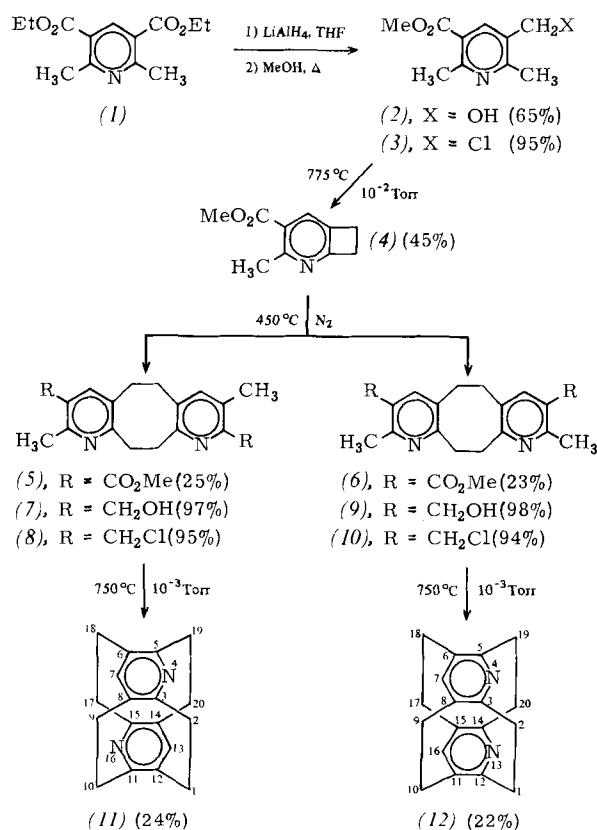


- [10] a) Standardvorschrift: 0.5 mol (TPP)FeCl wurden in wasserfreiem und entgastem THF sukzessive mit einem Äquivalent AgClO₄ und mit drei Äquivalenten (C₆H₅)₂C=CHMgBr (0.5 M in THF) versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert, das THF abgezogen, Benzol zugegeben, und es wurde mit entgastem Wasser gewaschen; das Benzol wurde teilweise entfernt. Nach Zugabe von Pentan wurde der Komplex (2c) als ein feines, purpurnes Pulver erhalten. Die Kristalle enthalten 1 mol Wasser, wie sich aus der Elementaranalyse ergab.

4,13-Diaza[2.4](1,2,4,5)cyclophan und 4,16-Diaza[2.4](1,2,4,5)cyclophan^[**]

Von Hee Chol Kang und Virgil Boekelheide^[*]

Die Pyrolyse von *o*-Chlormethyltoluol-Derivaten führt zu *o*-Xylylenen, deren inter- oder intramolekulare Dimerisierung [2_n]Cyclophane ergibt^[1]. Durch Anwendung dieser Methode auf Heterocyclen gelang uns in sieben Stufen die Synthese der Titelverbindungen (11) und (12).



2,6-Dimethylpyridin-3,5-dicarbonsäurediethylester (1) wurde mit 2 Äquiv. LiAlH₄ in Tetrahydrofuran (THF) umgesetzt; Erhitzen des Produkts in Methanol ergab den Alkohol (2) ($F_p = 145\text{--}146^\circ\text{C}$)^[2], der mit SOCl₂ in das Chlorid (3) ($F_p = 44.5\text{--}45.0^\circ\text{C}$) umgewandelt wurde. (3) wurde bei 10⁻² Torr durch ein 775 °C heißes Quarzrohr sublimiert, wobei ein farbloses Öl entstand, dessen spektroskopische Eigenschaften [¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 7.70$ (s, Aryl-H), 3.83 (s, CO₂CH₃), 3.27–3.41 (m, —CH₂—), 2.97–3.11 (m, —CH₂—), 2.73 (s, CH₃); UV (EtOH): $\lambda = 228$ ($\epsilon = 5271$), 283 nm (6410)] mit der Struktur (4) in Einklang sind.

