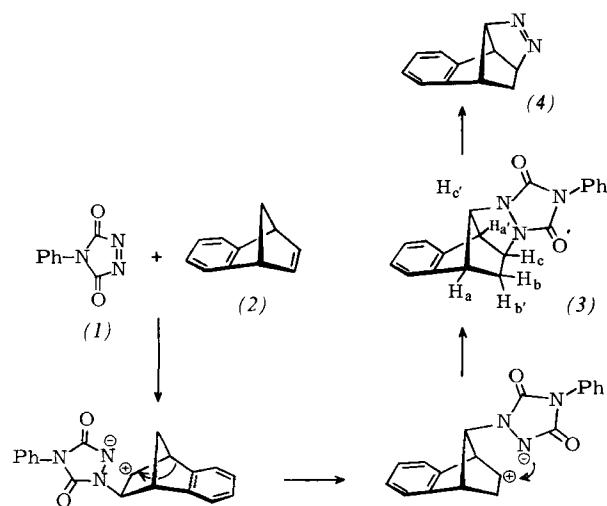
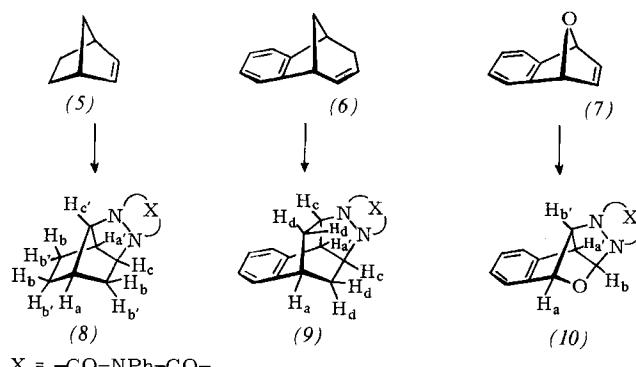


(Schema 1). Diese Cycloaddition konnte auf die Verbindungen (5)–(7) übertragen werden.



Schema 1

Beim Rückflußkochen stöchiometrischer Mengen (1) und (2) (30 min in CHCl₃) wurde das rote (1) vollständig entfärbt. Nach Abziehen von CHCl₃, Säulenchromatographie an Florisil, Elution mit CH₂Cl₂ und Umkristallisieren aus Ethanol wurde das reine Addukt (3) erhalten. Durch Rückflußkochen mit KOH/Isopropylalkohol (90 min unter N₂), Neutralisieren mit 3 N HCl, Zusatz von 1. CuCl₂ in Methanol und 2. 3 N NaOH ließ sich (3) in (4) umwandeln. (4) wurde durch Sublimation (60°C/0.2 Torr) und Umkristallisieren aus Hexan gereinigt.



Ähnlich entstand beim Rückflußkochen stöchiometrischer Mengen Norbornen (5) und (1) (3 h in CH₂Cl₂) das rohe Cycloaddukt (8), das durch Säulenchromatographie an Florisil (Eluens: CH₂Cl₂) und Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt wurde. Dieses Beispiel zeigt, daß für die Reaktion keine Benzoanellierung erforderlich ist.

(6) reagiert mit (1) beim Rückflußkochen (in CHCl₃) zum Addukt (9), das nach Säulenchromatographie an Florisil aus Ethanol umkristallisiert wurde. Die Cycloaddition muß über dipolare Spezies verlaufen (vgl. Schema 1); bei der Addition von Brom an (6) wird eine ähnliche kationische Umlagerung beobachtet^[3].

Verbindung (7), das Oxa-Analogon von (2), bildet bereits beim Rühren mit stöchiometrischen Mengen (1) (ca. 12 h in CH₂Cl₂) das Cycloaddukt (10). Es wird durch Chromatographie an Florisil, Elution mit CH₂Cl₂ und Umkristallisieren aus Ethanol gereinigt. – Physikalische Daten der neuen Verbindungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Physikalische Daten der neuen Verbindungen (3), (4), (8)–(10). Alle Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen.

