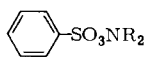


Cc1cc(C)cc(C)c1S(=O)(=O)NR2
$$\text{R}^1\text{M} \xrightarrow{(1a), (1b), (2a) \text{ oder } (2b)} \text{R}^1\text{-NR}_2$$

(3)
(4)

(3)	R'M	Aminierungs- reagens	(4)	als	Nachweis durch [a]	Fp [°C]	Ausb. [%]
(3a)	Methylolithium	(1a)	(4aa)	(4aa)·MeI	a. P.		45
(3b)	<i>n</i> -Butyllithium	(2b)	(4ab)	(4ab)·MeI	a. P.		39
(3c)	Phenylmagnesiumbromid	(1a), (2a)	(4ba)	(4ba)·MeI	a. P.		47
(3d)	1-Naphthyllithium	(1b)	(4cb)	(4cb)	a. P.		42
(3e)	1-Naphthylmagnesiumbromid	(1a), (2a)	(4da) ≡	(4da)	a. P.		69
(3f)	<i>cis,trans</i> -2,3-Diphenylcyclopropylmagnesiumbromid	(1a)		(4ea)	a. P.		69
(3g)	Tricyclo[4.1.0.0 ^{2,7}]hept-1-yllithium	(1a)	(4fa)	(4fa)	Anal.	66–68	47
(3h)	(Z)-1-Propenyllithium	(1a)	(4ga)	(4ga)	a. P., MS [b]		54
(3i)	1,2,3-Triphenylallyllithium	(1b)	(4hb)	(4hb)	a. P. [5]		28
(3j)	1,3-Diphenylallyllithium	(1a)	(4ia)	(4ia)-Pikrat	Anal.	167–168	38
		(1b)	(4ib)	(4ib)-Pikrat	Anal., MS	133–134	39
(3k)	1,3-Diphenyl-2- <i>tert</i> -butylallyllithium	(1a)	(4ja)	(4ja)-Pikrat	Anal.	173–174	37
(3l)	Cyclononatetraenyllithium	(1a)	(4ka)	(4ka)-Pikrat	Anal.	173–174	31
(3m)	Indenyllithium	(1a)	(4la) → (5) [c]	(4la)			69
				(5) [c]	a. P. [6]		
(3n)	Fluorenyllithium	(1a)	(4ma)	(4ma)	a. P. [e]	202–203	57
				(4ma)' [d]			
(3o)	2-Lithio-phenylcyanessigsäureethylester	(1a)	(4na) [f]	(4na)-Pikrat	a. P. [7]		61
		(1a)	(4oa)	(4oa)	Anal., MS		95

von 90 min eine Lösung von 9.8 g (45 mmol) Mesitylsulfonylchlorid in 40 ml CH_2Cl_2 hinzu. Nach einer weiteren Stunde bei -10°C wird das Reaktionsgemisch mit 100 ml Eiswasser geschüttelt, die organische Phase abgetrennt und die Wasserphase zweimal mit je 50 ml Ether gewaschen. Nach Trocknen der Etherphase mit MgSO_4 und Abziehen des Lösungsmittels bei 0°C fällt (*1a*) als farblose Kristallmasse aus. Umkristallisation aus Ether führt zu 9.3 g (85 %) (*1a*), $\text{Fp} = 101\text{--}102^\circ\text{C}$, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.28$ (s; *p*- CH_3), 2.60 (s; *o*- CH_3 und NMe_2), 6.87 (s; *m*-H).

N,N-Dimethyl-*cis,trans*-2,3-diphenylcyclopropylamin (4fa): 70 ml (6.1 mmol) einer etherischen Lösung von (3f) werden bei -10°C zu einer Suspension von 1.50 g (6.1 mmol) (1a) in 20 ml THF gegeben; unter Erwärmen auf 25°C wird 15 h gerührt. Nach der üblichen Aufarbeitung für Amine (2 N HCl, 2 N NaOH) ergibt die Umkristallisation aus Ether/Pentan 790 mg (47%) (4fa), farblose Kristalle vom $\text{Fp} = 66\text{--}68^{\circ}\text{C}$.

[7] C. K. Ingold, J. A. Jessor, J. Chem. Soc. 1929, 2357.

Von *Rudolf Herrmann* und *Ivar Uqi*^[*]

Wir vermuteten, daß Ferrocen (1) durch Isobutyraldehyd (2) in Trifluoressigsäure (TFA) unter Bildung von (3) elektrophil substituiert werden kann, welches sich mit (4) ins Gleichgewicht setzt.