[*] Prof. Dr. V. Boekelheide, H. C. Kang
Department of Chemistry, University of Oregon
Eugene, Oregon 97403 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und der Aldrich Chemical Co., Milwaukee (Chemikalienspende) unterstützt. Wir danken Dr. A. W. Hanson für die Röntgen-Strukturanalysen.

Zwar wurde bisher die intermolekulare Dimerisierung von *o*-Xylylenen zu [2.2]Orthocyclophanen in siedendem Phthalsäurediethylester durchgeführt^[1,3], doch fanden wir kürzlich, daß sie in der Gasphase bei 450 °C unter Normaldruck und mit N₂ als Trägergas einfacher und mit besserer Ausbeute verläuft^[4]. Unter diesen Bedingungen erhielten wir aus (4) die beiden Isomere (5) ($F_p = 220\text{--}221^\circ\text{C}$) und (6) ($F_p = 191\text{--}192^\circ\text{C}$) in fast gleichen Mengen. (5) und (6) lassen sich leicht anhand ihrer ¹H-NMR-Spektren unterscheiden: Die Brücken-Protonen von (6) ergeben zwei Singulets für je vier Protonen bei $\delta = 3.13$ und 3.39, die von (5) ein symmetrisches Multiplett für acht Protonen bei $\delta = 3.06\text{--}3.46$. Die Isomere (5) und (6) konnten durch Chromatographie an Silicagel und fraktionierende Kristallisation aus Essigsäureethylester getrennt werden.

(5) wurde mit LiAlH₄ in Ether zum Hydroxymethyl-Derivat (7) ($F_p = 290\text{--}291^\circ\text{C}$) reduziert, das mit SOCl₂ in das Chlorid (8) ($F_p = 252^\circ\text{C}$, Zers.) umgewandelt wurde. Analog wurde über (9) ($F_p = 284\text{--}285^\circ\text{C}$) das Chlormethyl-Derivat (10) ($F_p = 238^\circ\text{C}$, Zers.) erhalten. Gasphasenpyrolyse von (8) bei 750 °C und 10⁻³ Torr ergab das Cyclophan (11) [$F_p > 350^\circ\text{C}$ (Zers.); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.63$ (s, Aryl-H), 2.80–3.66 (m, —CH₂—); UV (EtOH): $\lambda = 298$ ($\epsilon = 4369$), 307 nm (5243)]; unter den gleichen Bedingungen entstand aus (10) das zu (11) isomere Cyclophan (12) [$F_p > 310^\circ\text{C}$ (Zers.); ¹H-NMR (CDCl₃): $\delta = 6.24$ (s, Aryl-H), 3.12–3.58 (m, —CH₂—, 12 H), 2.68–2.87 (s, —CH₂—, 4 H); UV (EtOH): $\lambda = 300$ ($\epsilon = 6166$), 307 nm (6143)].

Die von Hanson durchgeföhrten Röntgen-Strukturanalysen von (11) und (12) zeigen, daß sich die Strukturen dieser Isomere sehr ähneln und sich kaum von der des [2.4](1,2,4,5)Cyclophans^[5] unterscheiden. In allen Fällen nehmen die aromatischen Ringe eine Boot-Konformation ein, bei der die Spitzen nach außen gekehrt sind. Ist im [2.4](1,2,4,5)Cyclophan der Abstand zwischen den „Decks“ 2.688 Å, so beträgt er sowohl in (11) als auch in (12) ungefähr 2.64 Å. N4 und C13 sind in (11) 2.868 Å voneinander entfernt, N4 und N13 in (12) nur 2.84 Å.

Die Cyclophane (11) und (12) sind relativ basisch, und sie könnten beide als Ligand in Übergangsmetallkomplexen fungieren. Da Cyclophane sich verhalten, als hätten sie nur ein π -Elektronen-System, ist (11) das Cyclophan-Analogon des Pyrazins. In Anbetracht der nun schon klassischen Arbeiten von Creutz und Taube über gemischt-valente Bis-rutheniumkomplexe des Pyrazins^[6] wäre es interessant, einen ähnlichen Komplex von (11) zu synthetisieren.