(3): Fp = 179–180°C; Ausb. 95%; ¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS): δ = 1.53 (d, H _b), B-Teil eines AB-Systems), 2.28 (d, H _b , A-Teil eines AB-Systems), 3.75 (m, H _a , H _a), 4.61 (m, H _c , H _c), 7.15 (br. s, C ₆ H ₄), 7.39 (br. s, C ₆ H ₅); ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 129.17, 128.36, 128.03, 127.11, 125.43, 124.08, 120.45, 76.84, 58.64, 53.43, 46.12, 34.53 (CO-Resonanzen nicht aufgezeichnet); IR (KBr): 3020, 1785, 1715, 1500, 1412 cm ⁻¹
(4): Fp = 74–75°C; Ausb. 74%; ¹ H-NMR (CCl ₄ , TMS): δ = 1.20 (m, H _b , H _b), 2.78 (m, H _a), 3.21 (m, H _a), 4.63 (m, H _c), 5.26 (m, H _c), 6.88 (m, C ₆ H ₄); IR (CCl ₄): 3100, 3020, 2985, 2960, 1495, 1470, 1383, 1267, 1220 cm ⁻¹
(8): Fp = 133–134°C; Ausb. 17%; ¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS): δ = 1.2–2.0 (m, 3H _b , 3H _b), 2.60 (m, H _a , H _a), 4.25 (m, H _c , H _c), 7.25 (m, C ₆ H ₅); IR (CCl ₄ /CDCl ₃): 2960, 2775, 1725, 1505, 1410, 910 cm ⁻¹
(9): Fp = 202–203°C; Ausb. 31%; ¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS): δ = 1.98 (m, 4H _d), 3.07 (m, H _a), 3.48 (t, H _a ; J(H _a –H _c) = 4.0 Hz), 4.35 (m, 2H _e), 7.0 (br. s, C ₆ H ₄), 7.22 (m, C ₆ H ₅); IR (CDCl ₃): 3080, 3060, 3040, 2960, 1770, 1705, 1600, 1500, 1400 cm ⁻¹
(10): Fp = 145–146°C; Ausb. 60%; ¹ H-NMR (CDCl ₃ , TMS): δ = 4.25 (m, H _b), 4.35 (m, H _a), 5.22 (br. s, H _b), 5.41 (br. s, H _a), 7.08 (m, C ₆ H ₄), 7.20 (m, C ₆ H ₅); IR (KBr): 3040, 1790, 1710, 1600, 1495, 1400, 1320, 1260, 1230, 1150, 1090 cm ⁻¹

Die beschriebenen Reaktionen ermöglichen die Synthese von Azoalkanen, die mit klassischen Methoden schwer zugänglich sind und die als Vorläufer für die bei photochemischen Umlagerungen postulierten Diradikale dienen können.

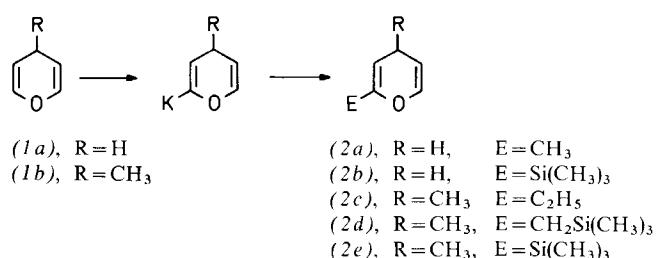
Eingegangen am 21. Februar 1979 [Z 223]

- [1] J. R. Edman, J. Am. Chem. Soc. 91, 7103 (1969).
- [2] T. J. Katz, N. Acton, J. Am. Chem. Soc. 95, 2738 (1973); A. R. Browne, L. A. Paquette, J. Org. Chem. 43, 4522 (1978); H. E. Zimmerman, R. J. Boettcher, N. E. Buehler, G. E. Keck, M. G. Steinmetz, J. Am. Chem. Soc. 98, 7680 (1976); R. C. Cookson, S. S. H. Gilani, I. D. R. Stevens, J. Chem. Soc. C 1967, 1905.
- [3] R. P. Johnson, A. Exarchon, C. W. Jefford, J. Org. Chem. 42, 3758 (1977).

