

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von Hexamethyldisilan (2)^[6] und Iod (Mengen siehe Tabelle 1) in 15 ml Chloroform (N_2 -Atmosphäre) wird unter Röhren mit 5 mmol Substrat [Ester (1), Ether (3) oder Carbamat (5)] versetzt. Die Mischung wird unter Rückfluß erhitzt und der Reaktionsverlauf durch Dünnschichtchromatographie und ^1H -NMR-Spektroskopie (vgl. ^[4]) verfolgt. Nach üblichem Aufarbeiten reinigt man die Produkte durch Kristallisation oder Destillation. – Bei der Umwandlung von Alkoholen (4) in Iodide und der Desoxygenierung von Sulfoxiden zu Sulfiden wird ähnlich verfahren.

Eingegangen am 9. Mai 1979 [Z 252a]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 93-89-0 / (1b): 120-51-4 / (1c): 711-01-3 / (1d): 103-26-4 / (1e): 101-97-3 / (2): 1450-14-2 / (3a): 100-66-3 / (3b): 103-73-1 / (3c): 538-86-3 / (3d): 931-56-6 / (3e): 932-92-3 / (4a): 108-93-0 / (4b): 143-08-8 / (4c): 768-95-6 / (4d): 100-51-6 / (5a): 2603-10-3 / (5b): 17136-36-6 / (5c): 4530-20-5 / (5d): 54244-69-8 / Benzoesäure: 65-85-0 / Benzyljodid: 620-05-0 / 1-Adamantanecarbonsäure: 828-51-3 / Zimtsäure: 621-82-9 / Phenylessigsäure: 103-82-2 / Phenol: 108-95-2 / Cyclohexanol: 108-93-0 / Cylohexyliodid: 626-62-0 / Nonyliodid: 4282-42-2 / 1-Adamantyliodid: 768-93-4 / Anilin: 62-53-3 / Glycin: 56-40-6 / tert-Butyliodid: 558-17-8.

- [1] T. L. Ho, G. A. Olah, Angew. Chem. 88, 847 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 774 (1976); G. A. Olah, B. G. B. Gupta, S. C. Narang, Synthesis 1977, 583; M. E. Jung, M. A. Lyster, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 315, zit. Lit.
- [2] T. L. Ho, G. A. Olah, Synthesis 1977, 417.
- [3] M. E. Jung, T. A. Blumenkopf, Tetrahedron Lett. 1978, 3657.
- [4] G. A. Olah, S. C. Narang, B. G. B. Gupta, R. Malhotra, J. Org. Chem. 44, 1247 (1979).
- [5] Benkeser et al. haben eine ähnliche Katalyse beobachtet: R. A. Benkeser, persönliche Mitteilung.
- [6] (2) ist kommerziell erhältlich (PCR Research Chemicals, Inc.) und kann auch leicht aus Chlortrimethylsilan und Lithium hergestellt werden; siehe H. Sakurai, A. Okada, J. Organomet. Chem. 36, C 13 (1972); D. A. Seitz, L. Ferreira, Synth. Commun. 9, 451 (1979).

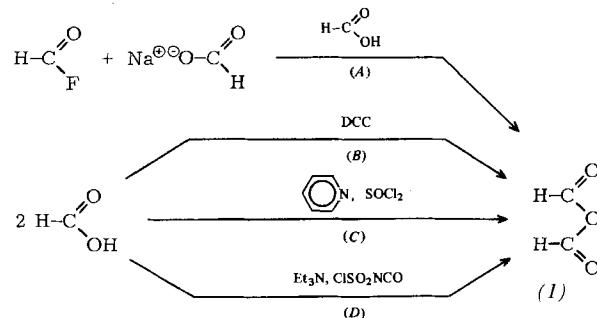
Ameisensäureanhydrid^[**]

Von George A. Olah, Yashwant D. Vankar, Massoud Arvanaghi und Jean Sommer^[†]