Eingegangen am 8. Dezember 1980 [Z 768]

[1] V. Boekelheide, G. Ewing, Tetrahedron Lett. 1978, 4245; V. Boekelheide, Acc. Chem. Res. 13, 65 (1980).

[2] Von allen Verbindungen wurde eine korrekte Elementaranalyse und ein hochauflößtes Massenspektrum erhalten; die ¹H-NMR-, UV- und IR-Spektren sind in Einklang mit den vorgeschlagenen Strukturen.

[3] M. P. Cava, A. A. Deana, J. Am. Chem. Soc. 81, 4267 (1959).

[4] V. Boekelheide et al., Proc. Natl. Acad. Sci. USA, im Druck.

[5] A. W. Hanson, Acta Crystallogr. B33, 2003 (1977).

[6] C. Creutz, H. Taube, J. Am. Chem. Soc. 91, 3988 (1969).

Ein neuer Weg zu 2-Ethoxybutadienen; Diels-Alder-Reaktion von 1,2 λ^5 -Oxaphosphorinen

Von Hans-Jürgen Bestmann und Kurt Roth^[*]

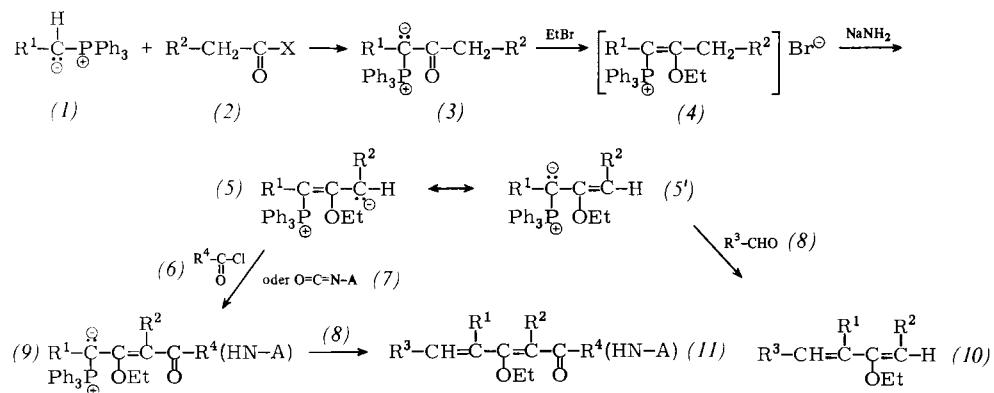
Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

2-Ethoxybutadiene sind als Enolether α,β -ungesättigter Carbonylverbindungen vielseitig verwendbare Synthesen-

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. K. Roth
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen

bausteine. Wir beschreiben im folgenden eine variierbare Aufbaumethode für diese Verbindungsklasse aus primären Alkyhalogeniden, Carbonsäuren und Aldehyden.

Alkyliden-triphenylphosphorane (1), deren Ylidteil aus einem primären Alkyhalogenid oder Alkohol stammt, lassen sich mit Carbonsäure-Derivaten (2) in Acylylide (3) umwandeln^[1]. Die ambidenten^[2] Phosphorane (3) werden von Ethylbromid zu den Phosphoniumsalzen (4) O-alkyliert^[3]; aus diesen kann mit Natriumamid ein Proton in γ -Stellung zum P-Atom abstrahiert werden^[4]. Es entstehen die durch die mesomeren Grenzstrukturen (5) und (5') beschreibbaren 2-Ethoxyallylidene-triphenylphosphorane, die mit Aldehyden (8) – formal aus (5') heraus – eine Wittig-Reaktion zu den 2-Ethoxybutadienen (10) (Tabelle 1) eingehen; als Enolether sind sie nach bekannten Methoden leicht in α,β -ungesättigte Ketone umzuwandeln.