Metallierung von Pyranen und Dihydropyridinen: Wann ist ein 8π-System erschwinglich? [**]

Von Manfred Schlosser und Philippe Schneider^[*]

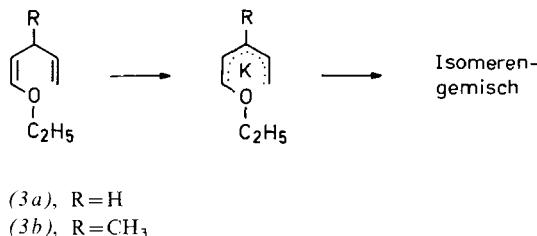
Kräftige Metallierungsmittel^{[1][2]} wie Butyllithium in Gegenwart von Kalium-*tert*-butoxid oder Trimethylsilylmethyl-kalium bewirken sowohl beim 4*H*-Pyran (1a)^[2a] als auch beim 4-Methyl-4*H*-pyran (1b)^[2b] langsame Wasserstoff/Kalium-Austausch in Nachbarstellung zum Sauerstoff. In Petrolether ergibt anschließende Umsetzung mit Methyljodid, Ethylbromid, Brommethyl- oder Chlortrimethylsilan 4% 2-Methyl-(2a) oder 22% 2-Trimethylsilyl-4*H*-pyran (2b) bzw. 14% 2-Ethyl- (2c), 23% 2-Trimethylsilylmethyl- (2d) und 48% 2-Trimethylsilyl-4-methyl-4*H*-pyran (2e)^[3].



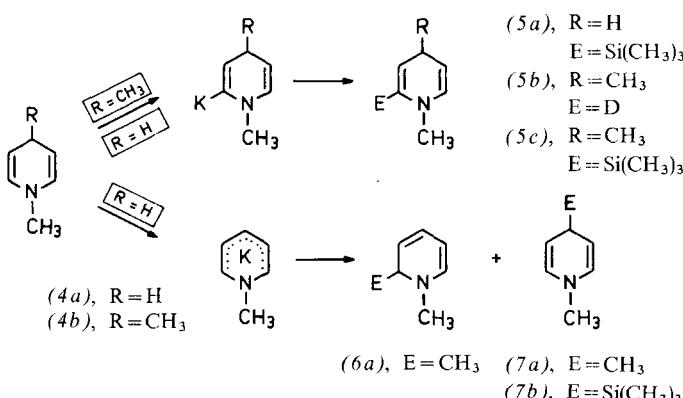
[*] Prof. Dr. M. Schlosser, Dipl.-Chem. P. Schneider
Institut de Chimie Organique de l'Université
Rue de la Barre 2, CH-1005 Lausanne (Schweiz)

[**] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt (Projekt 2.467.0.75 und 2.693.0.76).

Die Pyrane (*1a*) und (*1b*) verhalten sich somit gegenüber organometallischen Reagentien wie das 3,4-Dihydro-2*H*-pyran, das – ebenfalls langsam und von Nebenreaktionen beeinträchtigt – das sauerstoff-benachbarte und olefinisch gebundene Wasserstoffatom gegen Lithium und Natrium austauscht^[4a]. Davon völlig abweichend werden die ringoffenen Analoga (*3a*) und (*3b*) rasch und ausschließlich an der doppelt-allylischen Position deprotoniert^[4b].

