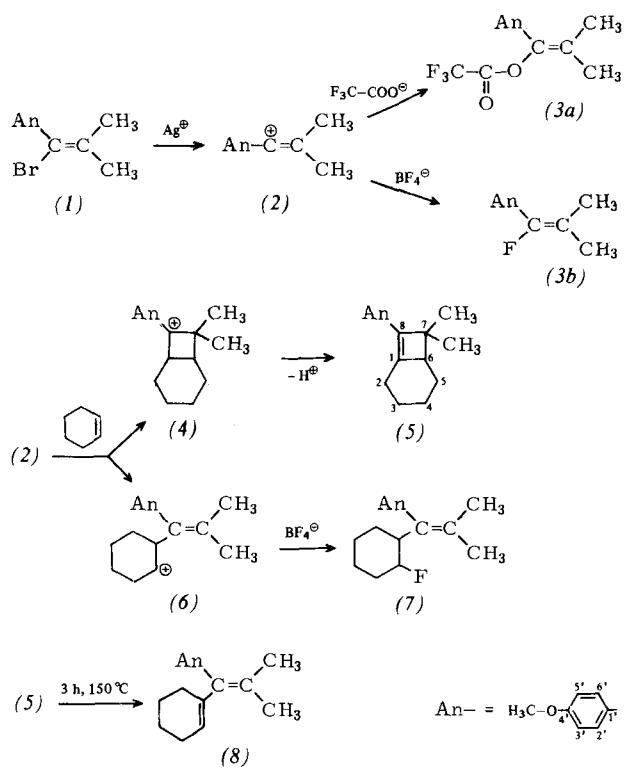


der Trifluoressigsäureester) Cyclopentenole; durch [4+3]-Cycloaddition entstehen über Vinylkationen bicyclische Produkte.

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].

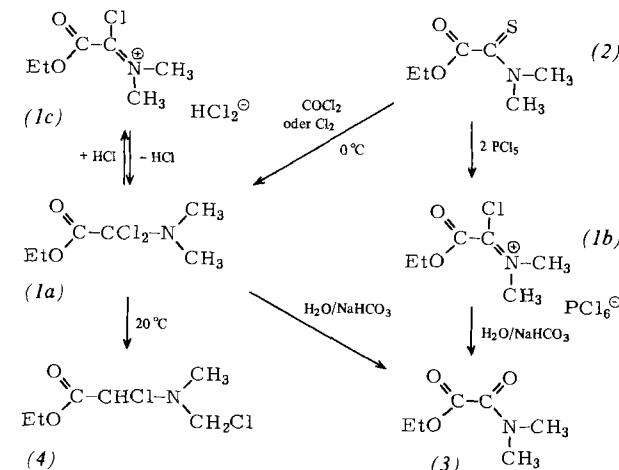
Eingegangen am 3. April 1979 [Z 253]

- [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].

Tabelle 1. NMR-Daten (δ -Werte) von (1a)–(1c) und (4) in CDCl_3 .

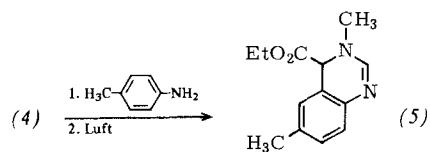
$^1\text{H-NMR}$	OCH ₂	CH ₃	NCH ₃	NCH ₂ Cl	NCHCl	$\overset{\oplus}{\text{N}}$	CCl	COO	$^1J(\text{NCH}_3)$ [Hz]
(1a) [a]	4.45	1.25	2.98						
(1b) [b]	4.5	1.4	3.76						
(1c) [c]	4.51	1.47	4.05						
(4)	4.28	1.32	2.77	5.21	5.68				
$^{13}\text{C-NMR}$									
(1c)	66.7	13.3	49.6				160.9	154.2	146.7
(4)	62.5	13.9	38.4	72.9	79.9		165	138.4	

[a] Bei ~20 °C. [b] In CD_3CN . [c] Ist bei der Bildung von (1c) weniger als 1 Äquivalent HCl anwesend, beobachtet man mittlere Werte für $\delta(\text{NCH}_3)$, d. h. es findet ein schneller Austausch $(1a) \rightleftharpoons (1c)$ statt.

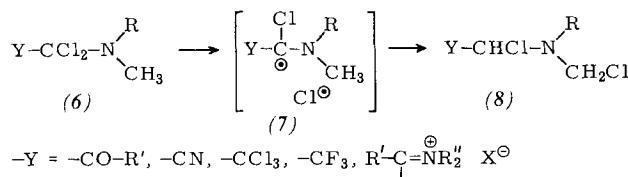
stituiert sind^[1]. Aus Interesse an den Auswirkungen geminaler capto-dativer Substitution^[2] haben wir jetzt die Titelverbindung (1) synthetisiert; sie ist ein Beispiel für ein Amidchlorid mit elektronenanziehendem Substituenten. Wie andere Amidchloride kann (1) aus dem entsprechenden Thiooxamat (2) und Phosgen oder Chlor oder PCl_5 erhalten werden.

Je nach An- oder Abwesenheit von Komplexbildnern wie PCl_5 oder sogar HCl hat (1) ionische [(1b), (1c)] oder kovalente Struktur [(1a)] (NMR-Spektren siehe Tabelle 1). Die glatte Hydrolyse von (1) zum Oxamat (3) ist ein chemischer Strukturbeweis.