Mit Säurechloriden (6) reagieren die Ylide (5) dagegen in γ -Stellung zum P-Atom^[5]: Aus (5) und (6) (Molverhältnis 2:1) entstehen neben Phosphoniumsalz (4) (Cl^\ominus an Stelle von Br^\ominus) die Acylphosphorane (9). Auch Isocy-

anate (7) greifen die Allylylide (5) in γ -Stellung an, wobei sich unter Protonenwanderung die carbamoylsubstituierten Verbindungen (9) bilden^[6]. Die Wittig-Reaktion von (9) mit (8) liefert die 1-Acyl-2-ethoxybutadiene (11) (Tabelle 1), aus denen unter anderem γ,δ -ungesättigte 1,3-Dicarbonylverbindungen und Derivate des 2,3-Dihydro-4-pyrans zu erhalten sind^[7].

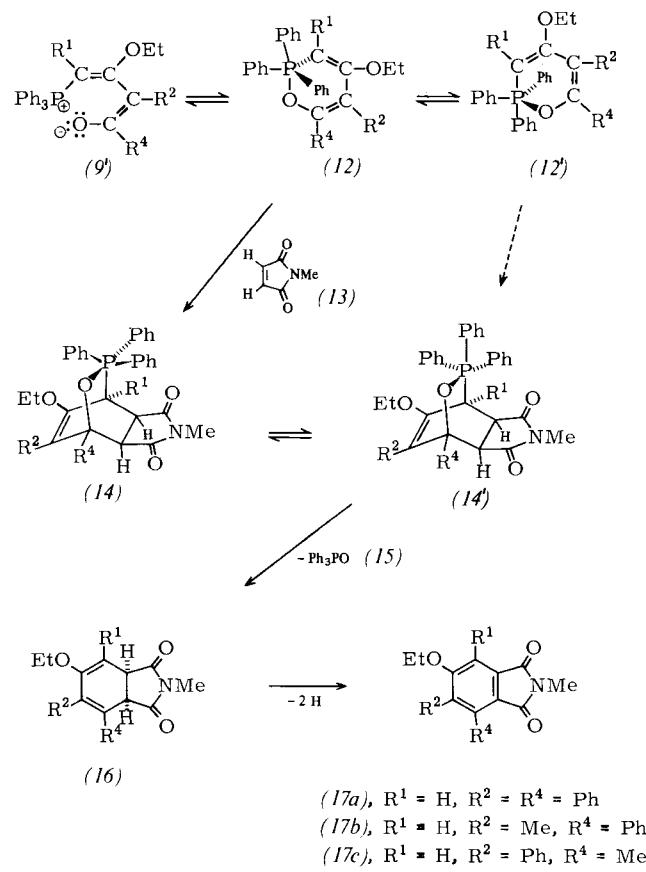
(9), das durch mesomere Grenzstrukturen beschreibbar ist, sollte in mehreren Konformationen vorliegen. Dies führt dazu, daß insbesondere für $\text{R}^2 \neq \text{H}$ bei der Reaktion von (8) mit (9) die Verbindungen (11) mit Z,E-Isomerie an der Doppelbindung in 1-Position entstehen, während die bei der Carbonylolefinierung gebildete neue Doppelbindung in Übereinstimmung mit unseren Vorstellungen über den Mechanismus der Wittig-Reaktion^[8a] E-Geometrie hat.

Aus (9') heraus sollte eine Cyclisierung zu 1,2- λ^5 -Oxa-phosphorinen (12) möglich sein, in denen das Sauerstoffatom primär die apicale Position^[8b] einnimmt. In ³¹P-NMR-Spektren, insbesondere von (9) ($\text{R}^2 \neq \text{H}$), treten zwei

Tabelle 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte der Verbindungen (4), (5), (9), (10) und (11); von (9), (10) und (11) ist nur eine Auswahl der hergestellten Derivate angegeben.

