

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

Die präparativen Vorteile der neuen Oxidationsmethode gegenüber der Autoxidation<sup>[3]</sup> liegen a) in der genauen Dosierbarkeit des Oxidationsmittels, b) in den wesentlich milderden Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur  $-75^{\circ}\text{C}$ ), c) in der Möglichkeit, auch stabile Ylide, die von Sauerstoff nicht angegriffen werden, in 1,4-Diacetylene 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  $\beta$ -Carotin<sup>[4]</sup>.

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

Vereinigt man bei  $-75^{\circ}\text{C}$  eine salzfreie Lösung von Butylienen-triphenylphosphoran (1),  $\text{R}^1 = \text{C}_3\text{H}_7$ , mit (2a) oder (2b), so findet man im  $^{31}\text{P}$ -Kernresonanzspektrum bei dieser Temperatur kein Signal für (2a) bzw. (2b). Stattdessen erscheinen die Signale des Phosphates (3a) bzw. (3b) und des Triphenylphosphinoxids (4) neben denen einer neuen Verbindung mit pentavalentem Phosphor bei  $\delta = +59.5$  ppm<sup>[6]</sup>, 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<sup>[7]</sup> 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  $-75^{\circ}\text{C}$  (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  $0^{\circ}\text{C}$  ganz verschwunden ist. Gleichzeitig wächst das Signal von (4).

#### Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer vorzugsweise lithiumsalzfreien Lösung der Ylide (1) oder (8) in Toluol<sup>[8]</sup> (stark basische Ylide mit  $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Alkyl- oder Aryl-}$  oder Dichlormethan („stabile“ Ylide mit  $\text{R}^1, \text{R}^2$  oder  $\text{R}^3 = \text{COR}^4$ ) tropft man unter Röhren bei  $-70$  bis  $-80^{\circ}\text{C}$  eine auf die gleiche Temperatur gekühlte Lösung von (2a)<sup>[1a]</sup> 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:

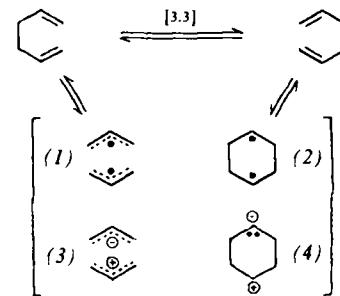
(1),  $\text{R}^1 = n\text{-C}_1\text{H}_{23}$ : 54208-04-7 / (1),  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$ : 16721-45-2 /  
 (1),  $\text{R}^1 = p\text{-CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4$ : 21960-26-9 /  
 (1),  $\text{R}^1 = p\text{-NO}_2\text{---C}_6\text{H}_4$ : 6933-17-1 /  
 (1),  $\text{R}^1 = \text{C}_{19}\text{H}_{27}$ : 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),  $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$ ,  $\text{R}^2 = \text{CH}_3$ : 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-Tetraenen: 58594-18-6 /  
 Stilben: 588-59-0 / 4,4'-Dimethoxystilben: 4705-34-4 /  
 4,4'-Dinitrostilben: 2501-02-2 /  $\beta$ -Carotin: 7235-40-7 /  
 1,2-Diacetylene: 4436-75-3 / 1,2-Dibenzoylene: 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. Falter, 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. Arnsen 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  $0^{\circ}\text{C}$  mit Triphenylphosphinoxid als innerem Standard und umgerechnet auf 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  als externen Standard, ohne Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung ( $\pm 0.3$  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<sup>[\*\*]</sup>

Von Rudolf Gompper und Wolf-Rüdiger Ulrich<sup>[\*]</sup>

Die Cope-Umlagerung kann entweder als konzentrierte sigmatrope [3.3]-Umlagerung<sup>[11]</sup> oder als Zweistufenprozess mit den Zwischenstufen (1)<sup>[2]</sup>, (2)<sup>[3]</sup>, (3)<sup>[4]</sup> oder (4) beschrieben werden.

