

Arbeitsvorschrift

Zu 4.6 g (10 mmol) (1)^[5] in 15 ml wasserfreiem Dichlormethan gibt man 4.6 g (30 mmol) CCl₄. Die Lösung färbt sich schnell gelb und erwärmt sich. Nach 50 min wird die braune Lösung bei vermindertem Druck eingeeengt. Dabei fällt schlagartig ein gelber Feststoff aus. Man gibt 40 ml Pentan zu, filtriert, wäscht mit 10 ml Pentan und trocknet: Ausbeute: 4.1 g (90%) C₂₅H₂₀Cl₂P₂ (2), Zp=150°C; M⁺ bei m/e=452; ³¹P{H}-NMR (C₆H₆/C₆D₆, H₃PO₄ ext.): δ=+20.7 (s); ¹H-NMR (CD₂Cl₂): δ=7–8.5 (m).

Eingegangen am 14. November 1978 [Z 141]

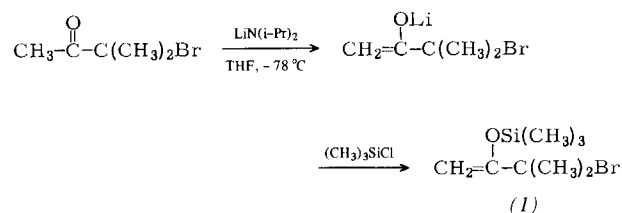
- [1] 15. Mitteilung über Phosphor-Kohlenstoff-Halogen-Verbindungen. – 14. Mitteilung: R. Appel, G. Erbelding, Tetrahedron Lett. 1978, 2689.
 [2] R. Appel, F. Knoll, H. D. Wihler, Angew. Chem. 89, 415 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 402 (1977).
 [3] R. Appel, H. D. Wihler, Chem. Ber. 111, 2054 (1978).
 [4] J. J. Richard, K. E. Burke, J. W. O'Laughlin, C. V. L. Banks, J. Am. Chem. Soc. 83, 1722 (1961).
 [5] R. Appel, K. Geisler, H. F. Schoeler, Chem. Ber., im Druck.

3-Brom-3-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1-buten – ein neues Cycloadditionsreagens^[1]

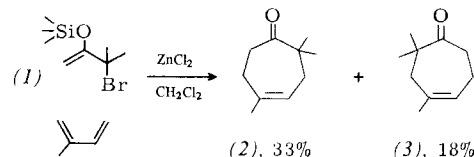
Von Hideki Sakurai, Akihiko Shirahata und Akira Hosomi^[*]

Wir fanden, daß 3-Brom-3-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1-buten (1) in guter Ausbeute aus 3-Brom-3-methyl-2-butanon erhalten werden kann und ein nützliches Reagens für die Synthese sieben- bzw. fünfgliedriger cyclischer Ketone aus 1,3-Dienen bzw. Olefinen ist.

(1) bildet mit 1,3-Dienen in Dichlormethan in Gegenwart von Zinkchlorid Cycloheptenone, d.h. [3+4]-Cycloaddukte,



in guten bis ausgezeichneten Ausbeuten (Tabelle 1). Mit Isopren (Versuch Nr. 4) konnten Karahanaenon (2)^[2] und sein



Regioisomer (3) erhalten werden. Daneben entstanden mit Isopren und mit 1,3-Butadien in geringeren Ausbeuten auch [3+2]-Cycloaddukte.

Mit Styrolderivaten bildeten sich [3+2]-Cycloaddukte als Hauptprodukte (Tabelle 1). Beispielsweise ergab 2-(p-Methylphenyl)-1-propen (Versuch Nr. 7) das aromatische Sesquiterpen (±)-α-Cuparenon (4)^[3] und sein Regioisomer (5). Auch hier war Zinkchlorid der beste der geprüften Katalysatoren.