Verbindung	R^1	R^2	R^3	R^4	Fp [°C] Kp [°C/Torr]	Ausb. [%]
(4a)	H	H	—	—	173 (Zers.)	95
(4b)	H	Ph	—	—	164 (Zers.)	84
(4c)	H	Me	—	—	205 (Zers.)	88
(4d)	Me	H	—	—	190 (Zers.)	85
(5a)	H	H	—	—	>60 (Zers.)	87
(5b)	H	Ph	—	—	>85 (Zers.)	72
(5c)	H	Me	—	—	>60 (Zers.)	88
(5d)	Me	H	—	—	>40 (Zers.)	73
(9a)	H	H	—	Ph	174	81 [a]
(9b)	H	H	—	iPr	148	53 [a]
(9c)	H	H	—	OEt	166	67 [a]
(9d)	H	H	—	$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$	151	92 [a]
(9e)	H	H	—	NHMe	163	92 [b]
(9f)	H	H	—	NHPh	175	84 [b]
(9g)	H	Ph	—	Ph	193	71 [a]
(9h)	H	Ph	—	OEt	172	76 [a]
(9i)	H	Me	—	Ph	174	79 [a]
(9j)	Me	H	—	Et	175	88 [a]
(10a)	H	H	Ph	—	105/1.5	63
(10b)	H	H	iPr	—	76/33	60
(10c)	H	H	iBu	—	92/47	37
(10d)	H	Me	iPr	—	80/17	69
(10e)	Me	H	iBu	—	86/24	81
(11a)	H	H	Ph	Ph	87	62
(11b)	H	H	Ph	iPr	43	76
(11c)	H	H	Ph	OEt	55	66
(11d)	H	H	$p\text{-O}_2\text{NC}_6\text{H}_4$	NHMe	194	86
(11e)	H	H	Ph	NHPh	198	61
(11f)	H	Ph	Ph	OEt	— [c]	82
(11g)	H	Me	Ph	Ph	— [c]	30
(11h)	Me	H	Ph	Et	— [d]	30

[a] Bezogen auf (6). [b] Bezogen auf (7). [c] Öl, zwei Isomere. [d] Öl, ein Isomer.



breite Signale bei $\delta = +10$ bis $+16$ und -20 bis -50 (H_3PO_4 als externer Standard) auf; dies deutet auf ein Gleichgewicht zwischen (9) und (12) hin. Es liegt in polaren Lösungsmitteln wie $CDCl_3$ mehr auf der Seite von (9), während in apolaren Solventien wie Benzol und Toluol (12) überwiegt. Setzt man Lösungen von (9)/(12), $R^1=H$, in Toluol mit *N*-Methylmaleinsäureimid (13) um, so lassen sich die substituierten *N*-Methylphthalimide (17)^[9] und Triphenylphosphinoxid (15) isolieren, für deren Bildung wir folgenden Mechanismus postulieren: (12) ergibt in einer Diels-Alder-Reaktion mit (13) den Bicyclus (14). Nach einer Ligandenumordnung zu (14'), in der das mit dem Phosphor verbundene Brückenkopf-C-Atom eine apicale Position an der trigonalen Bipyramide einnimmt, so daß die Lösung der C—C-Bindung möglich ist^[8], wird in einer Cycloreversion (15) abgespalten. Es entsteht das Dihydropthalimid-Derivat (16), das bei der Aufarbeitung zu (17) dehydriert wird. Prinzipiell ist auch eine Cycloaddition zwischen dem Pseudorotamer (12') des 1,2-Oxaphosphorins und (13) zu (14') möglich, das dann sofort zerfällt^[10].

Eingegangen am 13. Juni 1980 [Z 769]