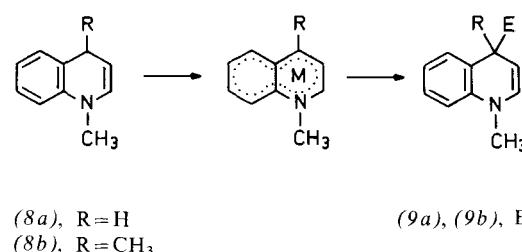


1,4-Dimethyl-1,4-dihdropyridin (*4b*)^[5] läßt sich mit Butyllithium und Kalium-*tert*-butoxid in Pentan wiederum nur in Nachbarstellung zum Heteroatom metallieren, und die weitere Umsetzung mit Deuteriumoxid oder Chlortrimethylsilan führt zu 82 % der 2-Deutero- (*5b*) bzw. 41 % der 2-Trimethylsilyl-Verbindung (*5c*). Im Gegensatz dazu läßt sich das homologe 1-Methyl-1,4-dihdropyridin (*4a*)^[5] wahlweise, nämlich in Abhängigkeit vom Metallierungsmittel^[6], entweder auch an der „geometrisch acidifizierten“^[7] olefinischen Position oder aber an der „elektronisch acidifizierten“^[7] Methylengruppe deprotonieren. Nach der Reaktion mit Butyllithium und Kalium-*tert*-butoxid in Pentan sowie anschließend mit Chlortrimethylsilan konnten wir – neben Ausgangsmaterial und Harzen – als einziges flüchtiges Produkt 3% 1-Methyl-2-trimethylsilyl-1,4-dihdropyridin (*5a*) nachweisen^[3]. Hingegen gelang es mit Trimethylsilylmethyl-kalium in Tetrahydrofuran, *erstmalis ein Proton aus der allylischen Position eines Dihdropyridin-Derivats abzulösen und so ein organometallisches 8π-System zu erzeugen*^[8]. Die bei –50°C mäßig beständige Zwischenstufe setzt sich mit Methyliodid bzw. Chlortrimethylsilan um zu 55% eines 1:1-Gemisches aus 1,2-Dimethyl-1,2-dihdropyridin (*6a*) und 1,4-Dimethyl-1,4-dihdropyridin (*7a*) bzw. 6% 1-Methyl-4-trimethylsilyl-1,4-dihdropyridin (*7b*)^[3,9].

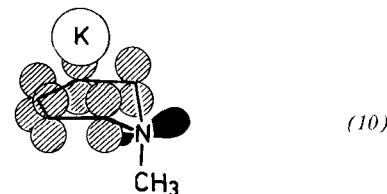


Der Unterschied im reaktiven Verhalten der beiden *N*-Methyldihdropyridine (*4a*) und (*4b*) erklärt sich daraus, daß Methyl-Substitution allgemein die thermodynamische und insbesondere die „kinetische Acidität“^[7] von CH-Gruppen verringert. Die Behinderung des Angriffs auf die doppelt-allylische Stellung durch die zusätzliche Methylgruppe [in (*4b*)] genügt gerade, um der ansprüchlich [in (*4a*)] ins Hintertreffen geratenen Olefin-Metallierung wieder zu einem Vorsprung zu verhelfen.

Der Angriff auf die von Doppelbindungen flankierte Stellung behält andererseits auch nach Einführung einer Methylgruppe die Oberhand, wenn der Mesomeriebereich erweitert wird und so der Elektronenüberschuß besser delokalisiert werden kann. Sowohl 1-Methyl- (*8a*) als auch 1,4-Dimethyl-1,4-dihydrochinolin (*8b*)^[10] werden von Trimethylsilylmethylkalium in Tetrahydrofuran bei –80°C glatt an der benzyllischen Position deprotoniert. Die Umsetzung der beiden 12π-Organometall-Spezies mit Chlortrimethylsilan ergibt 25% 1-Methyl- (*9a*) bzw. 47% 1,4-Dimethyl-4-trimethylsilyl-1,4-dihydrochinolin (*9b*)^[11].



Die genaue Struktur der metallierten Heterocyclen mit cyclisch-konjugiertem π-System ist noch unbekannt. Die 8π-Spezies 1-Methyl-dihdropyridylkalium dürfte jedoch, so vermuten wir jedenfalls, in einer „Briefumschlag-Konformation“ (*10*) vorliegen, bei der der hufeisenförmige Pentadienyl-Teil als η⁵-Ligand fungiert.



