

tan (1k) ausschließlich in 1-Methyladamantan (3) umgewandelt wird. Die Hydrogenolyse halogenhaltiger Substrate führt zwar mit hoher Ausbeute zum Kohlenwasserstoff, doch wird der Katalysator deaktiviert und eignet sich nicht mehr für die Entmethylierung von Methyladamantan. Solche Deaktivierung wird bei den sauerstoffhaltigen funktionellen Gruppen nicht beobachtet. Diese Befunde könnten Hinweise auf den Mechanismus der katalytischen Entfunktionalisierung geben.

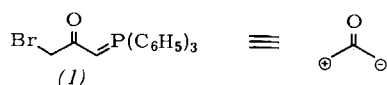
Eingegangen am 6. August 1979 [Z 339]

- [1] a) P. Grubmüller, P. v. R. Schleyer, M. A. McKerver, *Tetrahedron Lett.* 1979, 181; b) P. Grubmüller, W. F. Maier, P. v. R. Schleyer, M. A. McKerver, *Chem. Ber.*, im Druck.
 [2] T. Clark, M. A. McKerver: *Comprehensive Organic Chemistry*. Pergamon Press, New York 1978, Bd. 1, S. 37.
 [3] P. Grubmüller, Dissertation, Universität Erlangen-Nürnberg 1979.
 [4] M. Freifelder: *Catalytic Hydrogenolysis in Organic Synthesis, Procedures and Commentary*. Wiley-Interscience, New York 1978; A. P. G. Kieboom, F. v. Rantwijk: *Hydrogenation and Hydrogenolysis in Synthetic Organic Chemistry*, Delft University Press, Rotterdam 1977; M. Freifelder: *Practical Catalytic Hydrogenation*. Wiley-Interscience, New York 1971.
 [5] K. Kindler, K. Lührs, *Chem. Ber.* 99, 227 (1966); *Justus Liebigs Ann. Chem.* 707, 26 (1976).
 [6] J. W. Larsen, L. W. Chang, *J. Org. Chem.* 44, 1168 (1979).

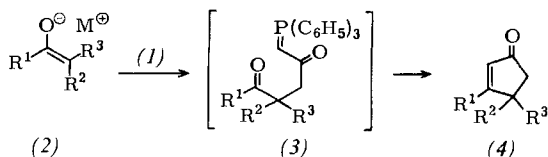
(Bromacetylmethylen)triphenylphosphoran – ein neues Cyclopentanellierungsagens

Von Hans-Josef Altenbach^[*]

Die Übertragung des Prinzips der Robinson-Anellierung zur Darstellung von Cyclohexenonen auf die Synthese von Cyclopentenonen verlangt elektrophile C₃-Synthone. Da 1-Halogenacetone nur in Ausnahmefällen glatt alkylierbar sind, wurden in den letzten Jahren elektrophile Acetonylsysteme entwickelt^[1], in denen die Ketofunktion latent vorliegt. Meistens sind allerdings drastische Bedingungen zur Freisetzung des Ketons erforderlich. Als alternatives Agens zur Cyclopentanellierung bot sich das schon länger bekannte (Bromacetylmethylen)triphenylphosphoran (1)^[2] an.



Dieses einfach zugängliche, stabilisierte Ylid hat ein leicht substituierbares Bromatom^[2b], während die Ketogruppe auch mit harten Nucleophilen wie Enolaten nicht reagieren sollte. In der durch Alkylierung eines Enolats (2) gebildeten Zwischenstufe (3) sollte die Ylidfunktion außerdem die Cyclisierung durch intramolekulare Wittig-Reaktion ermöglichen^[3].

