

Bifunktionelle Ylide (10), $n > 4$, setzen sich mit (2) zu makrocyclischen Polyolefinen um; so liefert das aus 1,10-Dibromdecan erhältliche Bis(alkylen-triphenylphosphoran) (10), $n=8$ ein Gemisch 20-, 30-, 40-, 50- und 60-gliedriger Ringe mit zwei bis sechs Doppelbindungen^[2].

Die präparativen Vorteile der neuen Oxidationsmethode gegenüber der Autoxidation^[3] liegen a) in der genauen Dosierbarkeit des Oxidationsmittels, b) in den wesentlich milderen Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur -75°C), c) in der Möglichkeit, auch stabile Ylide, die von Sauerstoff nicht angegriffen werden, in 1,4-Diacylethylene oder 1,2-Diketone überführen zu können und d) in den höheren Ausbeuten; so entsteht aus dem von Axerophthen abgeleiteten Ylid mit (2a) in 75% Ausbeute β -Carotin^[4].

Im Gegensatz zu anderen Oxidationen mit (2)^[1b,c] wird der Sauerstoff von (2) auf (1) oder (8) nicht als Singulett-sauerstoff ($^1\text{O}_2$) übertragen^[5]. Der Zerfall von (2a) in Triphenylphosphat (3a) und $^1\text{O}_2$ beginnt, wie man ^{31}P -kernresonanzspektroskopisch verfolgen kann, mit merklicher Geschwindigkeit erst ab -30°C ^[1c], der des Adduktes (2b) aus Ozon und 4-Ethyl-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan bei 0°C ^[1c] [^{31}P -NMR (Toluol): (2a): $\delta = +63.0$, (2b): $+42.5$, (3a): $+18.1$, (3b): $+9.5$, (4): $\delta = 24.1$ ppm]^[6].

Vereinigt man bei -75°C eine salzfreie Lösung von Butylen-triphenylphosphoran (1), $\text{R}^1 = \text{C}_3\text{H}_7$ mit (2a) oder (2b), so findet man im ^{31}P -Kernresonanzspektrum bei dieser Temperatur kein Signal für (2a) bzw. (2b). Stattdessen erscheinen die Signale des Phosphates (3a) bzw. (3b) und des Triphenylphosphanoxids (4) neben denen einer neuen Verbindung mit pentavalentem Phosphor bei $\delta = +59.5$ ppm^[6], die wir für das primär bei der Wittig-Reaktion zwischen (1) und (5) (jeweils $\text{R}^1 = \text{C}_3\text{H}_7$) entstehende Cycloaddukt halten^[7] und der wir die Struktur des Oxaphosphetans (6) zuordnen. In Übereinstimmung mit diesem Postulat tritt ein Signal an der gleichen Stelle auf, wenn man bei -75°C (1), $\text{R}^1 = \text{C}_3\text{H}_7$ und Butyraldehyd (5), $\text{R}^1 = \text{C}_3\text{H}_7$ zur Reaktion bringt. In beiden Fällen nimmt die Intensität dieses Signals bei langsamer Temperatursteigerung ab, bis es bei 0°C ganz verschwunden ist. Gleichzeitig wächst das Signal von (4).

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer vorzugsweise lithiumsalzfreien Lösung der Ylide (1) oder (8) in Toluol^[8] (stark basische Ylide mit $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Alkyl- oder Aryl-}$ oder Dichlormethan „stabile“ Ylide mit R^1, R^2 oder $\text{R}^3 = \text{COR}^4$) tropft man unter Rühren bei -70 bis -80°C eine auf die gleiche Temperatur gekühlte Lösung von (2a)^[1a] in Toluol bzw. Dichlormethan. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen, saugt eventuell ausgefallenes Natriumhalogenid ab und destilliert das Lösungsmittel ab. Die weitere Aufarbeitung richtet sich nach den Eigenschaften der Olefine (7) oder Ketone (9).