Ameisensäureanhydrid (1), die Stammverbindung der Carbonsäureanhydride, blieb lange Zeit unbekannt. Olah et al.^[1] berichteten 1955 über die mögliche Bildung von (1) aus Formylfluorid und Metallformiaten bei tiefer Temperatur; spektroskopische oder physikalische Daten wurden jedoch nicht erhalten. 1964 diskutierten Muramatsu et al.^[2] die intermediäre Entstehung von (1) bei der Formylierung von *p*-Nitrophenol und L-Leucin mit einer etherischen Lösung von Ameisensäure und Dicyclohexylcarbodiimid (DCC); Isolierung und Messung physikalischer Daten wurde nicht versucht. Stevens et al.^[3] berichteten ebenfalls 1964 über die thermische Entstehung von (1) aus Ameisensäure-essigsäure-anhydrid sowie aus Ameisensäure und Carbonsäureanhydripen; als Beweis für die Bildung von (1) wurde ein ^1H -NMR-Singulett bei $\delta=9.0$ angesehen, das aber auch von einem gemischten Anhydrid oder einer anderen Spezies stammen könnte.

Wir haben Ameisensäureanhydrid (1) jetzt in etherischer Lösung auf vier unabhängigen Wegen (A-D) erhalten und es

^1H -NMR-, ^{13}C -NMR- sowie IR-spektroskopisch charakterisiert. Das auf den vier Wegen synthetisierte (1) ließ sich mit *p*-Nitrophenol jeweils in gleich guten Ausbeuten zu *p*-Nitrophenylformiat umsetzen.



Bei der Formylierungsmethode (Weg A) wird Formylfluorid in wasserfreiem Ether gelöst und bei -78°C mit überschüssigem Natriumformiat in Gegenwart von Ameisensäure umgesetzt. Bei den drei Dehydrationsmethoden (Weg B-D) versetzt man Ameisensäure, in wasserfreiem Ether gelöst, bei -78°C mit einer Base (Weg B: keine Base erforderlich) und fügt dann das dehydratisierende Agens zu (Molverhältnis 2:2:1).

Das auf diesen vier Wegen erhaltene (1) zeigt im ^1H -NMR-Spektrum (-40°C) ein Singulett bei $\delta=8.45$ (TMS extern). Im ^{13}C - ^1H -NMR-Spektrum (-40°C) wird ein Singulett bei $\delta=158.54$ beobachtet, das bei Kopplung ein Dublett mit $J_{^{13}\text{CH}}=242.8$ Hz ergibt. Für Ameisensäure liegen die entsprechenden Signale bei $\delta=8.83$ bzw. 163.38 ($J_{^{13}\text{CH}}=216.3$ Hz); demnach sind C- und H-Atome im Anhydrid (1) wie erwartet stärker abgeschirmt als in der Säure. Im IR-Spektrum von (1) – bei -78°C in einer Tieftemperaturzelle (Beckman Instruments) aufgenommen – wurden starke Carbonyl-Streckfrequenzen bei 1795 und 1775 cm^{-1} beobachtet, die charakteristisch für Säureanhydride sind.

Versuche zur Isolierung von (1) durch Destillation, auch bei tiefer Temperatur, führten stets zu Produkten, die mit Ameisensäure verunreinigt waren.

Eingegangen am 7. Juni 1979 [Z 252b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 1558-67-4 / Formylfluorid: 1439-02-3 / Ameisensäure: 64-18-6.

- [1] G. A. Olah, A. Pavlath, S. Kuhn, G. Varsanyi in: Elektronentheorie der homöopolaren Bindung, Akademie-Verlag, Berlin 1955, S. 79 ff.; G. A. Olah, S. J. Kuhn in G. A. Olah: Friedel-Crafts and Related Reactions, Wiley-Interscience, New York 1964, Vol. III, Teil II, S. 1154.
- [2] I. Muramatsu, M. Itoh, M. Tsuji, A. Hagitani, Bull. Chem. Soc. Jpn. 37, 756 (1964).
- [3] W. Stevens, A. Van Es, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas 83, 863 (1964); R. Schiff, J. W. Scheeren, A. Van Es, W. Stevens, ibid. 84, 594 (1965).