Die interessanteste Reaktion von (1a) ist seine Isomerisierung zum Glyoxalsäureestererivat (4), die bei Raumtemperatur in 1 h abläuft. (4) wurde NMR-spektroskopisch charakterisiert (Tabelle 1); mit *p*-Toluidin reagiert dieses 1,3-Biselektrophil zum Chinazolinderivat (5).



Intramolekulare Cl,H-Komproportionierungen wie (1a)→(4) sind für capto-dativ substituierte Verbindungen offenbar verallgemeinerungsfähig. So isomerisieren Amidchloride (6) mit elektronenanziehenden Substituenten zu Produkten vom Typ (8)^[3].



Diese Komproportionierung entspricht formal einer 1,3-Hydridverschiebung. Da sich jedoch das Hexachlorophosphat (1b) nicht und das schwach komplexierte Salz (1c) viel langsamer (einige Tage) als (1a) umlagert, scheidet diese Möglichkeit aus. Eine konzertierte oder ionische Reaktion kann zwar nicht ausgeschlossen werden, doch ist eine Umsetzung unter Homolyse der C–Cl-Bindung am wahrscheinlichsten. Diese Reaktion wird durch die capto-dative Substitution des vermuteten intermediären Radikals [Typ (7)] begünstigt^[6].

Arbeitsvorschrift

Synthese von (1b): 0.8 g (5 mmol) (2)^[4] werden unter Rühren zu einer Suspension von 2.08 g (10 mmol) PCl_5 in 15 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 gegeben. Die resultierende klare Lö-

sung wird 30 min gerührt und danach eingedampft. Nach Waschen mit Ether verbleiben 3.95 g (98%) (1b). Hydrolyse mit wässriger NaHCO_3 -Lösung führt in 68% Ausbeute zum bekannten Oxamat (3)^[5].

Komproportionierung (1a)→(4): Durch eine Lösung von 1.61 g (10 mmol) (2) in 30 ml CH_2Cl_2 wird bei 0 °C COCl in 2- bis 4fachem Überschuß geleitet. Nach ca. 1 h bei Raumtemperatur sind die Chlorierung zu (1a) und dessen Isomerisierung zu (4) beendet. Beim Abziehen des Lösungsmittels erhält man 1.64 g (82%) (4) als stark hygroskopisches, etherlösliches Öl.

Reaktion (4)→(5): 3.21 g (30 mmol) *p*-Toluidin und 2 g (10 mmol) (4) in 75 ml wasserfreiem CH_2Cl_2 werden 2 h gerührt. Nach Abfiltrieren des Hydrochlorids wird das Lösungsmittel verdampft, der Rückstand mit Benzol/Ether (1:1) gewaschen, getrocknet und ca. 12 h der Luft ausgesetzt. Das resultierende Hydrochlorid von (5) wird aus CH_3CN umkristallisiert; Ausbeute 0.85 g (37%), $F_p = 219^\circ\text{C}$ (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (in CDCl_3): $\delta = 1.18$ (3 H, t), 2.32 (3 H, s), 3.33 (3 H, s), 4.19 (2 H, q), 5.76 (1 H, s), 7.17 (1 H, s), 7.24 (2 H, s), 8.78 (1 H, s).

Eingegangen am 21. Mai 1979 [Z 254a]

[1] H. Böhme, H. G. Viehe: Iminium Salts in Organic Chemistry, in Advances in Organic Chemistry, Vol. 9/1 und 9/2. Wiley-Interscience, New York 1976 bzw. 1979.

[2] a) L. Stella, Z. Janousek, R. Merényi, H. G. Viehe, Angew. Chem. 90, 741 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 691 (1978); b) L. Stella, P. Tordo, Z. Janousek, R. Merényi, H. G. Viehe, A. Munoz, J. Phys. Chem., im Druck.

[3] F. Huys, M. Rover, Teil der Dissertationen, Université Louvain-la-Neuve 1979; Z. Janousek, F. Huys, L. René, M. Masquelier, L. Stella, R. Merényi, H. G. Viehe, Angew. Chem. 97, 651 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 8 (1979). Thiaanaloge Verbindungen: J. C. Pommellet, C. Nyns, F. L. Lahousse, R. Merényi, H. G. Viehe, noch unveröffentlicht.

[4] W. Brügel, K.-D. Bode, Justus Liebigs Ann. Chem. 660, 74 (1962).

[5] H. M. Atkinson, J. Chem. Soc. 105, 1290 (1914).

[6] Anmerkung bei der Korrektur (23. Juli 1979): Über Cyclisierungsreaktionen mit (1b), FSO_3^\ominus statt PCl_5^\ominus , berichten D. Bartholomé, I. T. Kay, Tetrahedron Lett., im Druck.

Intramolekulare Cl,H-Komproportionierung eines Oxamidchlorids; ein Weg zu Imidazolderivaten^[**]

Von Zdenek Janousek, Fabienne Huys, Loïc René, Michèle Masquelier, Lucien Stella, Robert Merényi und Heinz Günter Viehe^[*]

Durch capto-dative Substitution lassen sich Radikale stabilisieren^[1,2]; bei capto-dativ substituierten Verbindungen, in denen die zentrale Gruppe CCl_2 mit einer Dimethylaminogruppe und einer elektronenanziehenden Gruppe ver-

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

[**] Capto-dative Substitution. 4. Mitteilung. – 3. Mitteilung: F. Huys, R. Merényi, Z. Janousek, L. Stella, H. G. Viehe, Angew. Chem. 91, 650 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, Nr. 8 (1979).