
- [8] Anmerkung bei der Korrektur (2. Dez. 1975): Anion von Dibenzylketon-O-methyloxim s. T. A. Spencer u. C. W. Long, Tetrahedron Lett. 1975, 3889.
- [9] G. Büchi u. J. C. Vedera, J. Am. Chem. Soc. 94, 9128 (1972); C. Kashima, Y. Yamamoto u. Y. Tsuda, J. Org. Chem. 40, 526 (1975).

Tellur(IV)-jodid: Tetramere Te₄J₁₆-Moleküle im festen Zustand^[**]

Von Volker Paulat und Bernd Krebs^[†]

Die Strukturen bisher untersuchter Chalkogen(IV)-halogenide werden entscheidend durch die stereochemische Aktivität des freien Elektronenpaares an S^{IV}, Se^{IV} oder Te^{IV} bestimmt: Während SF₄ und SeF₄ (ebenso gasförmiges TeCl₄)^[11] die von der VSEPR-Theorie^[2] vorausgesagte monomere C_{2v}-Struktur besitzen, sind im festen TeF₄ quadratisch-pyramidal TeF₅-Gruppierungen über Polyederecken zu Ketten verknüpft, wobei das lokalisierte nichtbindende Elektronenpaar am Tellur (E) die Koordination formal zu einem TeF₅E-Octaeder ergänzt^[13]. Im festen TeCl₄^[4], TeBr₄^[5] und SeCl₄^[6] liegen tetramere Moleküle mit Cuban-Struktur vor, in denen das Chalkogenatom verzerrt-oktaedrisch koordiniert ist; das freie Elektronenpaar ist weitgehend delokalisiert.

Unsere Untersuchung des Tellur(IV)-jodids ergab nun eine neue, bei binären anorganischen Verbindungen im festen Zustand bisher nicht beobachtete Molekülstruktur.

[†] Prof. Dr. B. Krebs und Dipl.-Chem. V. Paulat
Fakultät für Chemie der Universität
48 Bielefeld, Universitätsstraße

[**] Diese Arbeit wurde aus Mitteln des Landes Nordrhein-Westfalen und vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.