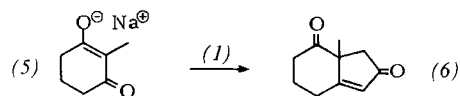


(a), R¹ = CH₃, R² = H, R³ = CO₂CH₂CH₃, M = Na

In der Tat erfüllt (1) die Erwartung: Umsetzung mit dem Natriumsalz des Acetessigsäureethylesters (2a) in Ethanol (3 h, 0 °C; 14 h Rückfluß) ergibt das Cyclopentenon (4a)^[4], das

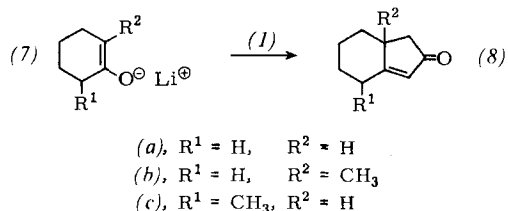
[*] Dr. H.-J. Altenbach
 Institut für Organische Chemie der Universität
 Greinstraße 4, D-5000 Köln 41

nach wäßriger Aufarbeitung durch Destillation isoliert wird (K_p = 70–72 °C/0.4 Torr; Ausb. 39%). Das aus 2-Methyl-1,3-cyclohexandion mit Natriumhydrid hergestellte Anion von (5) reagiert mit (1) in Dimethylformamid (3 h, 0 °C; 16 h, 80 °C) ebenfalls direkt zum anellierten Produkt (6)^[5] (F_p = 74–75 °C; Ausb. 31%).



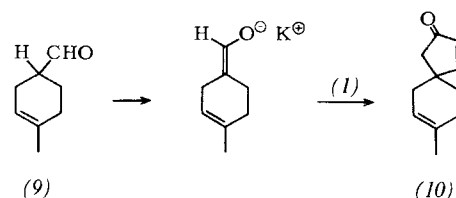
An diesem Beispiel zeigt sich der Vorteil des Ringschlusses durch Wittig-Reaktion: 2-Acetonyl-1,3-cyclohexandion cyclisiert unter den üblichen Bedingungen nicht zu (6), sondern fragmentiert^[5].

Die Cyclopentanellierung mit (Bromacetylmethylen)triphenylphosphoran (1) ist nicht auf stabilisierte Enolate beschränkt. Setzt man das aus Cyclohexanon mit Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran erzeugte Anion von (7a) bei –20 °C mit einem Äquivalent (1) um, so erhält man nach 2 h Rühren bei 0 °C, 14 h Erhitzen unter Rückfluß und wäßriger Aufarbeitung mit Pentan das anellierte Cyclopentenon (8a)^[6] (K_p = 50–52 °C/0.02 Torr; Ausb. 29%).



(1) ist reaktiv genug, um unter analogen Bedingungen mit den Enolaten (7b) (aus 2-Methyl-1-cyclohexenylacetat mit Methyllithium^[7]) und (7c) (aus 2-Methylcyclohexanon mit Lithiumdiisopropylamid in Tetrahydrofuran^[7]) regioselektiv (8b)^[8] (Ausb. 25%) bzw. (8c)^[2c] (Ausb. 22%; Gemisch von Diastereomeren) zu bilden.

Die Methode ist auch auf Kaliumenolate von Aldehyden anwendbar. Wird der Aldehyd (9)^[9] mit Kaliumhydrid in Tetrahydrofuran deprotoniert^[10] und das Enolat mit (1) umgesetzt, läßt sich die spirocyclische Verbindung (10)^[11] isolieren (K_p = 54–56 °C/0.1 Torr; Ausb. 14%).



Eingegangen am 13. August 1979 [Z 341]

- [1] a) P. T. Lansbury, *Acc. Chem. Res.* 5, 311 (1972); b) R. B. Miller, *Synth. Commun.* 2, 267 (1972); c) M. Miyano, C. R. Dorn, *J. Org. Chem.* 37, 268 (1972); d) G. Stork, M. E. Jung, *J. Am. Chem. Soc.* 96, 3682 (1974); e) S. F. Martin, T. S. Chou, C. W. Payne, *J. Org. Chem.* 42, 2520 (1977); f) M. Miyashita, T. Yanami, A. Yoshikoshi, *J. Am. Chem. Soc.* 98, 4679 (1976); g) R. M. Jacobson, R. A. Rath, J. H. McDonald, *J. Org. Chem.* 42, 2545 (1977).
 [2] a) K. Issleib, R. Lindner, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 713, 12 (1968); b) M. Le Corre, *C. R. Acad. Sci. C* 273, 81 (1971).
 [3] Intramolekular gehen auch stabilisierte Ylide leicht die Wittig-Reaktion ein: C. A. Hendrick, E. Böhme, J. A. Edwards, J. H. Fried, *J. Am. Chem. Soc.* 90, 5926 (1968).
 [4] L. J. Dolby, C. A. Elliger, S. Esfandiari, K. S. Marshall, *J. Org. Chem.* 33, 4508 (1968).
 [5] W. G. Dauben, D. J. Hart, *J. Org. Chem.* 42, 3787 (1977).
 [6] A. M. Islam, R. A. Raphael, *J. Chem. Soc.* 1952, 4086; P. A. Grieco, C. S. Pogonowski, *J. Org. Chem.* 39, 732 (1974); C. H. Heathcock, R. D. Clark, *Tetrahedron Lett.* 1974, 1713; A. De Boer, R. E. Ellwanger, *J. Org. Chem.* 39, 77 (1974).