Unsere Vermutung basierte auf der Bildung sehr stabiler α -Ferrocenylalkyl-Kationen aus α -Ferrocenyl-alkanolen in

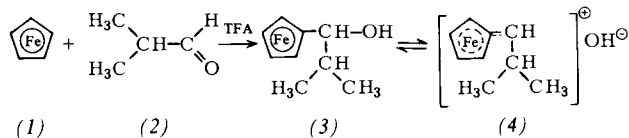
[*] Prof. Dr. I. Ugi, Dipl.-Chem. R. Herrmann

Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

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

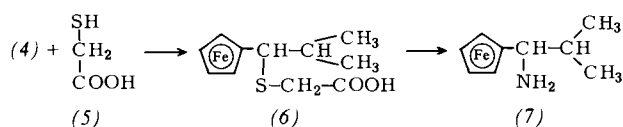
[3] G. H. Coleman, R. A. Forrester, J. Am. Chem. Soc. 58, 27 (1936); G. H. Coleman, J. L. Hermanson, H. L. Johnson, *ibid.* 59, 1896 (1937); M. Horiike, J. Oda, Y. Inouye, M. Ohno, Agric. Biol. Chem. 33, 292 (1969); T. Sheradsky, Z. Nir, Tetrahedron Lett. 1969, 77; T. Sheradsky, G. Solemnick, Z. Nir, Tetrahedron 28, 3833 (1972); D. H. R. Barton, L. Bould, D. L. J. Clive, P. D. Magnus, T. Hase, J. Chem. Soc. C 1971, 2204; S. Yamada, T. Oguri, T. Shioiri, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1972, 623; Chem. Pharm. Bull. Jpn. 23, 167 (1975); D. I. C. Scopes,

TFA^[1], der Erhöhung der elektrophilen Reaktivität von Carbonylverbindungen durch *O*-Protonierung^[2] und der Rolle, die das α -Ferrocenylisobutyl-Kation (4)^[4] in der Chemie des α -Ferrocenylisobutylamins (7) spielt^[3], (7) ist das asymmetrisch induzierende chirale Bezugssystem der Peptidsynthese durch stereoselektive Vierkomponenten-Kondensation^[4].



Löst man (1) und (2) in TFA (Konzentrationen je 1 mol/l), so entstehen laut ¹H-NMR-Spektrum^[5] innerhalb weniger Minuten erhebliche Mengen an (4).

Versetzt man das Reaktionsgemisch nach 30 min bei 20°C mit überschüssiger Thioglykolsäure (5)^[6,7], so erhält man bis zu 60% *S*-(α -Ferrocenylisobutyl)-thioglykolsäure (6), während 35% Ferrocen (1) zurückgewonnen werden können. Nach 3 h beträgt die Ausbeute an (6) 80%, und es kann kein Ferrocen mehr isoliert werden.



Diese Reaktion ist präparativ wichtig, weil (6) sich leicht in (7) überführen läßt, dessen bisherige Synthesen^[3] erheblich aufwendiger sind.

Arbeitsvorschrift

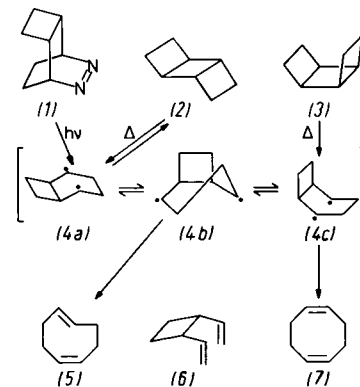
Synthese von (6): 1.86 g (10 mmol) (1) und 1.8 ml (20 mmol) (2) werden in 10 ml TFA gelöst und 3 h bei Raumtemperatur gerührt. Man gibt 5 ml (70 mmol) (5) zu, rührt 15 min und neutralisiert langsam mit gesättigter NaHCO₃-Lösung, bis die grünbraune Farbe in orange übergeht. Das Gemisch wird mit 100 ml 10proz. Natronlauge und 100 ml CH₂Cl₂ versetzt. Man trennt die Phasen, extrahiert die organische Phase noch einmal mit 100 ml 10proz. Natronlauge und zweimal mit je 100 ml Wasser und extrahiert schließlich die vereinigten wäßrigen Lösungen zweimal mit CH₂Cl₂. Die wäßrige Phase wird mit Schwefelsäure angesäuert, bis sich (6) in Form einer gelbweißen Trübung abzuschcheiden beginnt. Man extrahiert dreimal mit CH₂Cl₂, trocknet die vereinigten Extrakte mit Natriumsulfat und zieht das Lösungsmittel ab. (6) hinterbleibt als rotes Öl, das langsam kristallisiert. Es wird aus Ether und Cyclohexan umkristallisiert; Ausbeute 2.65 g (80%), Fp = 82°C.