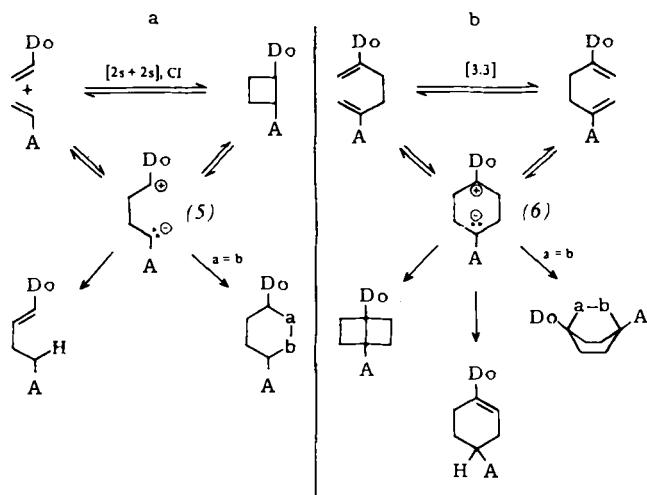


Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über dipolare Zwischenprodukte (5) bei Cycloadditionen<sup>[5]</sup> haben wir versucht, Zwischenstufen des Typs (4) bei Cope-Umlagerungen durch Donor- und Acceptor-Reste zu stabilisieren und sie in Form der Derivate (6) durch Reaktionen nachzuweisen (vgl. Schema 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 symmetrielerlaubten pericyclischen Prozessen dokumentieren. Die  $\alpha, \alpha'$ -Anellierung von cyclischen Ketonen<sup>[6]</sup> lässt sich mit dem intermediären Auftreten von Zwwitterionen des Typs (6) erklären.

Durch Umsetzung von *N*-(1-Cyclohexenyl)pyrrolidin (7) mit  $\beta$ -Brom- $\alpha$ -benzylidenpropiophenon (8) entsteht das Salz (9) ( $\text{Fp} = 186-187^{\circ}\text{C}$ ). Behandlung von (9) mit Triethylamin (Verfahren A) ergibt in 80% Ausbeute das bicyclische Imoniumsalz (12) (es enthält 1 mol  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ;  $\text{Fp} = 237-239^{\circ}\text{C}$ ).

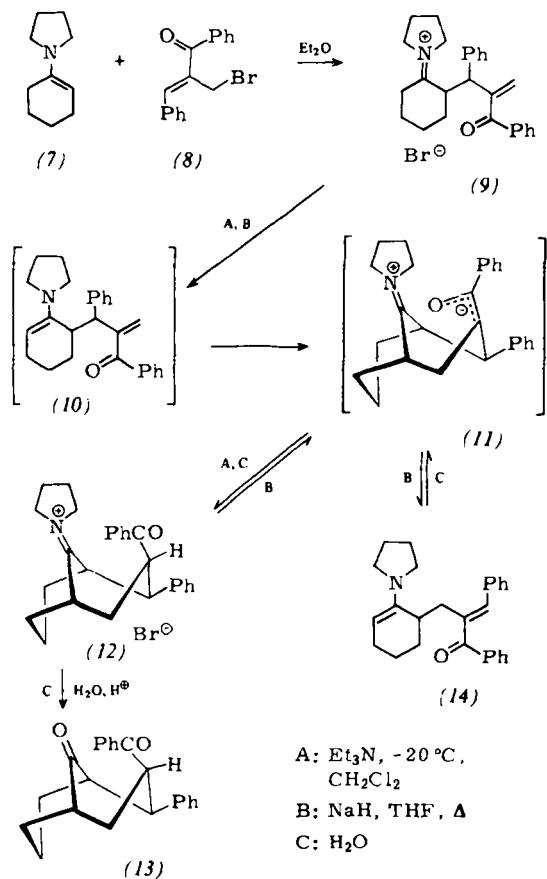
[\*] Prof. Dr. R. Gompper und Dipl.-Chem. W.-R. Ulrich  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Karlstraße 23, 8000 München 2

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



Schema 1. Abkürzungen: A = Acceptorgruppe, Do = Donorgruppe, CT = Konfigurationswechselwirkung.

aus dem durch saure Hydrolyse das Keton (13) hervorgeht ( $F_p = 104\text{--}105^\circ\text{C}$ ).

