

zwei Tagen in Form von büschelartigen Kristallen. Man filtrierte alle zwei Tage das kristalline Produkt ab (Rohausbeute 90 %). Durch Umkristallisieren aus Chloroform/Essigester entfernte man ausgefallenes (1). Die Trennung von (2) und (3) (Verhältnis 94:6) und Spuren des *trans*-Bis-hydroperoxids gelang säulenchromatographisch (Kieselgel 60, Merck; Laufmittel: Ethylacetat/Ethanol 4:1). (2) und (3) bilden farblose Kristalle vom Zers.-P. >140°C (racemisches (2) vgl. [2a]).

Eingegangen am 14. Mai 1976 [Z 475]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 19943-27-2 / (2): 59685-08-4 / (3): 59643-65-1.

[1] H. Poisel u. U. Schmidt, Chem. Ber. 108, 2547 (1975), zit. Lit.; P. G. Sammes, Fortschr. Chem. Org. Naturst. 32, 51 (1975).

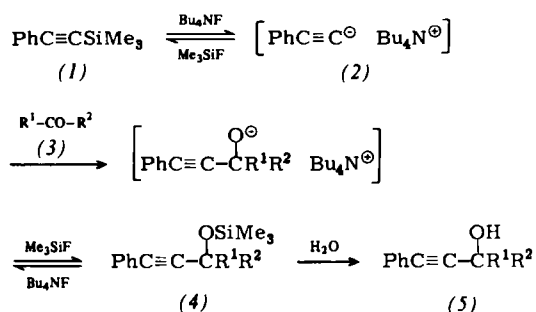
[2] a) E. Öhler, F. Tataruch u. U. Schmidt, Chem. Ber. 106, 165 (1973); b) ibid. 106, 396 (1973); c) J. Häusler u. U. Schmidt, ibid. 107, 2804 (1974).

Fluorid-katalysierte Addition von Silylacetylenen an Carbonylverbindungen

Von Eiichi Nakamura und Isao Kuwajima^[*]

Neuere Fortschritte bei der Erzeugung von Tetraalkylammoniumenolaten^[1] haben es ermöglicht, die einzigartige Reaktivität dieser Spezies zu erkennen^[2]. Darüber hinaus können Enole dank dieser Arbeiten ohne Anwendung starker Basen oder starker Säuren synthetisiert werden^[1]. Wir berichten hier über Umsetzungen neuartiger, aus Trimethylsilylacetylenen wie (1) hergestellter Acetylde (2) mit Carbonylverbindungen (3). Synthesereaktionen in stark saurer Lösung, bei denen ein Acetylen durch eine Silylgruppe aktiviert wird, sind bekannt^[3]. Die hier mitgeteilte Methode ist das erste Beispiel für eine derartige Verwendung von Silylgruppen unter praktisch neutralen Bedingungen.

Eine katalytische Menge Tetrabutylammoniumfluorid^[2] bewirkt die Addition von 1-Phenyl-2-trimethylsilylacetylenen (1) an Carbonylverbindungen (3), z. B. Aldehyde und aliphatische wie aromatische Ketone. Die Reaktion wird gewöhnlich in THF mit etwa 3 Mol-% des Katalysators durchgeführt und verläuft bei -78 bis +25°C meist glatt und in guten Ausbeuten (Tabelle 1). Die Addukte können entweder in silylierter Form (4) oder nach Hydrolyse mit verdünnter Essigsäure als Alkohole (5) isoliert werden. α,β -ungesättigte Alkohole verhalten sich uneinheitlich. Während Chalcon (3f) ausschließlich und in guter Ausbeute das Addukt (4f) liefert, reagieren gewöhnliche konjugierte Ketone, z. B. 2-Cyclohexanon, Methylvinylketon, Benzylidenacetone kaum oder gar nicht zu Addukten vom Typ (4). Demnach ist das Acetylid (2) weniger reaktiv als Lithiumphenylacetylid, das auch mit konjugierten Ketonen zufriedenstellende Resultate ergab. Die katalysierte Reaktion verläuft wahrscheinlich wie im Formelschema angegeben^[1].