Eingegangen am 30. Juni 1978 [Z 38]

Neuartige Bildungsweise von *cis,trans*-1,5-Cyclooctadien^[**]

Von Hans-Dieter Martin, Bernd Heiser und Michael Kunze^[*]

Hochgespannte, *trans*-konfigurierte Doppelbindungen in achthgliedrigen Ringen werden durch Eliminierung^[1a], Olefin-Inversion^[1b], elektrocyclische Ringöffnung^[1c], Cycloreversion^[1d] oder Thermolyse^[1e] erzeugt. Als photochemische Methode wird bisher die *cis,trans*-Isomerisierung *cis*-konfigurierter Doppelbindungen angewendet^[2]. Wir berichten hier über photochemische und thermische Fragmentierungen der cyclischen Azoverbindung (1)^[3], die in teilweise brauchbaren Ausbeuten zu *cis,trans*-1,5-Cyclooctadien (5) führen.



Ausgangspunkt der Studien an (1) war der frühere Befund, daß (5) ein Hauptprodukt der thermisch induzierten Valenzisomerisierung der Tricyclooctane (2) und (3) ist^[1e]; als produktbestimmende Zwischenstufe wurde ein Diradikaloid (4) mit drei ausgezeichneten Konformationen (4a)–(4c) postuliert, die die für eine stereoelektronisch günstige Spaltung erforderlichen geometrischen Voraussetzungen besitzen. Eine Konsequenz dieser Hypothese war die Suche nach weiteren Vorstufen für (4) und damit für (5). Vom präparativen Standpunkt aus schien die Fragmentierung von 7,8-Diazatricyclo[4.2.2.0^{2,5}]dec-7-en (1)^[3] am geeignetsten.

Bestrahlung von (1) ($\lambda_{\max} = 384 \text{ nm}$, $\epsilon = 164$) in Pentan ergibt erwartungsgemäß als Hauptprodukt (5). In Ether^[3] ist die Ausbeute an (5) wesentlich geringer (Tabelle 1). Die präparative Trennung der Produkte ist aufgrund der hohen Empfind-

Tabelle 1. Photolyse und Gasphasenthermolyse (Strömungssystem) von (1), (2) und (5). Bedingungen (A): Thermolyse bei 300°C/14 Torr; Bedingungen (B): Thermolyse bei 290°C/34 Torr.

Edukt	Bedingungen	Produktgemisch [%] [a]			
		(2)	(5)	(6)	(7)
(1)	h ν , Pentan	22	53	12	13
(1)	h ν , Acetonitril	19	59	11	11
(1)	h ν , Ether	45	18	19	18
(1)	h ν , Aceton	17	56	14	11
(2)	(A), 37% Umsatz	63	17	4	15
(2)	(B), 91% Umsatz	9	20	4	63
(5)	(B), 58% Umsatz		42	5	50
(1)	(B), 40% Umsatz	3	5	2	88

[a] In einigen Fällen enthält das Produktgemisch geringe Mengen an *trans*-1,2-Divinylnorbornen und 4-Vinylcyclohexen. Die Zusammensetzung des Produktgemisches wurde gaschromatographisch direkt nach der Photolyse oder Thermolyse bestimmt.

[*] Prof. Dr. H.-D. Martin, cand. chem. B. Heiser, Dipl.-Chem. M. Kunze Institut für Organische Chemie der Universität Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] 28. Mitteilung der Reihe „Kleine Ringe“. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der BASF AG unterstützt. – 27. Mitteilung: H.-D. Martin, R. Iden, H. J. Schiwiek, Tetrahedron Lett., im Druck.

- [1] T. D. Turbitt, W. E. Watts, J. Chem. Soc. Perkin II 1974, 177, 185.
- [2] V. A. Palm, Ü. L. Haldna, A. J. Talvik in S. Patai: The Chemistry of the Carbonyl Group. Interscience, New York 1966, S. 421 ff.
- [3] G. Eberle, I. Lagerlund, I. Ugi, R. Urban, Tetrahedron 34, 977 (1978), zit. Lit.
- [4] R. Urban, I. Ugi, Angew. Chem. 87, 67 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 61 (1975); R. Urban, G. Eberle, D. Marquarding, D. Rehn, H. Rehn, I. Ugi, ibid. 88, 644 (1976) bzw. 15, 627 (1976); R. Urban, D. Marquarding, I. Ugi, Hoppe-Seyler's Z. Physiol. Chem., im Druck.
- [5] V. I. Sokolov, P. V. Petrovski, A. A. Kaidze, O. A. Reutlov, J. Organomet. Chem. 76, C 15 (1974).
- [6] G. Eberle, I. Ugi, Angew. Chem. 88, 509 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 492 (1976).
- [7] A. Ratajczak, B. Misterkiewicz, J. Organomet. Chem. 91, 73 (1975).