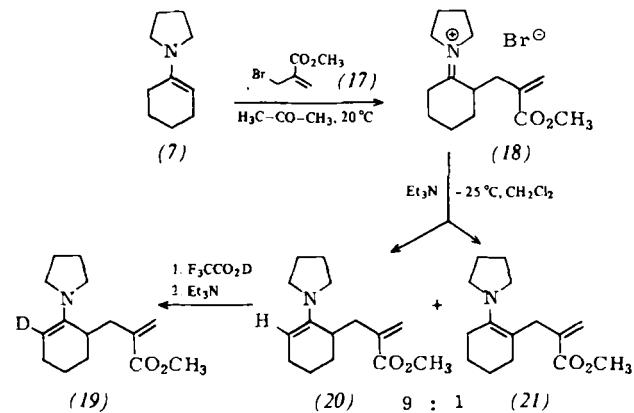


Erwärmst man die Salze (9) und (12) mit  $\text{NaH}$  in  $\text{THF}$  (Verfahren B), so gelangt man in beiden Fällen zum Enaminoketon (14) (Ausbeuten ca. 80 bzw. ca. 60%). Versetzt man die Lösung von (14) in  $\text{THF}$  mit 70proz. Perchlorsäure und anschließend mit Wasser, so resultiert das Diketon (15) ( $K_p = 170^\circ\text{C}/10^{-3}$  Torr).



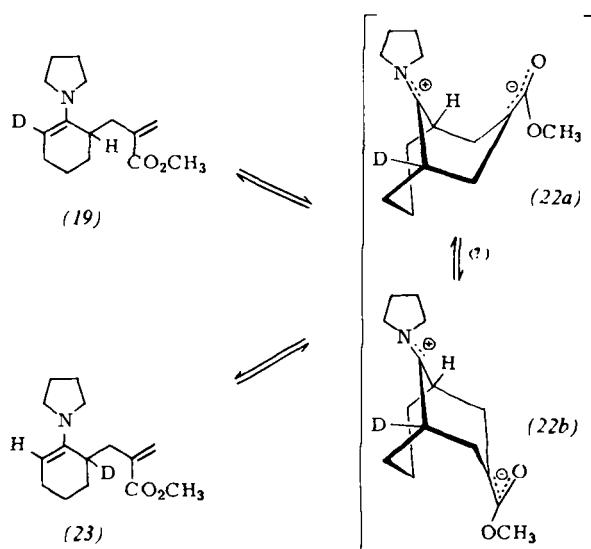
Das isomere Diketon (16) ( $F_p = 120^\circ\text{C}$ ) entsteht bei der sauren Hydrolyse von (9).

Die Überführung von (9) in (14) nach Verfahren B zeigt, daß eine Cope-Umlagerung des aus (9) primär gebildeten Enaminoketons (10) stattgefunden hat. Daß bei dieser Umlagerung von (10) in (14) das Zwitterion (11) als Zwischenprodukt aufgetreten sein muß, wird dadurch bewiesen, daß nach A aus (9) der Bicyclus (12) und aus diesem nach B wieder (14) entsteht. In dieses Schema einer zweistufigen („polaren“) Cope-Umlagerung paßt auch der Befund, daß sich beim Behandeln von (14) mit Wasser (Verfahren C) das Diketon (13) nachweisen läßt.



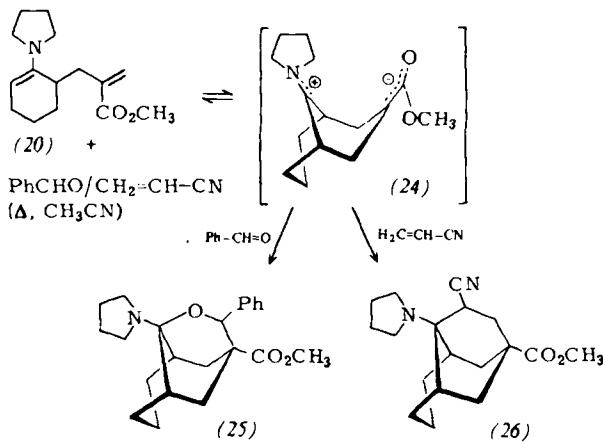
Da sich das Enaminoketon (10) nicht isolieren ließ, haben wir versucht, ähnliche polare Cope-Systeme zu synthetisieren. Die Umsetzung von (7) mit Brommethacrylsäureester (17) liefert das Salz (18) ( $F_p = 129\text{--}131^\circ\text{C}$ ) in 75% Ausbeute. Aus (18) erhält man mit Triethylamin ein Gemisch der Enamine (20) und (21) in 80% Ausbeute. Durch Kristallisation aus  $n$ -Pantan bei  $-60^\circ\text{C}$  kann (20) in reiner Form gewonnen werden.

