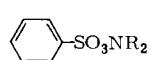
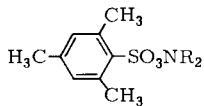
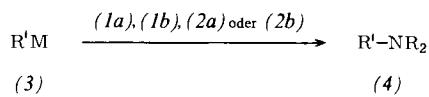


Tabelle 1. Synthese von tertiären Aminen (4) durch elektrophile Aminierung der „Carbanionen“ (3) bei -20 bis $+20^\circ\text{C}$ in Ether oder Ether/THF.



(1a), R = CH₃; (1b), R = C₂H₅ (2a), R = CH₃; (2b), R = C₂H₅



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

[a] a. P. = authentische Probe, Anal. = Elementaranalyse, MS = Massenspektrometrie. Alle Amine wurden ^1H -NMR-spektroskopisch nachgewiesen. [b] Die Synthese von (4ga), das gegenüber Elektrophilen (z. B. H⁺ und O₂) sehr empfindlich ist, wurde auf unabhängigem Weg bestätigt; G. Szeimies, Universität München, persönliche Mitteilung. [c] (4la) = N,N-Dimethyl-2,4,6,8-cyclononatetraenylamin; (5) = N,N-Dimethyl-3a,7a-dihydro-1H-1-indenylamin. [d] (4ma) = N,N-Dimethyl-1H-1-indenylamin; (4ma)' = N,N-Dimethyl-1H-3-indenylamin. [e] Die Umsetzung von (4ma) + (4ma)' mit CH₃I liefert ein analysenreines Ammoniumiodid, Fp = 145–146°C (Zers.). [f] N,N-Dimethyl-9-fluorenylamin.

von 90 min eine Lösung von 9.8 g (45 mmol) Mesitylsulfonylchlorid in 40 ml CH₂Cl₂ hinzufügt. 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 MgSO₄ und Abziehen des Lösungsmittels bei 0°C fällt (1a) als farblose Kristallmasse aus. Umkristallisation aus Ether führt zu 9.3 g (85 %) (1a), Fp = 101–102°C, ^1H -NMR (CDCl₃): δ = 2.28 (s; *p*-CH₃), 2.60 (s; *o*-CH₃ und NMe₂), 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 Erwärmung 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 Fp = 66–68°C.

Eingegangen am 28. Juni 1978 [Z 35]

[1] Aus den Diplomarbeiten von N. Mayer und M. Bernheim, Universität München 1977 bzw. 1978.

[2] Zusammenfassungen: E. Schmitz, Usp. Khim. 45, 54 (1976); Y. Tamura, J. Minamikawa, M. Ikeda, Synthesis 1977, 1.

[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,

A. F. Kluge, J. A. Edwards, J. Org. Chem. 42, 376 (1977); siehe auch H. C. Brown, W. R. Heydkamp, E. Breuer, W. S. Murphy, J. Am. Chem. Soc. 86, 3565 (1964).

[4] (1a), Fp = 101–102°C (Zers.); (1b), Fp = 68–69°C (Zers.); (2a), Fp = –3 bis 0°C (Zers.); (2b), Fp = 50–51°C (Zers.). Nach Umkristallisation aus Ether lassen sich (1a) und (1b) unbegrenzt, (2a) und (2b) einige Wochen im Kühlschrank lagern. Explosions, die bei wasserfreiem (1), R = H, auftreten (siehe R. Y. Ning, Chem. Eng. News 51, (17. Dez.), S. 37 (1973)), konnten wir nicht beobachten.

[5] J. Sauer, H. Prahls, Tetrahedron Lett. 1966, 2863.

[6] J. M. Brown, M. Ogilvy, J. Am. Chem. Soc. 96, 292 (1974).

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

Direkte Bildung des α -Ferrocenylisobutyl-Kations aus Ferrocen und Isobutyraldehyd^{**}

Von Rudolf Herrmann und Ivar Ugi^{**}

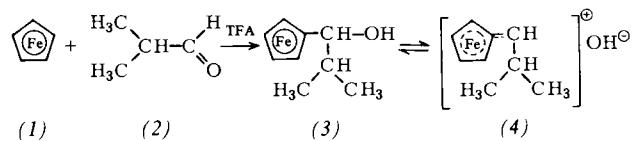
Wir vermuteten, daß Ferrocen (1) durch Isobutyraldehyd (2) in Trifluoressigsäure (TFA) unter Bildung von (3) elektrophil substituiert werden kann, welches sich mit (4) ins Gleichgewicht setzt.

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

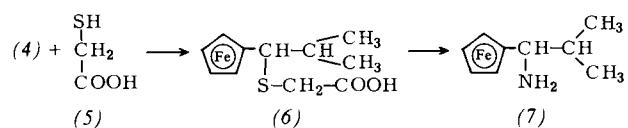
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

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 -Ferrocenylisobutyl-amins (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, röhrt 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 abzuscheiden 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.

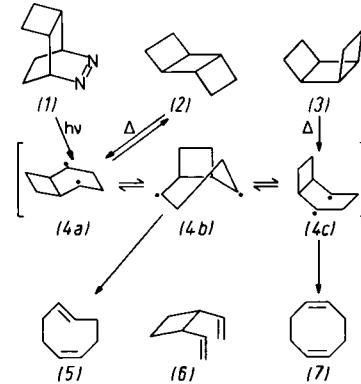
Eingegangen am 30. Juni 1978 [Z 38]

- [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-Seylers Z. Physiol. Chem., im Druck.
- [5] V. I. Sokolov, P. V. Petrovski, A. A. Kaidze, O. A. Reutlov, J. Organomet. Chem. 76, C15 (1974).
- [6] G. Eberle, I. Ugi, Angew. Chem. 88, 509 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 492 (1976).
- [7] A. Ratajczak, B. Misteckiewicz, J. Organomet. Chem. 91, 73 (1975).

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

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

Hochgespannte, *trans*-konfigurierte Doppelbindungen in achtgliedrigen 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 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) ($\lambda_{\text{max}} = 384 \text{ nm}, \epsilon = 164$) 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)	hv, Pentan	22	53	12	13
(1)	hv, Acetonitril	19	59	11	11
(1)	hv, Ether	45	18	19	18
(1)	hv, 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-Divinylcyclobutan 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. Schiwek, Tetrahedron Lett., im Druck.