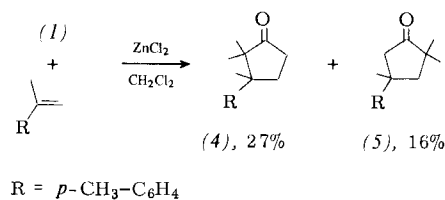


Tabelle 1. Cycloaddition von 3-Brom-3-methyl-2-(trimethylsiloxy)-1-buten (1) an 1,3-Diene und Olefine in Gegenwart von Zinkchlorid in wasserfreiem Dichlormethan. Von allen Produkten wurden korrekte Analysenwerte sowie passende NMR-, IR- und Massenspektren erhalten.

Nr.	(1) (mmol)	Dien oder Olefin (mmol)	Reaktionsbedingungen (RT = Raumtemp.)	Produkte Ausb. [%] [a]
1	(5)	(20)	-78°C → RT, 1 h dann RT, 30 min	97
2	(5)	(10)	-78°C → RT, 1.5 h dann RT, 20 min	54
3	(5)	(35)	-78°C → RT, 1 h dann RT, 1 h	26 + 14
4	(5)	(20)	-78°C, 30 min dann RT, 20 min	(2) 33 [b] + (3) 18 + 6
5	(5)	(20)	-78°C → RT, 1 h dann RT, 1 h	60
6	(1)	(1.5)	-78°C → RT, 30 min dann RT, 30 min	10 + 40
7	(1)	(2)	-78°C → RT, 1 h dann RT, 1 h	(5) 16 + (4) 27

[a] Isolierte Ausbeuten: nur zum Teil optimiert. [b] Die relativen Ausbeuten an sieben- und fünfgliedrigen Verbindungen wurden durch GLC ermittelt. Die Ausbeuten an (2) und (3) wurden NMR-spektroskopisch durch Vergleich mit authentischem Material bestimmt.

[*] Prof. Dr. H. Sakurai, Dipl.-Chem. A. Shirahata, Dr. A. Hosomi
 Department of Chemistry, Faculty of Science, Tohoku University
 Sendai 980 (Japan)

[3+4]- sowie [3+2]-Cycloadditionen unter Verwendung von α,α'-Dibromketonen mit Zink/Kupfer^[4] oder Carbonylsenverbindungen^[5] als Katalysator sowie unter Verwendung

von 2-Methoxyallylbromid mit Silber-trifluoracetat als Katalysator^[6] sind bekannt. Das neue Reagens (1) führt jedoch allgemein zu höheren Ausbeuten, und die Reaktionen dürften auch mechanistisch interessant sein.

Arbeitsvorschrift

In eine Lithiumdiisopropylamid-Lösung – aus 12.1 g (0.12 mol) Diisopropylamin in 100 ml Tetrahydrofuran und 120 ml (0.12 mol) 1.0 M *n*-Butyllithium in *n*-Hexan erhalten – werden bei -78°C 16.5 g (0.10 mol) 3-Brom-3-methyl-2-butanon eingetropft. Nach 30 min Rühren bei -78°C werden 13.0 g (0.12 mol) Chlor(trimethyl)silan zugefügt. Man entfernt das Kühlbad und rührt die Mischung 6 h bei Raumtemperatur. Nach Abziehen des Lösungsmittels können 16.5 g (70 %) (1) bei $62^{\circ}\text{C}/9$ Torr abdestilliert werden; $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): $\delta=0.40$ (9H, s), 1.95 (6H, s), 4.10 (1H, d, $J=2$ Hz), 4.60 (1H, d, $J=2$ Hz); IR (Film): 1620 cm^{-1} .