- [7] M. Gall, H. O. House, *Org. Synth.* 52, 39 (1972).
 [8] R. Fraisse-Jullien, C. Frejaville, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1968, 4449.
 [9] E. F. Lutz, G. M. Bailey, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3899 (1964); G. I. Fray, R. Robinson, *ibid.* 83, 249 (1961).
 [10] P. Groenewegen, H. Kallenberg, A. van der Glen, *Tetrahedron Lett.* 1978, 491.
 [11] D. A. McCrae, L. Dolby, *J. Org. Chem.* 42, 1607 (1977); S. F. Martin, T. Chou, *ibid.* 43, 1027 (1978); E. Wenkert, B. L. Buckwalter, A. A. Craveiro, E. L. Sanchez, S. S. Sahe, *J. Am. Chem. Soc.* 100, 1267 (1978).

Dithiirane und Thiosulfine als reaktive Zwischenstufen^[**]

Von Alexander Senning^[*]

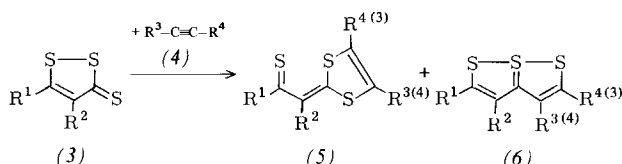
Über Dithiirane (1) und die isomeren Thiosulfine (2) ist wenig bekannt. Die Molekülgeometrie des hypothetischen



(a), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{H}$; (b), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Cl}$;

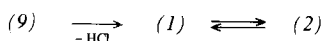
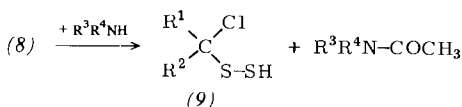
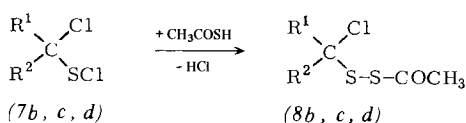
(c), $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{S}$, $\text{R}^2 = 4\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2$; (d), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5\text{CO}$

Dithiirans (1a) ist berechnet worden^[1]. Als Hinweis auf die Existenz von (2) [vorgeschaltete Umlagerung (3)→(2)] werten wir die Bildung der Addukte (6), die neben (5) aus 1,2-Dithiol-3-thionen (3) und Alkinen (4) entstehen^[2].

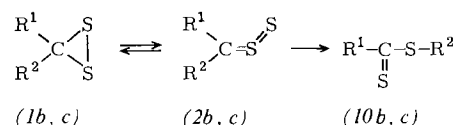


Schließlich treten in den Massenspektren einiger Schwefelverbindungen Fragmente auf, die sich von (1) und/oder (2) ableiten, z. B. von (1a)/(2a) und (1b)/(2b)^[3].

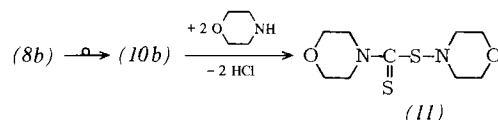
Wir entwickelten ausgehend von (7) einen „nassen“ Syntheseweg, der auf bequeme Weise über (8) (siehe Tabelle 1) zu den instabilen α -Chloralkyldisulfanen (9) als Vorstufe von (1) und/oder (2) führt.