[2+2]-Cycloaddition eines Vinylkations^[**]

Von Günter Hammen und Michael Hanack^[†]

Kürzlich wurde über die Umsetzung von Propargylhalogeniden und Cyclopentadien in Pentan mit Silber-trifluoracetat berichtet^[1]. Die dabei erhaltenen Allenylkationen ergeben durch 1,4-Addition an Cyclopentadien (nach Hydrolyse

[†] Prof. Dr. M. Hanack, Dipl.-Chem. G. Hammen
Institut für Organische Chemie der Universität
Lehrstuhl für Organische Chemie II
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health und der National Science Foundation unterstützt. G. A. O. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für einen Senior U.S. Scientist Award.

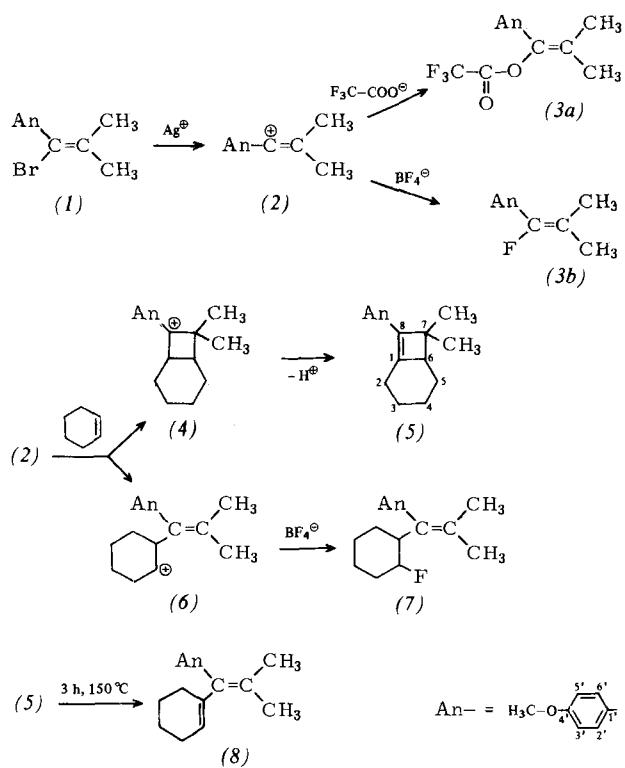
[*] Prof. Dr. G. A. Olah, Dr. Y. D. Vankar, M. Arvanaghi
Hydrocarbon Research Institute, Department of Chemistry
University of Southern California
University Park, Los Angeles, California 90007 (USA)
Prof. Dr. J. Sommer
Institute de Chimie, Université Louis Pasteur, Strasbourg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

der Trifluoressigsäureester) Cyclopentenole; durch [4+3]-Cycloaddition entstehen über Vinylkationen bicyclische Produkte.

Wir berichten über die erste Cycloaddition mit einem Vinylkation^[2], das aus einem Vinylhalogenid durch Solvolyse unter Zusatz von Silbersalzen erzeugt wurde. Als Vinylhalogenid wählten wir 1-Brom-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (1), dessen leichte Solvolyse zum Vinylkation (2) bekannt ist^[3].

Bei der Umsetzung von (1) in Cyclohexen mit Silber-trifluoracetat und Pyridin als Puffer bei Raumtemperatur entsteht fast quantitativ der Vinyllester (3a). Die bei einer Reaktion von (2) mit Cyclohexen zu erwartenden Produkte (5) und/oder dessen Isomer (8) wurden nur in 1% Ausbeute erhalten.