Eingegangen am 3. Februar 1976 [Z 404]

CAS-Registry-Nummern:

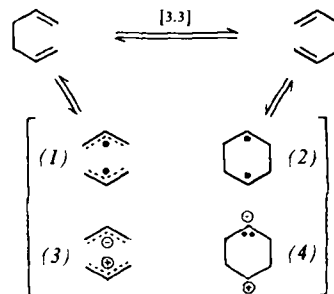
(1), $\text{R}^1 = n\text{-C}_1, \text{H}_{23}$: 54208-04-7 / (1), $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$: 16721-45-2 / (1), $\text{R}^1 = p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$: 21960-26-9 / (1), $\text{R}^1 = p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$: 6933-17-1 / (1), $\text{R}^1 = \text{C}_9\text{H}_{21}$: 51283-60-4 / (1), $\text{R}^1 = \text{CH}_3\text{-CO}$: 1439-36-7 / (1), $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}$: 859-65-4 / (1), $\text{R}^1 = \text{CH}_3\text{O-CO}$: 2605-67-6 / (2a): 29833-83-8 / (2b): 58594-17-5 / (3a): 115-86-6 / (3b): 1005-93-2 / (4): 13360-92-4 / (8), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$: 4214-38-4 / (8), $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}^2 = \text{CH}_3$: 58594-19-7 / (8), $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}, \text{R}^2 = \text{CH}_3$: 1450-07-3 / (8), $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}, \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$: 30416-76-3 / 12-Tetracosen: 58594-18-6 / Stilben: 588-59-0 / 4,4'-Dimethoxystilben: 4705-34-4 / 4,4'-Dinitrostilben: 2501-02-2 / β -Carotin: 7235-40-7 / 1,2-Diacetylen: 4436-75-3 / 1,2-Dibenzoyl: 4070-75-1 / Fumarsäuredimethylester: 624-49-7 / Benzophenon: 119-61-9 / Acetophenon: 98-86-2 / Methyl-phenyldiketon: 579-07-7 / Benzil: 134-81-6.

- [1] a) Q. E. Thompson, J. Am. Chem. Soc. 83, 845 (1961); b) R. W. Murray u. M. C. Kaplan, *ibid.* 91, 5358 (1969); c) M. E. Brennan, Chem. Commun. 1970, 956; d) A. P. Schaap, A. L. Thayer, G. R. Faler, K. Goda u. T. Kimura, J. Am. Chem. Soc. 96, 4025 (1974).
- [2] Vgl. dazu H. J. Bestmann u. H. Pfüller, Angew. Chem. 84, 528 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 508 (1972).
- [3] H. J. Bestmann u. O. Kratzer, Chem. Ber. 96, 1899 (1963).
- [4] Vgl. dazu H. J. Bestmann u. O. Kratzer, Angew. Chem. 73, 757 (1961); H. J. Bestmann, O. Kratzer, R. Armsen u. E. Maekawa, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 760.
- [5] Vgl. dazu die in die gleiche Richtung deutenden Befunde von P. D. Bartlett u. G. D. Mendenhall, J. Am. Chem. Soc. 92, 210 (1970); A. P. Schaap u. P. D. Bartlett, *ibid.* 92, 6055 (1970).
- [6] 100-MHz-Puls-Fourier-Transform-Spektren, aufgenommen von -90 bis 0°C mit Triphenylphosphanoxid als innerem Standard und umgerechnet auf 85% H_3PO_4 als externen Standard, ohne Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung (± 0.3 ppm).
- [7] E. Vedejs u. K. A. J. Snoble, J. Am. Chem. Soc. 95, 5778 (1973); H. J. Bestmann u. W. Downey, unveröffentlicht; W. Downey, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1975; M. Schlosser, A. Piskala, C. Tarchini u. H. B. Tuong, Chimia 29, 341 (1975).
- [8] Darstellungsmethoden vgl. H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 651 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 583 (1965); H. J. Bestmann, W. Stransky u. O. Vostrowsky, Chem. Ber., im Druck.

Cope-Umlagerungen mit dipolaren Zwischenprodukten^[**]

Von Rudolf Gompper und Wolf-Rüdiger Ulrich^[*]

Die Cope-Umlagerung kann entweder als konzentrierte sigmatrope [3,3]-Umlagerung^[1] oder als Zweistufenprozess mit den Zwischenstufen (1)^[2], (2)^[3], (3)^[4] oder (4) beschrieben werden.



Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über dipolare Zwischenprodukte (5) bei Cycloadditionen^[5] haben wir versucht, Zwischenstufen des Typs (4) bei Cope-Umlagerungen durch Donor- und Acceptor-Reste zu stabilisieren und sie in Form der Derivate (6) durch Reaktionen nachzuweisen (vgl. Schema 1b), wie sie von den (isolierbaren) Zwischenprodukten (5) bei [2+2]-Cycloadditionen bekannt sind (vgl. Schema 1a). Polare Cope-Umlagerungen gemäß Schema 1b würden einen weiteren Zugang zu 1,4-Dipolen eröffnen und im übrigen die Bedeutung von Substituenteneffekten durch das Auftreten von Zwischenprodukten auch bei symmetrieeerlaubten pericyclischen Prozessen dokumentieren. Die α, α' -Anellierung von cyclischen Ketonen^[6] läßt sich mit dem intermediären Auftreten von Zwitterionen des Typs (6) erklären.