[*] E. Nakamura und Prof. Dr. I. Kuwajima
Department of Chemistry, Tokyo Institute of Technology
Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152 (Japan)

Tabelle 1. Tetrabutylammoniumfluorid-katalysierte Reaktion von 1-Phenyl-2-trimethylsilylacetylen (1) mit Carbonylverbindungen (3). Die Reaktionen wurden in THF bei -20 bis 0°C unter Zusatz von 3 Mol-% des Katalysators durchgeführt.

	R ¹	R ²	(4) Ausb. [%]	(5) Ausb. [%]
a	H	Ph	76	
b	H	nC ₇ H ₁₅	70	
c	H	iBu		84
d	H	CH=CMc(CH ₂) ₂ CH=CMc ₂ [a]	62	
e	Ph	Ph	79	
f	Ph	CH=CH-Ph	83	
g	Ph	Et		72
h	—	—(CH ₂) ₅ —	87	

[a] Citral.

Die Methode läßt sich auch mit anderen Silylacetylenen als (1) anwenden. Beispielsweise reagierte 1-Trimethylsilyl-1-octin bei Raumtemperatur mit Benzophenon in guter Ausbeute zum Addukt.

Kürzlich sind ein allgemeiner Weg zu 1-Aryl-2-trialkylsilylacetylenen^[4] und eine Vorschrift zur Silylierung von Acetylenen in neutraler Lösung^[2] veröffentlicht worden. Die äußerst milden Bedingungen in Kombination mit der Zugänglichkeit der Silylacetylene machen die katalytische Reaktion auch zu einem wertvollen Hilfsmittel der Synthese.

1-(Phenylethynyl)-1-trimethylsilyloxycyclohexan (4h)

Eine Lösung von 287 mg (1.65 mmol) (1) und 147 mg (1.50 mmol) (3h) in 2 ml THF wird bei -20°C mit 14 mg (0.05 mmol) Tetrabutylammoniumfluorid versetzt und nach 5 min auf 0°C erwärmt. Nach 1 h wird die gelbe Reaktionsmischung mit Hexan verdünnt und filtriert. Das nach dem Eindampfen verbleibende gelbe Öl wird durch präparative Dünnschichtchromatographie gereinigt; Ausbeute 354 mg (87 %), K_p=115–117°C/1.0 Torr.

Eingegangen am 17. Mai 1976 [Z 478]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 2170-06-1 / (3a): 100-52-7 / (3b): 124-13-0 / (3c): 590-86-3 / (3d): 5392-40-5 / (3e): 119-61-9 / (3f): 94-41-7 / (3g): 93-55-0 / (3h): 108-94-1 / (4a): 59738-52-2 / (4b): 59738-53-3 / (4d): 59738-54-4 / (4e): 59738-55-5 / (4f): 59738-56-6 / (4h): 59738-57-7 / (5c): 15212-29-0 / (5g): 59738-58-8 / Bu₄NF: 429-41-4.

[1] I. Kuwajima u. E. Nakamura, J. Am. Chem. Soc. 97, 3257 (1975); E. Nakamura, M. Shimizu u. I. Kuwajima, Tetrahedron Lett. 1976, 1699.

[2] E. Nakamura, T. Murofushi, M. Shimizu u. I. Kuwajima, J. Am. Chem. Soc. 98, 2346 (1976).

[3] L. Birkofer, A. Ritter u. H. Uhlenbrauck, Chem. Ber. 96, 3280 (1963); D. R. M. Walton u. F. Waugh, J. Organomet. Chem. 37, 45 (1972); P. Burgeois, G. Merault u. R. Calas, ibid. 59, C4 (1973).

[4] R. Oliver u. D. R. M. Walton, Tetrahedron Lett. 1972, 5209.

Selbstkondensation von β -Dialkylaminocrotonaten: eine einstufige N,N-Dialkylanthranilat-Synthese^[**]

Von Roger L. N. Harris, John L. Huppertz und John N. Phillips^[*]

Die Selbstkondensation von Ethyl- β -aminocrotonat in Gegenwart von Phosphoroxidchlorid zum Pyridin (3) ist seit 1901 bekannt^[1]. Ein Schlüsselschritt dieser Reaktion ist der

[*] Dr. R. L. N. Harris, Dr. J. L. Huppertz und Dr. J. N. Phillips
CSIRO, Division of Plant Industry
P.O. Box 1600, Canberra City, A.C.T. (Australien)

[**] Amid-Säurechlorid-Addukte in der organischen Synthese, 7. Mitteilung. – 6. Mitteilung: Aust. J. Chem., im Druck.