Setzt man (1) dagegen bei 25 °C gelöst in Cyclohexen mit Silber-tetrafluoroborat und Pyridin (Molverhältnis 1.0:1.6:2.0) um, so erhält man nach Aufarbeitung mit wäßrigem Ammoniak in 70–80% Ausbeute ein Gemisch von 82% 8-(4-Methoxyphenyl)-7,7-dimethylbicyclo[4.2.0]oct-1(8)-en (5), 11% 1-Fluor-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (3b)^[4] und 7% 1-(2-Fluorocyclohexyl)-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (7). Die Struktur der Produkte wurde durch ¹H- und ¹³C-NMR- sowie Massenspektroskopie gesichert (Tabelle 1). (5) isomerisiert bei 150 °C innerhalb von 3 h glatt zu 1-(1-Cyclohexenyl)-1-(4-methoxyphenyl)-2-methyl-1-propen (8) (Tabelle 1); dies wird als zusätzlicher Strukturbeweis gewertet.

Tabelle 1. Spektroskopische Daten der Produkte (5) und (8).

(5). ¹ H-NMR (CCl ₄): δ = 0.90–2.40 (m, 8H, H-2, 3, 4, 5), 1.21 (s, 3H, CH ₃), 1.26 (s, 3H, CH ₃), 2.50–2.94 (m, 1H, H-6), 3.69 (s, 3H, O-CH ₃), 6.56–7.38 (m, 4H, Arom.); ¹³ C-NMR (CDCl ₃): δ = 21.78 (CH ₃), 26.42 (CH ₃ , überlagert), 24.63, 26.42, 27.02, 27.93 (C-2 bis C-5), 44.94 (C-7), 50.43 (C-6), 55.12 (O-CH ₃), 113.84 (C-3', C-5'), 127.27 (C-2', C-6'), 128.63 (C-1'), 139.67, 140.52 (C-1, C-8), 157.85 (C-4'); MS: m/e = 242 (M ⁺ , 100%), 227 (66), 199 (50), 161 (42)
(8). ¹ H-NMR (CCl ₄): δ = 0.70–2.40 (m, 8H, 4CH ₂), 1.59 (s, 3H, CH ₃), 1.70 (s, 3H, CH ₃), 3.69 (s, 3H, O-CH ₃), 5.41–5.68 (m, 1H, Olefin), 6.66–7.20 (m, 4H, Arom.); MS: m/e = 242 (M ⁺ , 100%), 227 (75), 199 (66), 187 (56), 185 (56), 119 (65), 117 (68)

Die Produkte bilden sich wie folgt: Durch konzertierte oder stufenweise Cycloaddition^[5] entsteht aus (2) und Cyclohexen das Kation (4), das sich durch Abspaltung eines Protons zum Cyclobutenderivat (5) stabilisiert. (2) ergibt mit BF₄⁻ das Vinylfluorid (3b)^[6]. Schließlich kann sich (2) auch elektrophil an Cyclohexen zum Kation (6) addieren, das mit BF₄⁻ zu (7) reagiert.

Die vergleichsweise hohe Nucleophilie des Trifluoracetat-Ions (vgl. ^[1–7]) verhindert praktisch eine Cycloaddition von (2) an Cyclohexen: (2) und F₃C-COO⁻ reagieren in Cyclohexen fast ausschließlich zu (3a). (2) ist jedoch beständig genug, um auf die Stabilisierung durch das Gegenion F₃C-COO⁻ verzichten zu können^[7], und lässt sich ohne Schwierigkeiten in Gegenwart von Silber-tetrafluoroborat umsetzen^[8].