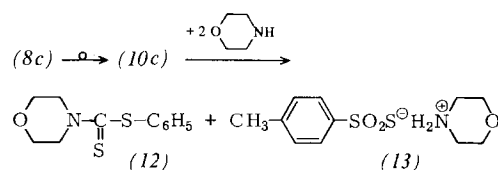
Das aus (8b)^[4] mit Morpholin erhaltene (1b)/(2b) läßt sich weder mit Alkinen noch mit gespannten Alkenen (z. B. Norbornadien) durch Cycloaddition abfangen, sondern lagert sich zum Dithioester (10b) um, der mit Morpholin das stabile



Produkt (11)^[5] ergibt. Entsprechend führt die Umsetzung von (8c) mit Morpholin über (10c) zu den stabilen Produkten (12)^[6] und (13).



Diese neue Umlagerung ist der Umlagerung von Oxiranen in Aldehyde oder Ketone^[7] sowie der hypothetischen Umlagerung der Dioxirane in Ester analog (vgl. ^[8]).



(8d) lagert sich nicht zu (10d) um. Das Endprodukt (14) entsteht unmittelbar durch Addition von Morpholin an (2d).

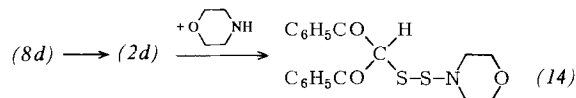


Tabelle 1. Neue Verbindungen vom Typ (7) und (8).

Produkt	Ausb. [%]	Fp [°C]
(7d) [a]	≥ 53	Öl
(8c) [b]	74	85–87 (Ethanol)
(8d) [b]	53 [c]	107–108 (Ethanol)

[a] Aus $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CO})_2\text{CH-S-S-CH}(\text{COC}_6\text{H}_5)_2$, Fp = 162–166 °C [9]. [b] Analog [4] synthetisiert. [c] Bezogen auf das Disulfid [9].

Arbeitsvorschrift

In eine Lösung von 0.1 mol (8) in 100 ml Ether oder Benzol werden unter Rühren 0.6 mol Morpholin in 50 ml desselben Lösungsmittels so langsam eingetropft, daß die Temperatur nicht nennenswert steigt. Man schüttelt dreimal mit Wasser aus, trocknet die organische Phase über CaCl_2 und engt im Rotationsverdampfer ein. Das beim Anreiben mit Ether kristallisierende Rohprodukt wird aus Ethanol umkristallisiert [(8b)→(11)^[5], Ausbeute 22%; (8c)→(12)^[6], Ausbeute 60%; (8d)→(14), Fp = 121–122 °C, Ausbeute 25%].

Eingegangen am 16. August 1979,
ergänzt am 10. September 1979 [Z 343]

[*] Lektor fil. lic. A. Senning
Kemisk Institut, Aarhus Universitet
DK-8000 Århus C (Dänemark)

[**] Auszugsweise vorgetragen auf dem ACS/CSJ-Kongreß in Honolulu, April 1979; Referat ORGN 347.

- [1] J. P. Snyder, L. Carlsen, *J. Am. Chem. Soc.* 99, 2931 (1977); vgl. S. J. Arnold, W. G. Brownlee, G. H. Kimbrell, *J. Phys. Chem.* 74, 8 (1970); G. Calzaferri, R. Gleiter, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* 1975, 559; J. W. Hudgens, J. T. Gleaves, J. D. McDonald, *J. Chem. Phys.* 64, 2528 (1976).
 [2] A. Dibo, Dissertation, Université de Caen 1978.
 [3] K. Morita, S. Kobayashi, *Tetrahedron Lett.* 1966, 573; H. D. Hartzler, *J. Am. Chem. Soc.* 95, 4379 (1973); H.-J. Kyi, K. Praefcke, *Tetrahedron Lett.* 1975, 555; S. Kaas, A. Senning, *Acta Chem. Scand.* 22, 159 (1968); N. R. Zack, J. M. Shreeve, *J. Fluorine Chem.* 5, 153 (1975).
 [4] R. S. Hawley, A. R. Kittleson, US-Pat. 2.553.777 (1951), Standard Oil Development; *Chem. Abstr.* 45, 7742 (1951).
 [5] R. D. Taylor, US-Pat. 3.985.743 (1976), B. F. Goodrich; *Chem. Abstr.* 86, 30837 (1978).