Eine analoge 8π-Pyranymetall-Spezies wäre in einer viel ungünstigeren Lage, da ein zweites „freies“ Elektronenpaar am Heteroatom (O anstelle von N—CH₃) wegen der nun unvermeidlichen axialen Ausrichtung eine starke, konjugativdestabilisierende („antiaromatische“) Wechselwirkung mit dem 6π-Pentadienylsystem eingehen sollte^[12].

Eingegangen am 13. Februar 1979 [Z 214]

CAS-Registry-Nummern:

- (1a): 289-65-6 / (1b): 16855-95-1 / (2a): 19150-07-3 / (2b): 70287-77-3 / (2c): 70287-78-4 / (2d): 70287-79-5 / (2e): 70287-80-8 / (3a): 70287-81-9 / (3b): 70287-82-0 / (4a): 33666-44-3 / (4b): 57147-16-7 / (5a): 70282-83-1 / (5b): 70287-84-2 / (5c): 70287-85-3 / (6a): 70287-86-4 / (7b): 70287-87-5 / (8a): 30958-75-9 / (8b): 51483-74-0 / (9a): 70287-88-6 / (9b): 70287-89-7.

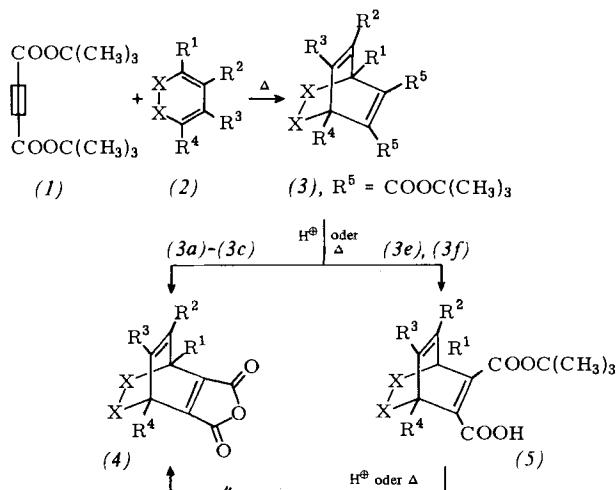
- [1] J. Hartmann, M. Schlosser, Helv. Chim. Acta 59, 453 (1976).
- [2] a) L. Brandsma, J. Strating in Houben/Weyl: Methoden der organischen Chemie, Bd. VI/4, S. 109. Thieme, Stuttgart 1966; b) nach der gleichen Methode wie (*1a*) hergestellt.
- [3] Alle Produkte ergaben korrekte Elementaranalysen sowie passende NMR- und Massenspektren. Die geringen Ausbeuten lassen sich auf unvollständige Metallierung und – hauptsächlich – auf die ungewöhnliche Empfindlichkeit der Pyran- und Dihdropyridin-Derivate gegenüber Wärme, Sauerstoff, Säure und Organometalle zurückführen.
- [4] a) R. Paul, S. Tchelitchew, Bull. Soc. Chim. Fr. 1952, 808; V. Rautenstrauch, Helv. Chim. Acta 55, 594 (1972); b) J. Hartmann, V. David, M. Schlosser, unveröffentlicht (1975).
- [5] A. J. Birch, E. A. Karakhanov, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1975, 480.