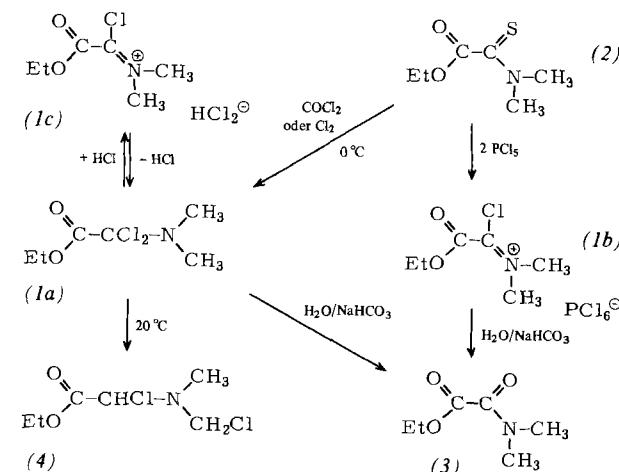
Eingegangen am 3. April 1979 [Z 253]

- [1] H. Mayr, B. Grubmüller, Angew. Chem. 90, 129 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 130 (1978).
- [2] Vgl. z. B. auch K. Griesbaum, W. Naegle, G. G. Wanless, J. Am. Chem. Soc. 87, 3151 (1965); K. Griesbaum, W. Seiter, Angew. Chem. 88, 59 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 55 (1976); J. H. Lukas, F. Baardman, A. P. Kouwenhoven, ibid. 88, 412 (1976) bzw. 15, 369 (1976); G. A. Olah, R. J. Spear, J. Am. Chem. Soc. 97, 1845 (1975); G. A. Olah, J. S. Staral, R. J. Spear, G. Liang, ibid. 97, 5489 (1975).
- [3] Z. Rappoport, A. Gal, J. Chem. Soc. Perkin Trans. II 1973, 301; Z. Rappoport, J. Kaspi, Y. Apeloig, J. Am. Chem. Soc. 96, 2612 (1974); Z. Rappoport, Acc. Chem. Res. 9, 265 (1976); P. J. Stang, Z. Rappoport, M. Hanack, L. R. Subramanian: Vinyl Cations. Academic Press, New York, im Druck.
- [4] Spektroskopische Daten von (3b): L. Eckes, M. Hanack, Synthesis 1978, 217.
- [5] H.-U. Wagner, R. Gompper, Tetrahedron Lett. 1971, 4061.
- [6] Bei der Umsetzung von (1) mit AgBF₄ in Diethylether entsteht (3b) als Hauptprodukt: M. Hanack, G. Hammen, unveröffentlicht.
- [7] H. M. R. Hoffmann, G. F. P. Kernaghan, G. Greenwood, J. Chem. Soc. B 1971, 2257.
- [8] Vgl. J. Marchand-Brynaert, L. Ghosez, J. Am. Chem. Soc. 94, 2871 (1972); U. M. Kempe, T. K. Das Gupta, K. Blatt, P. Gygax, D. Felix, A. Eschenmoser, Helv. Chim. Acta 55, 2187 (1972).

Synthese und intramolekularer Cl,H-1,3-Austausch von Ethyl-2,2-dichlor-2-(dimethylamino)acetat^[**]

Von Fabienne Huys, Robert Merényi, Zdenek Janousek, Lucien Stella und Heinz Günter Viehe^[†]

Amidchloride (α,α -Dichloramine), d. h. Verbindungen mit der Gruppe $\text{CCl}_2\text{-NR}_2$, liegen als elektrophile Iminiumsalze $\text{CCl}_2\text{-NR}_2^+\text{Cl}^-$ vor, wenn sie am α -C-Atom mit Alkyl- oder Arylgruppen oder generell mit Donorgruppen sub-



[†] Prof. Dr. H. G. Viehe, Lic. Chem. F. Huys, Dipl.-Ing. R. Merényi, Dr. Z. Janousek, Dr. L. Stella
Laboratoire de Chimie Organique, Université de Louvain
Place Louis Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)

[**] Captio-dative Substitution, 3. Mitteilung. – 2. Mitteilung: [2b].