Zur Deuterierung von (20) versetzt man seine Lösung in Dichlormethan bei  $-20^\circ\text{C}$  (diese Temperatur darf während der ganzen Operation nicht überschritten werden) mit der äquimolaren Menge Deuteriotrifluoressigsäure, gibt nach 30 min Triethylamin zu, entfernt dann das Solvens im Hochvakuum und nimmt den Rückstand in  $n$ -Pantan auf. Nach Filtration unter  $\text{N}_2$  wird das Solvens wiederum im Hochvakuum entfernt. Das  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rückstandes (in  $[\text{D}]_8\text{-Toluol}$ ) zeigt eine verringerte Intensität des Triplets des Ring-Vinylprotons bei  $\delta = 4.3$  auf 54% relativ zu den Signalen der beiden anderen Vinylprotonen bei  $\delta = 6.08$  und 5.3. Nach Wie-

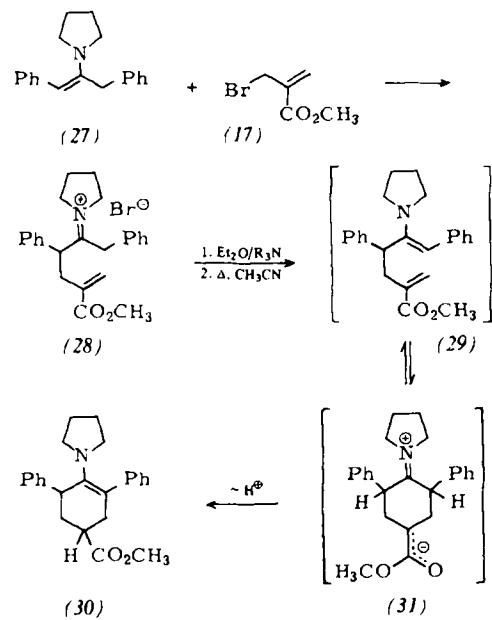


derholung der Prozedur ist die Intensität auf 26% gesunken; damit ist gezeigt, daß nunmehr überwiegend (19) vorliegt.

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  $\delta=4.3$  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-Base (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 /

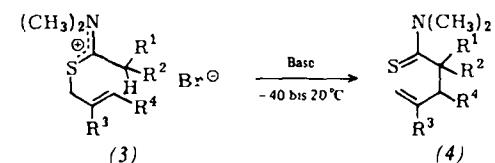
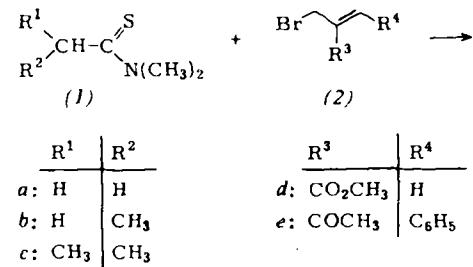
(14): 58703-31-4 / (15): 58703-32-5 / (16): 32528-28-2 /  
(17): 4224-69-5 / (18): 58703-33-6 / (19): 58703-34-7 /  
(20): 58703-35-8 / (21): 58703-36-9 / (23): 58703-37-0 /  
(25): 58703-38-1 / (26): 58703-39-2 / (27): 10321-68-3 /  
(28): 58703-40-5 / (30): 58703-41-6 /  
Deuteriotrifluoroessigsäure: 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. u. 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. u. 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. Malbacho 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. Rämsch u. K. Elfert, Justus Liebigs Ann. Chem. 1974, 1322.

## Hetero-Cope-Umlagerungen mit dipolaren Zwischenprodukten<sup>[\*\*]</sup>

Von Rudolf Gompper und Wolf-Rüdiger Ulrich<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup>. Auch die Geschwindigkeit von Hetero-Cope-Umlagerungen wird durch Donor-Acceptor-Reste gesteigert (vgl.<sup>[2]</sup>): 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  
Karlstraße 23, 8000 München 2

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