- [6] Andere Beispiele reagensgesteuerter Regioselektivität: Cumol [1], Phenylcyclopropan [P. Schneider, Dissertation, ETH Lausanne 1979].
- [7] M. Schlosser: Struktur und Reaktivität polarer Organometalle. Springer-Verlag, Berlin 1973, S. 64–83, 91–98.
- [8] 3-Cyan- und 3-Diethylamino-1-methyl-1,4-dihydropyridin wurden mit Lithium-diisopropylamid bei -80°C glatt in 2-Stellung metalliert [R. R. Schmidt, C. Berger, Chem. Ber. 109, 2936 (1976)]. 1-Phenyl-1,4-dihydropyridin scheint von Butyllithium in Tetrahydrofuran hauptsächlich in das 2,6-Dilithio-Derivat umgewandelt zu werden, wobei möglicherweise ein Phenylring *ortho*-metallierte Vorstufen durchlaufen werden [D. M. Stout, T. Takaya, A. J. Meyers, J. Org. Chem. 40, 563 (1975)].
- [9] In Pentan liefert die Umsetzung mit Trimethylsilylmethylkalium und Methyljodid 2% eines 1:1-Gemisches aus (6a) und (7a).
- [10] A. J. Birch, P. G. Lehman, J. Chem. Soc. Perkin Trans. I 1973, 2754.
- [11] In unveröffentlichten Versuchen gelang es H. Ahlbrecht und K. Reucker (vgl. K. Reucker, Dissertation, Universität Gießen 1977), das durch einen weiteren aromatischen Rest aktivierte 1,3-Dimethyl-2-phenyl-1,4-dihydrochinolin an der Methylengruppe zu deprotonieren und in eine Reihe 4-substituierter Derivate abzuwandeln.
- [12] Hinweise auf die Instabilität von 8r-Pyranylmetallverbindungen erhielten R. R. Schmidt, U. Burkert, R. Prewo, Tetrahedron Lett. 1975, 3477; 2,4,6-Triphenyl-4H-pyran setzt sich mit Lithium-diisopropylamid bei -80°C in ein Säure/Base-Gleichgewicht und wird dabei nur etwa zur Hälfte (in 4-Stellung) deprotoniert. 2,6-Diphenyl-4H-pyran erfährt unter gleichen Bedingungen keine merkliche Veränderung.

[2 + 4]-Cycloadditionen mit Acetylendicarbonsäure-di-*tert*-butylester^[**]

Von Gisela Weber, Klaus Menke und Henning Hopf^[†]

Dialkylester der Acetylendicarbonsäure werden seit langem als Reaktionspartner in Diels-Alder- sowie 1,3-dipolaren und zahlreichen anderen Additionsreaktionen geschätzt^[1]. Bei Untersuchungen über das Additionsverhalten des vor kurzem erstmalig beschriebenen Di-*tert*-butylesters (1) mit Dienen (2)^[2] war aufgefallen, daß Primäraddukte vom Typ (3) beim Erwärmen in Substanz oder in Gegenwart katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfinsäure leicht Isobuten und Wasser verlieren und in Anhydride (4) übergehen. Der Ester (1) ist demnach dem bisher unbekannten Kohlenstoff-oxid Acetylendicarbonsäureanhydrid (C_4O_3) äquivalent^[2] und könnte sich zur Direkteinführung der Anhydridfunktion eignen. Eine zu Beginn dieses Jahres erschienene Mitteilung über die erneute Darstellung von (1), in der gleichfalls auf die leichte Spaltbarkeit der erhaltenen Ester ohne Base hingewiesen wird^[3], veranlaßt uns, weitere [2 + 4]-Cycloadditionen mit (1) in vorläufiger Form mitzuteilen^[4].



[†] Prof. Dr. H. Hopf, cand. chem. G. Weber, Dr. K. Menke
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Alkine und Kumulene, 10. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch den Fonds der Chemischen Industrie und die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt. – 9. Mitteilung: H. Siegel, A. Germer, P. Binger, H. Hopf, Chem. Ber. 111, 3112 (1978).

Wie Tabelle 1 zeigt, liefern acyclische und cyclische Modelldiene (2) in guten Ausbeuten die Ester (3); die monocyclischen Ester (3a)–(3c) lassen sich quantitativ zu den Anhydriden (4) zersetzen. Im Falle der Furan- bzw. 1,3-Cyclohexadien-Addukte (3e) bzw. (3f) kommt die Reaktion jedoch nach Verlust eines Äquivalents Isobuten zum Stillstand: Statt der erhofften Anhydride vom Typ (4) bilden sich die

Tabelle 1. Anhydride (4) und Monosäuren (5) durch Zersetzung der Primäraddukte (3) [a].

