

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von Hexamethyldisilan (2)^[6] und Iod (Mengen siehe Tabelle 1) in 15 ml Chloroform (N₂-Atmosphäre) wird unter Rühren 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 / Benzylidiod: 620-05-03 / 1-Adamantancarbonsäure: 828-51-3 / Zimtsäure: 621-82-9 / Phenyllessigsäure: 103-82-2 / Phenol: 108-95-2 / Cyclohexanol: 108-93-0 / Cylohexylidiod: 626-62-0 / Nonylidiod: 4282-42-2 / 1-Adamantylidiod: 768-93-4 / Anilin: 62-53-3 / Glycin: 56-40-6 / *tert*-Butylidiod: 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, C13 (1972); D. A. Seitz, L. Ferreira, *Synth. Commun.* 9, 451 (1979).

Ameisensäureanhydrid^[**]

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

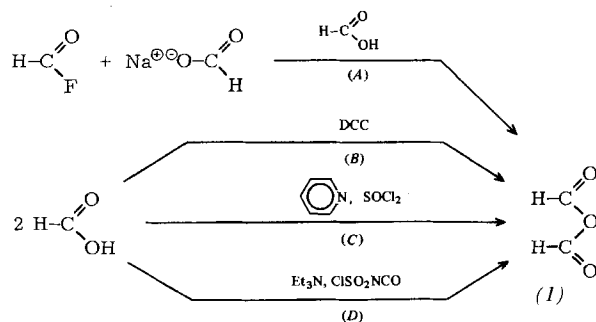
Ameisensäureanhydrid (1), die Stammverbindung der Carbonsäureanhydride, blieb lange Zeit unbekannt. Olah et al.^[1] berichteten 1955 über die mögliche Bildung von (1) aus Formylfluorid und Metallformiaten bei tiefer Temperatur; spektroskopische oder physikalische Daten wurden jedoch nicht erhalten. 1964 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 wurden nicht versucht. Stevens et al.^[3] berichteten ebenfalls 1964 über die thermische Entstehung von (1) aus Ameisensäure-essigsäureanhydrid sowie aus Ameisensäure und Carbonsäureanhydriden; 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

[*] 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 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.

¹H-NMR-, ¹³C-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 Dehydratationsmethoden (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 ¹³C{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. Itoi, 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-trifluoroacetat berichtet^[1]. Die dabei erhaltenen Allenylkationen ergeben durch 1,4-Addition an Cyclopentadien (nach Hydrolyse

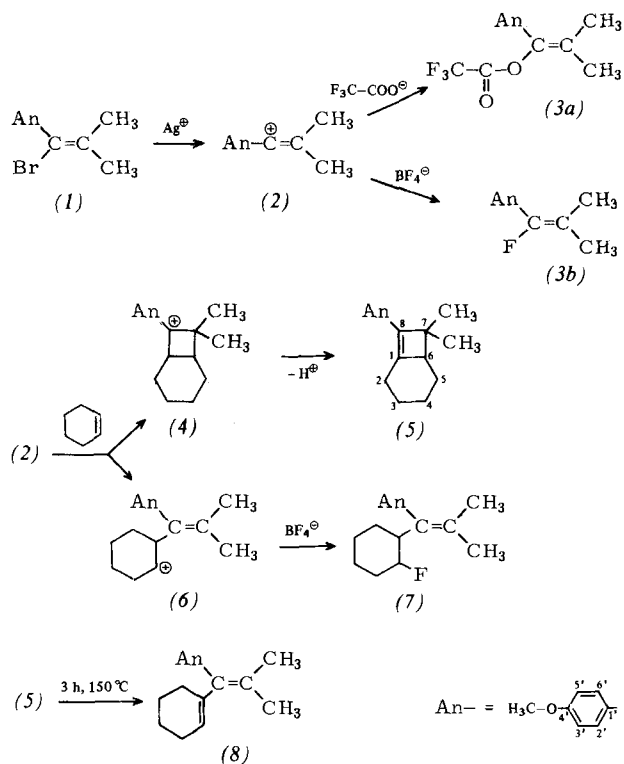
[*] Prof. Dr. M. Hanack, Dipl.-Chem. G. Hammen
Institut für Organische Chemie der Universität
Lehrstuhl für Organische Chemie II
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde von 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 Silbertrifluoracetat und Pyridin als Puffer bei Raumtemperatur entsteht fast quantitativ der Vinylester (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-tetrafluorborat 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-Fluorcyclohexyl)-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-tetrafluorborat umsetzen^[8].

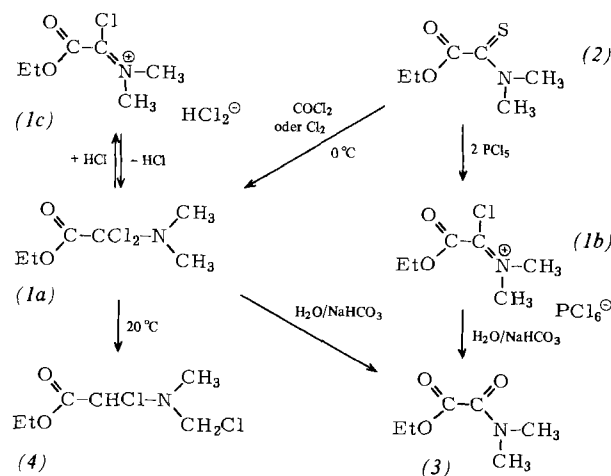
Eingegangen am 3. April 1979 [Z 253]

- [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. Gyax, 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 -CCl₂-NR₂, liegen als elektrophile Iminiumsalze -CCl₂-NR₂⁺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)

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