Einbau des Stickstoffatoms als Ringglied. Wir fanden jetzt, daß die analoge Reaktion der *N,N*-Dialkylaminocrotonate (1), bei denen die Bildung eines Heterocyclus nicht ohne Desalkylierung möglich wäre, einen anderen Weg einschlägt, der in guter Ausbeute zu *N,N*-Dialkylanthranilsäure-Derivaten (2) führt.

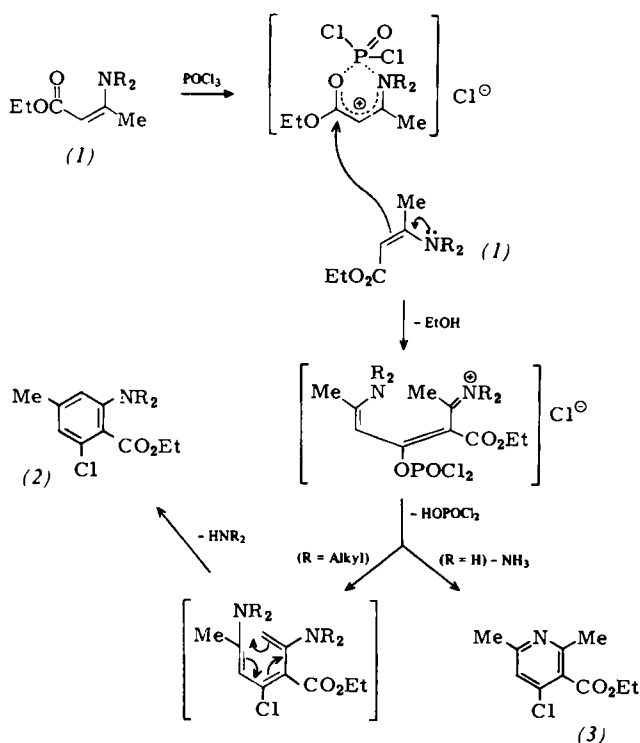


Tabelle 1. Aus Ethyl- β -dialkylaminocrotonaten (1) dargestellte Ethyl-*N,N*-dialkylanthranilate (2).

	R	R	Ausb. [%]	Kp [°C/Torr]
a	CH ₃	CH ₃	78	124–128/1.0
b	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅	88	130–132/1.0
c	—(CH ₂) ₄ —		89	[a]
d	—(CH ₂) ₅ —		89	160–163/1.0

[a] Fp = 78–79 °C; Prismen aus Methanol.

Die schwach exotherme Reaktion von Ethyl- β -dimethylaminocrotonat (1a) mit überschüssigem POCl₃ ergab ein blaßgelbes Öl, dessen Summenformel C₁₂H₁₆ClNO₂ (hochaufgelöstes Massenspektrum) die Entstehung des Produkts durch Selbstkondensation von (1a) unter Eliminierung von Dimethylamin, Wasser und Ethanol sowie Addition von HCl nahelegte. Das NMR-Spektrum (CDCl₃) war im Einklang mit einem Benzolring, der je einen Ethoxycarbonyl-, Methyl-, Chlor- und Dimethylaminosubstituenten trägt. Die beiden aromatischen Protonen erschienen als breite Singulets bei δ = 6.70 und 6.75.

Nach katalytischer Hydrogenolyse unter Abspaltung des Chlors und Hydrolyse des resultierenden Esters verblieb 4, *N,N*-Trimethylantranilsäure, die mit einer authentischen, durch Reaktion von 2-Chlor-4-methylbenzoesäure^[2] mit Dimethylamin in DMF in Gegenwart von Kupferacetat erhaltenen Probe identisch war. Die Umsetzung des Selbstkondensationsproduktes mit Sulfurylchlorid in Chloroform bei Raumtemperatur ergab ein vollständig substituiertes Trichlorbenzol-Derivat, d. h. die Positionen *ortho* und *para* zur Dimethylaminogruppe waren ursprünglich nicht substituiert. Das Selbstkondensationsprodukt ist demnach Ethyl-6-chlor-4, *N,N*-trimethylantranilat (2a). Die Reaktion scheint allgemein anwendbar zu sein (siehe Tabelle 1).