X–X	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	(3)	Produkt Ausb. [%]	Produkt Ausb. [%]
a	2 H	H	H	H	75	(4a)	99
b	2 H	H	CH_3	H	73	(4b)	100
c	2 H	H	CH_3	CH_3	75	(4c)	99
d	2 CH_3	CH_3	H	H	0		—
e	O	H	H	H	71 [b]	(5e)	100
f	CH_2CH_2	H	H	H	51	(5f)	40

[a] Zersetzung in Gegenwart katalytischer Mengen *p*-Toluolsulfinsäure bei 60 – 100°C . Bei thermischer Zersetzung in Substanz bilden sich auch kleine Mengen aromatischer Verbindungen. [b] Außerdem entstehen kleine Mengen der vier möglichen 2:1-Addukte von Furan an (1).

Monosäuren (5), die noch nicht in (4) umgewandelt werden konnten.

Zur Bestimmung der relativen Reaktivität von (1) in bezug auf den bei Cycloadditionen meistens verwendeten Acetylendicarbonsäuredimethylester^[11] ließen wir die beiden Dienophile um einen Unterschluß an 2,3-Dimethyl-1,3-butadien (2c) konkurrieren. Nach 16 h bei 120°C war das Dien verschwunden; die beiden [2+4]-Addukte (3c), $\text{R}^5=\text{COOC}(\text{CH}_3)_3$ bzw. $\text{R}^5=\text{COOCH}_3$, waren im Verhältnis 26:74 entstanden. Der Ester (1) ist demnach gegenüber diesem Dien ca. dreimal weniger reaktiv als sein Dimethyl-Analogen. Möglicherweise reichen Reaktivitätsdifferenzen dieser Größenordnung aus, um in Dienssystemen, die normalerweise zu 2:1- oder höheren Diels-Alder-Addukten führen, die Reaktion auf der Stufe des 1:1-Addukts zu beenden^[5].

Eingegangen am 6. März 1979 [Z 228]

[1] M. Baumgarth, Chem.-Ztg. 96, 161 (1972); 100, 515 (1976); R. M. Acheson, N. F. Elmore, Adv. Heterocycl. Chem. 23, 263 (1978).

[2] I. Böhm, H. Herrmann, K. Menke, H. Hopf, Chem. Ber. 111, 523 (1978).

[3] W. Sucrow, F. Lübbe, Angew. Chem. 91, 157 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 149 (1979).

[4] Vollständige Publikation: G. Weber, K. Menke, H. Hopf, Chem. Ber., im Druck.

[5] Beispielsweise reagiert 1-Methylpyrrol mit Acetylendicarbonsäuredimethylester zu einem 1:2-Addukt, dem die Struktur eines Dihydroindolotetraesters zukommt. Das vermutlich primär durch Angriff auf C-2 und C-5 des Dienis gebildete 1:1-Addukt konnte bisher nicht gefaßt werden: R. M. Acheson, A. R. Hands, J. M. Vernon, Proc. Chem. Soc. 1961, 164; vgl. R. M. Acheson, J. M. Vernon, J. Chem. Soc. 1962, 1148.

Krypton- und Xenon-Einschlußverbindungen komplexer Metallecyanide

Von Manfred Kämper, Madlon Wagner und Armin Weiß^[†]

Einschlußverbindungen von Edelgasen – als Gashydrate und als Hydrochinon-Clathrate bekannt – sind zum Teil nur bei niedrigen Temperaturen und hohen Drücken stabil. Streng genommen handelt es sich nicht um echte Clathrate, weil die Wirtsgitter in freier Form nicht beständig sind. Wir beschreiben hier die Verbindungen $\text{CdPt}(\text{CN})_6 \cdot 1.046 \text{ Kr}$ und $\text{CdPt}(\text{CN})_6 \cdot 1.128 \text{ Xe}$, die sich durch hohe Stabilität

[†] Dr. M. Kämper^[11], Dipl.-Chem. M. Wagner, Prof. Dr. A. Weiß
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Meiserstraße 1, D-8000 München 2

[+] Korrespondenzautor