- [1] H. J. Bestmann, B. Arnason, Chem. Ber. 95, 1513 (1962); Übersicht: H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 651 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 645 (1965).
- [2] H. J. Bestmann, G. Graf, H. Hartung, Justus Liebigs Ann. Chem. 706, 68 (1967).
- [3] F. Ramirez, S. Dershowitz, J. Org. Chem. 22, 41 (1957); A. A. Grigorenko, M. J. Shevchuk, A. V. Dombrovskii, Zh. Obshch. Khim. 36, 506 (1966); Chem. Abstr. 65, 737 g (1966).
- [4] Über die Reaktion eines Analogons von (4) ($R^1=R^2=H$) mit *n*-Butyllithium und die anschließende Umsetzung mit α,β -ungesättigten Carbonylverbindungen zu Cyclohexenon-Derivaten siehe: S. F. Martin, S. R. Desai, J. Org. Chem. 42, 1664 (1977).
- [5] Über Reaktionen in γ -Stellung zum P-Atom bei Allylidtriphenylphosphorinen siehe: H. J. Bestmann, O. Krätsch, H. Simon, Chem. Ber. 95, 2750 (1962); H. J. Bestmann, H. Schulz, Justus Liebigs Ann. Chem. 674, 11 (1964).
- [6] Zur Reaktion von Isocyanaten mit Allylidtriphenylphosphorinen vgl. H. Staudinger, J. Meyer, Ber. Dtsch. Chem. Ges. 53, 72 (1920); S. Trippett, D. M. Walker, J. Chem. Soc. (London) 1959, 3874.
- [7] H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank, Chem. Ber. 109, 403 (1976).
- [8] a) H. J. Bestmann, K. Roth, E. Wilhelm, R. Böhme, H. Burzlaff, Angew. Chem. 91, 945 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 887 (1979); b) D. Marquarding, F. Ramirez, I. Ugi, P. Gillespie, ibid. 85, 99 (1973), bzw. 12, 91 (1973).
- [9] (17a): $F_p = 210^\circ C$; Ausb. 31%; 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.31$ (t, 3 H), 3.12 (s, 3 H), 4.19 (q, 2 H), 6.90–7.45 (m, 10 H), 7.48 (s, 1 H). – (17b): $F_p = 178^\circ C$; Ausb. 14%; 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.47$ (t, 3 H), 2.02 (s, 3 H), 3.02 (s, 3 H), 4.20 (2, 2 H), 7.07–7.60 (m, 5 H), 7.34 (s, 1 H). – (17c): $F_p = 125^\circ C$; Ausb. 10%; 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 1.23$ (t, 3 H), 2.35 (s, 3 H), 3.12 (s, 3 H), 4.06 (q, 2 H), 7.00–7.55 (m, 5 H), 7.32 (s, 1 H).
- [10] Anmerkung bei der Korrektur: Über die Umsetzung einer Verbindung vom Typ (5), $R^1=R^2=H$ und OMe anstelle von OEt mit Säurechloriden wurde inzwischen berichtet: E. Öhler, E. Zbiral, Chem. Ber. 113, 2852 (1980).

Alkylierung von Donor-Acceptor-substituierten Cyclopropanen: ein flexibler Weg zu 4-Oxo-carbonsäureestern^[**]

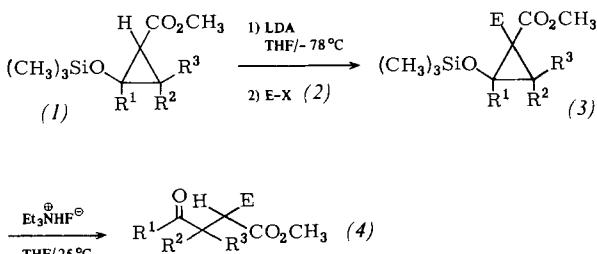
Von Ingrid Böhm, Elisabeth Hirsch und Hans-Ulrich Reißig^[*]

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

Kürzlich berichteten wir über die Synthese der Donor-Acceptor-substituierten Cyclopropane (1) aus Silylenolethern und Methyl-diazoacetal^[11]. Ihre glatte Ringöffnung mit Fluorid-Ionen führte zu den 4-Oxo-carbonsäure-methylestern (4) ($E=H$), die nützliche Vorstufen für Cyclo-

pentan-, Furan- und Lactonsysteme sind. Deshalb war auch die Herstellung substituierter Derivate von (1) und (4) mit $E=Alkyl$ wünschenswert.