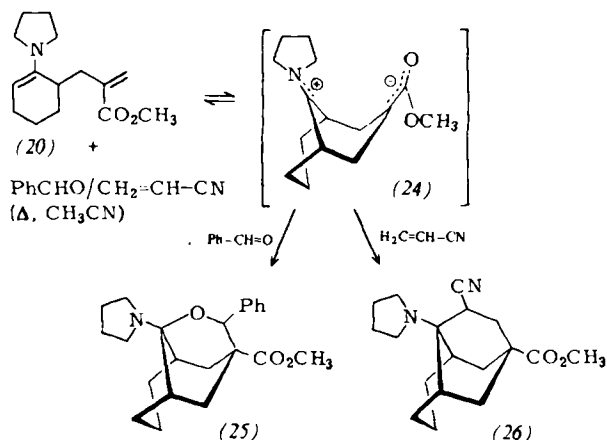
Durch Umsetzung von *N*-(1-Cyclohexenyl)pyrrolidin (7) mit β -Brom- α -benzylidenpropionphenon (8) entsteht das Salz (9) (Fp = $186\text{--}187^{\circ}\text{C}$). Behandlung von (9) mit Triethylamin (Verfahren A) ergibt in 80% Ausbeute das bicyclische Imoniumsalz (12) (es enthält 1 mol CH_2Cl_2 ; Fp = $237\text{--}239^{\circ}\text{C}$).

[*] Prof. Dr. R. Gompper und Dipl.-Chem. W.-R. Ulrich
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, 8000 München 2

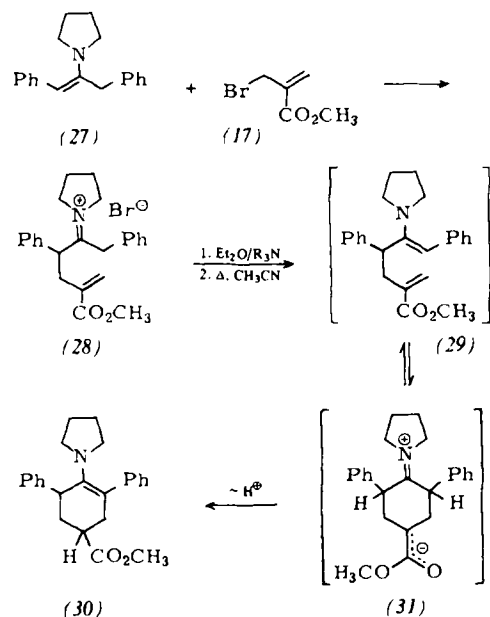
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

derholung der Prozedur ist die Intensität auf 26% gesunken; damit ist gezeigt, daß nunmehr überwiegend (19) vorliegt.

In dem 3:1-Gemisch aus (19) und (23) läßt sich die Cope-Umlagerung nachweisen. Nach 15 min Erhitzen einer 1proz. Benzollösung ist die Intensität des Triplets bei $\delta \approx 4.3$ wieder auf 45% gestiegen, nach 4tägigem Stehenlassen bei Raumtemperatur auf 55%.



Der Nachweis für die dipolare Zwischenstufe (22) und die nicht deuterierte Form (24) kann durch Erhitzen von (20) mit Benzaldehyd und Acrylnitril geführt werden. Es resultieren dabei die Cycloaddukte (25) (Ausbeute 90%; Fp = 144–145°C) bzw. (26) (Ausbeute 48%; Fp = 84–85°C).



Eine weitere der in Schema 1 aufgeführten Reaktionsmöglichkeiten der Zwischenstufe (6) läßt sich durch Einwirkung tertiärer Amine auf das Imoniumsalz (28) demonstrieren [erhalten aus (17) und (27) in Ether bei Raumtemperatur; Ausbeute 65%]. Versetzt man die Lösung von (28) in Ether mit Hünig-Basis (Diisopropylethylamin), so kann man nach Abtrennen des Hydrobromids, Verjagen des Ethers und Erhitzen des Rückstandes in Acetonitril das cyclische Enamin (30) isolieren (Ausbeute 72%; Fp = 114–115°C), wobei (29) und (31) als Zwischenprodukte anzunehmen sind.