Eingegangen am 20. November 1978 [Z 146]

- [1] 121. Mitteilung über die Chemie von Organosiliciumverbindungen. – 120. Mitteilung: A. Hosomi, M. Saito, H. Sakurai, Tetrahedron Lett., im Druck.
[2] a) Y. Naya, M. Kotake, Tetrahedron Lett. 1968, 1645; b) E. Demole, P. Enggist, Helv. Chim. Acta 54, 456 (1971); c) S. Hashimoto, A. Itoh, Y. Kitagawa, H. Yamamoto, H. Nozaki, J. Am. Chem. Soc. 99, 4192 (1977); d) H. M. R. Hoffmann, R. Chidgey, Tetrahedron Lett. 1978, 85; e) R. Chidgey, H. M. R. Hoffmann, ibid. 1978, 1001.
[3] a) G. L. Chetty, S. Dev, Tetrahedron Lett. 1964, 73; R. Noyori, Y. Baba, S. Makino, H. Takaya, ibid. 1978, 993.
[4] H. M. R. Hoffmann, Angew. Chem. 85, 877 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 819 (1973) und zit. Lit.
[5] H. Takaya, S. Makino, Y. Hayakawa, R. Noyori, J. Am. Chem. Soc. 100, 1765 (1978) und zit. Lit.
[6] A. E. Hill, G. Greenwood, H. M. R. Hoffmann, J. Am. Chem. Soc. 95, 1338 (1973).

Leichte Regenerierung von Carbonylverbindungen aus 1,3-Dithian-1-oxiden über 1-Ethoxy-1,3-dithianiumsalze^[**]

Von Ingfried Stahl, Jürgen Apel, Rainer Manske und Jürgen Gossele^[*]

Carbonylverbindungen können als 1,3-Dithian-1-oxide (1) geschützt werden; die Rückspaltung findet üblicherweise im sauren Medium statt^[1]. Wir fanden, daß sich (1) bereits bei 0°C (CH_2Cl_2 , Argon) mit Triethyloxonium-tetrafluorborat (2) mit hohen Ausbeuten regioselektiv am O-Atom zu den bisher nicht bekannten, isolierbaren 1-Ethoxy-1,3-dithianium-

tetrafluorboraten (3) alkylieren läßt. Die Salze (3) werden im wäßrig-neutralen Medium bei 5°C rasch und mit hohen Ausbeuten (über 60 %) in die Carbonylverbindungen (4) und Propylendisulfid (5) gespalten. Das dabei ausfallende (5), das auch bei der sauren Hydrolyse von (1) isoliert wurde^[2], bestätigt den postulierten Reaktionsablauf über Hydroxydithianium-Ionen.

Diese hydrolytische Variante zur Spaltung von 1,3-Dithian-1-oxiden (1) über O-Ethyl-derivate (3) ist ein neues und präparativ einfaches Verfahren.

Zur Darstellung von (3) gingen wir von *trans*-2-substituierten Sulfoxiden (1) (Tabelle 1) aus (*trans*-Isomerengehalt $>90\%$), die wir aus den 1,3-Dithianen^[3] durch Monooxidation mit NaIO_4 synthetisierten^[4].

Tabelle 1. Dargestellte neue 1,3-Dithian-1-oxide (1) [a].

R	Ausb. [%]	<i>trans/cis</i>	Fp [$^{\circ}\text{C}$]	$^{13}\text{C-NMR}$, δ -Werte [b]
(1e) $\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ -(p)	90	92:8	166	68.8, 29.2, 31.2, 54.4, 55.0 (OCH_3)
(1f) $\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ -(p)	83	91:9	176–177	68.6, 29.2, 31.0, 54.7
(1g) $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ -(p)	94	92:8	165	68.8, 29.0, 30.8, 52.2, 20.7 (CH_3)

[a] (1a), R = H; (1b), R = CH_3 ; (1c), R = $\text{C}(\text{CH}_3)_3$; (1d), R = C_6H_5 sind bekannt. [b] $^{13}\text{C-NMR}$ der *trans*-Verbindungen (23 MHz, CDCl_3 , TMS = 0); die Signale sind in der Reihenfolge C-2, C-4, C-5, C-6 angegeben [5].

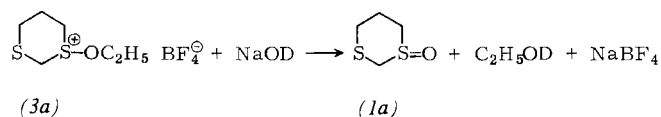
Die Tetrafluoroborate (3) wurden als 2,4,6-Trinitrobenzolsulfonate (3') charakterisiert (Tabelle 2).