Ethyl-6-chlor-4, *N,N*-trimethylantranilat (2a)

100 g (1a) werden so langsam unter Rühren und Kühlung mit einem Leitungswasserbad zu 500 ml POCl₃ gegeben, daß die Temperatur nicht über 35 °C steigt. Nach Stehenlassen über Nacht und 1 h Erhitzen im Dampfbad wird überschüssiges POCl₃ im Vakuum (Rotationsverdampfer) entfernt und das zurückbleibende braune Öl mit 2 Liter Eiswasser bis zur vollständigen Hydrolyse des restlichen POCl₃ behandelt. Man extrahiert das Produkt mit Chloroform (3 × 150 ml), trocknet die vereinigten Extrakte durch Filtration über MgSO₄ und zieht das Chloroform im Vakuum ab. Das Öl (80 g) wird im Vakuum destilliert; Ausbeute 60 g (78%) vom Kp = 124–128 °C/1.0 Torr.

Eingegangen am 13. Mai 1976 [Z 477]

CAS-Registry-Nummern:

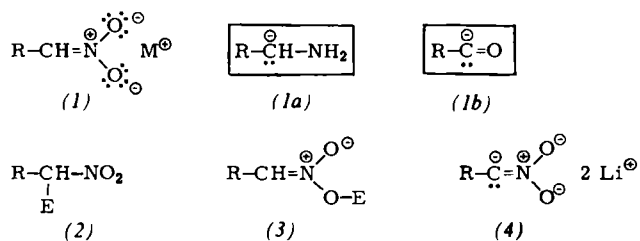
(1a): 14205-42-6 / (1b): 59222-31-0 / (1c): 2723-42-4 /
(1d): 36276-69-4 / (2a): 59686-37-2 / (2b): 59686-38-3 /
(2c): 59686-39-4 / (2d): 59686-40-7 / POCl₃: 10025-87-3.

[1] A. Michaelis u. K. v. Arend, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 34, 2284 (1901).
[2] A. A. Goldberg u. A. H. Wragg, J. Chem. Soc. 1958, 4227.

α,α -Doppeldeprotonierte Nitroalkane. Erhöhung der Nitronat-C-Nucleophilie^[**]

Von Dieter Seebach und Friedrich Lehr^[*]

Nitronate (1) sind synthetisch vielseitige Bausteine, wenn man bedenkt, daß die unter C—C-Verknüpfung mit Elektrophilen gebildeten Produkte (2) durch Reduktion in Amine [siehe (1a)] und durch Nef-Reaktion in Carbonylverbindungen [siehe (1b)] überführt werden können.



Leider läßt die Nucleophilie des C-Atoms in α -Stellung zum N-Atom von (1) zu wünschen übrig^[1]: Alkylierungen (außer mit Nitrobenzylhalogeniden oder intramolekular) und Acylierungen (außer mit Methoxymethylmagnesiumcarbonat oder Acylcyaniden) liefern die O-Derivate (3), und die Nitroaldolreaktion [(1) \rightarrow (2), E = R'R''C(OH)] verläuft um so schlechter, je mehr Substituenten an den zu verbindenden C-Atomen sitzen.

Wir fanden, daß sich diese Situation verbessern läßt: Zugabe von zwei Äquivalenten *n*-Butyllithium (1.6 molar in *n*-Hexan) zu einer bei –90 °C^[2] gerührten Lösung eines Nitroalkans (10 mmol) in THF/HMPT (50 ml/10 ml) führt zu Dilithium-Derivaten (4) (mit R = C₂H₅ bis –30 °C stabil), deren C-Nucleophilie im Vergleich zu (1) drastisch erhöht ist. So erhält man das Addukt (2), R = (CH₃)₂CH, E = C₆H₅CO, durch

[*] Prof. Dr. D. Seebach und Dipl.-Chem. F. Lehr
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, 6300 Gießen

[**] Teil der geplanten Dissertation von F. Lehr, Universität Gießen. – Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.