Eingegangen am 5. Februar 1976 [Z 405a]

CAS-Registry-Nummern:

(7): 1125-99-1 / (8): 58703-26-7 / (9): 58703-27-8 / (10): 58703-28-9 / (12): 58703-29-0 / (13): 58703-30-3 /

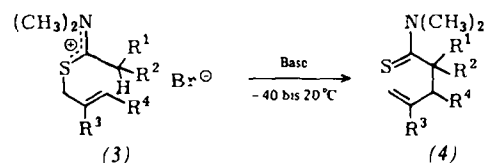
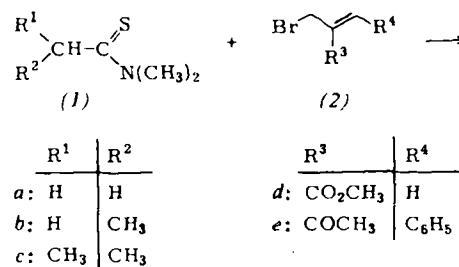
(14): 58703-31-4 / (15): 58703-32-5 / (16): 32528-28-2 / (17): 4224-69-5 / (18): 58703-33-6 / (19): 58703-34-7 / (20): 58703-35-8 / (21): 58703-36-9 / (23): 58703-37-0 / (25): 58703-38-1 / (26): 58703-39-2 / (27): 10321-68-3 / (28): 58703-40-5 / (30): 58703-41-6 / Deuteriotrifluoressigsäure: 599-00-8 / Benzaldehyd: 100-52-7 / Acrylnitril: 107-13-1.

- [1] R. B. Woodward u. R. Hoffmann: Die Erhaltung der Orbitalsymmetrie. Verlag Chemie, Weinheim 1970; W. v. E. Doering u. W. R. Roth, Tetrahedron 18, 67 (1962); M. J. Goldstein u. M. R. DeCamp, J. Am. Chem. Soc. 96, 7356 (1974); H.-J. Hansen u. H. Schmid, Tetrahedron 30, 1959 (1974).
- [2] J. A. Berson u. E. J. Walsh, J. Am. Chem. Soc. 90, 4729, 4730, 4732 (1968); G. S. Hammond u. C. C. de Boer, ibid. 86, 899 (1964); R. W. Thies, ibid. 94, 7074 (1972); M. Schneider, Angew. Chem. 87, 717 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 707 (1975).
- [3] W. v. E. Doering, V. G. Toscano u. G. H. Beasley, Tetrahedron 27, 5299 (1971); M. J. S. Dewar u. L. S. Wade, J. Am. Chem. Soc. 95, 290 (1973); H.-D. Martin, Nachr. Chem. Techn. 22, 412 (1974); H. Hopf, ibid. 23, 235 (1975).
- [4] D. C. Wigfield, S. Feiner, G. Malbach u. K. Taymaz, Tetrahedron 30, 2949 (1974).
- [5] R. Gompper, Angew. Chem. 81, 348 (1969); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 8, 312 (1969).
- [6] R. P. Nelson u. R. G. Lawton, J. Am. Chem. Soc. 88, 3884 (1966); R. P. Nelson, J. M. McEuen u. R. G. Lawton, J. Org. Chem. 34, 1225 (1969); J. M. McEuen, R. P. Nelson u. R. G. Lawton, ibid. 35, 690 (1970); H. Stetter u. G. Thomas, Chem. Ber. 101, 1115 (1968); H. Stetter, K.-D. Rämisch u. K. Elfert, Justus Liebigs Ann. Chem. 1974, 1322.

Hetero-Cope-Umlagerungen mit dipolaren Zwischenprodukten^[**]

Von Rudolf Gompper und Wolf-Rüdiger Ulrich^[*]

Cope-Umlagerungen von 1,5-Hexadienen, die in 2-Position einen Donorrest, in 5-Position einen Acceptorrest tragen, laufen sehr viel schneller ab als Umlagerungen von in diesen Positionen „neutral“ substituierten Verbindungen, und es lassen sich 1,4-dipolare Zwischenprodukte nachweisen^[1]. Auch die Geschwindigkeit von Hetero-Cope-Umlagerungen wird durch Donor-Acceptor-Reste gesteigert (vgl.^[2]): Aus den Thioamiden (1) und den Allylbromiden (2) erhält man (Ether,



Rückfluß) die Salze (3) in sehr guten Ausbeuten [(3ad): Fp = 98–100°C; (3bd): Fp = 113–114°C; (3cd): Fp = 93–94°C; (3ae): Fp = 103–105°C (Zers.); (3be): Fp = 126–

[*] Prof. Dr. R. Gompper und Dipl.-Chem. W.-R. Ulrich
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlsruhe 23, 8000 München 2

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