Grundsätzlich ist die Verwendung höherer Diazoalkansäureester zur Cyclopropanierung von Silylenolethern denkbar, jedoch sind diese Diazoalkane in der Regel nicht so leicht zu erhalten^[2]. Dagegen versprachen wir uns von der nachträglichen Alkylierung der Cyclopropancarbonsäureester (1) einen besseren Zugang zu hochsubstituierten Derivaten von (4).



Tatsächlich lassen sich die Ester (1) in Tetrahydrofuran (THF) bei $-78^\circ C$ mit Lithiumdiisopropylamid (LDA) glatt deprotonieren. Die Esterenolat-Ionen ergeben mit reaktiven Alkylhalogeniden (2)^[3] die substituierten Cyclopropancarbonsäureester (3) in sehr guten Ausbeuten (Tabelle 1)^[4]. Reagiert 1-Iodbutan noch sehr gut, so kann 2-Iodpropan auch unter varierten Bedingungen nicht eingesetzt werden, da bei sekundären Alkylhalogeniden vermutlich Eliminierung in den Vordergrund tritt.

Unseres Wissens repräsentiert die Reaktion (1)→(2) die erste Alkylierung eines Cyclopropancarbonsäureesters^[5]. Die Esterenolat-Ionen von (1) können auch als Homoenolate betrachtet werden, denn nach Hydrolyse erhält man Verbindungen, bei denen ein Elektrophil in β -Stellung zur Keto- oder Aldehydfunktion eingeführt wurde, die in unserer Variante des „Cyclopropantricks“^[6] zunächst maskiert vorliegt.

Die Ringöffnung von (3) gelingt unter sehr schonenden, nahezu neutralen Bedingungen mit dem einfach zugänglichen Triethylammoniumfluorid^[7], wobei die 2-substituierten 4-Oxo-alkansäure-methylester (4) in guten Gesamtausbeuten entstehen. Selbst die 3-Formyl-butansäure-methylester (4j) und (4k) sind ohne Schwierigkeiten zu synthetisieren.

Tabelle 1. Synthetisierte Siloxycyclopropancarbonsäure-methylester (3) und 4-Oxo-alkansäure-methylester (4).

	R^1	R^2	R^3	$E-X$ (2)	(3) [a] Ausb. [%]	(4) [a] Ausb. [%] [b]
a	$t\text{-}C_4H_9$	H	H	$CH_3\text{---}I$	92	82
b	$t\text{-}C_4H_9$	H	H	$n\text{-}C_4H_9\text{---}I$	91	90
c	$t\text{-}C_4H_9$	H	H	$CH_2\text{---}CH\text{---}CH_2\text{---}Br$	98	95
d	$t\text{-}C_4H_9$	H	H	$C_6H_5\text{---}CH_2\text{---}Br$	91	86
e	CH_3	H	H	$CH_3\text{---}I$	85	81
f	CH_3	H	H	$n\text{-}C_4H_9\text{---}I$	71	98
g	C_6H_5	H	H	$CH_3\text{---}I$	84	99
h	$-(CH_2)_4-$	H	H	$CH_3\text{---}I$	75	84
i	$-(CH_2)_4-$	H	H	$C_6H_5\text{---}CH_2\text{---}Br$	81	71
j	H	CH_3	CH_3	$CH_3\text{---}I$	87	79
k	H	CH_3	CH_3	$CH_2\text{---}CH\text{---}CH_2\text{---}Br$	81	85

[a] Nicht optimierte Ausbeuten an isolierten Produkten nach Kugelrohrdestillation; alle neuen Verbindungen ergaben passende Spektren und befriedigende Verbrennungsanalysen. [b] Alkylierungsgrad nach GC-Analyse > 95%.

Da die (1) zugrundeliegenden Silylenolether sehr gut zugänglich und vielfältig variierbar sind^[8], dürfte die hier vorgestellte Reaktionssequenz sowohl bezüglich der Reste

[*] Dr. H.-U. Reißig, I. Böhm, E. Hirsch
Institut für Organische Chemie der Universität
Am Hubland, D-8700 Würzburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.