Tabelle 2. Dargestellte 1-Ethoxy-1,3-dithianium-tetrafluoroborate (3) und -2,4,6-trinitrobenzolsulfonate (3'). Alle Verbindungen ergaben korrekte C,H,N-Werte. Die Umwandlung von (1e) in (3e), R = $\text{C}_6\text{H}_4-\text{OCH}_3$ -(p), führte zu nicht genügend reinem Produkt.

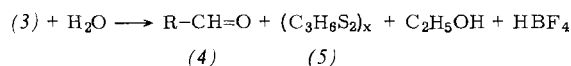
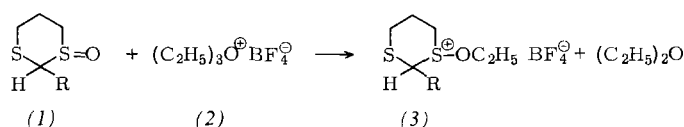
R	Ausb. [%]	Fp [$^{\circ}\text{C}$] (Zers.)	$^1\text{H-NMR}$, δ -Werte [a]
(3a) H	80	115	5.16, 4.96 d, $^2J = -12$ Hz; 4.64 q; (CD_3) $_2\text{CO}$
(3a') H	75	145	4.90, 4.62 d, $^2J = -12$ Hz; 4.48 q; CD_3CN
(3b') CH_3	67	103	4.90, 5.05 q; 4.49, 4.46 q; CD_3CN
(3c') $\text{C}(\text{CH}_3)_3$	75	92	5.20, 5.05 s; 4.50; CD_3Cl_2
(3d) C_6H_5	80	77–80	6.05 s; 3.87 q; CD_2Cl_2
(3d') C_6H_5	75	101–104	5.97 s; 3.85 q; CD_3CN
(3f') $\text{C}_6\text{H}_4-\text{NO}_2$ -(p)	47	101	6.25 s; 3.90 q; (CD_3) $_2\text{CO}$
(3g') $\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3$ -(p)	52	75–78	6.00 s; 3.85 q; CD_3CN

[a] Die Signale sind nacheinander für S- CH_2 -S $^{\oplus}$ oder S- CH-S^{\oplus} ; O- CH_2 [6] angegeben.

Beweisend für die regioselektive Ethylierung am O-Atom von (1) ist u.a. die quantitative nucleophile Spaltung der S-O-Bindung von (3a) mit NaOD im NMR-Experiment. S-Alkoxysulfoniumsalze verhalten sich analog^[7].



Eine $^{13}\text{C-NMR}$ -Analyse führten wir bei der Grundverbindung (3a) durch. Die Signale der Ring-C-Atome ordneten wir aufgrund selektiver $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ -Entkopplung zu, die Signale der Ethyl-C-Atome waren unter off-resonance-Bedingungen lokalisierbar [$^{13}\text{C-NMR}$ (CD_3CN): $\delta=75.1$ (OCH_2); 46.7 (C-6); 45.8 (C-2); 29.0 (C-5); 27.2 (C-4); 15.5 (CH_3)]. Die Abfolge der Signale der Ring-C-Atome entspricht derjenigen des Ausgangssulfoxids (1a)^[5].



[*] Prof. Dr. J. Gossele, Dr. I. Stahl [$^+$], J. Apel, Dipl.-Chem. R. Manske Bereich Organische Chemie der Universität/Gesamthochschule Heinrich Plett-Straße 40, D-3500 Kassel

[$^+$] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. S. Berger (Universität Marburg) für Hilfe bei den Experimenten zur selektiven Entkopplung sowie den Tieftemperatur- $^1\text{H-NMR}$ -Messungen und Prof. Dr. H. Luckner (Universität Göttingen) für Hilfe bei der Aufnahme von 100 MHz- $^1\text{H-NMR}$ -Spektren. Für eine Diskussion der temperaturabhängigen $^1\text{H-NMR}$ -Spektren danken wir Prof. Dr. H. Kessler (Universität Frankfurt/Main).