

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^[**]

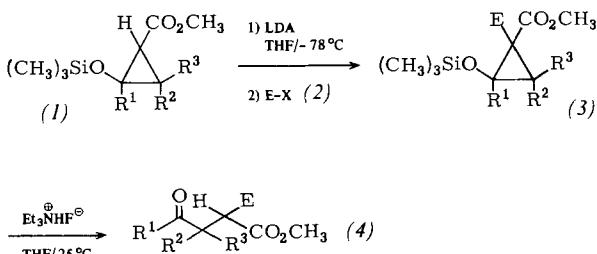
Von Ingrid Böhm, Elisabeth Hirsch und Hans-Ulrich Reißig^[*]

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.

R^1 bis R^3 als auch der Gruppe E einer der flexibelsten Wege zu hochsubstituierten 4-Oxo-carbonsäureestern sein^[9]. Ringöffnungsreaktionen mit starken Elektrophilen (z. B. Halogen oder Carbonylverbindungen/TiCl₄) zeigen, daß die siloxysubstituierten Cyclopropancarbonsäureester auch in anderen Synthesen wertvolle Bausteine sind^[10].

Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 4.9 mmol LDA in 10 cm³ THF tropft man bei -78°C 1.00 g (4.1 mmol) (1a) (gelöst in 1 cm³ THF) und röhrt 1 h bei dieser Temperatur. Die klare, blaßgelbe Lösung wird mit 1.51 g (8.2 mmol) 1-Iodbutan versetzt, zunächst 5 h bei -78°C belassen und innerhalb von 15 h langsam auf Raumtemperatur erwärmt. Die übliche Aufarbeitung (NH₄Cl, Diethylether) ergibt nach Kugelrohrdestillation bei 80°C/0.01 Torr 1.12 g (91%) analytisch reines (3b).

Eingegangen am 19. Dezember 1980 [Z 771]

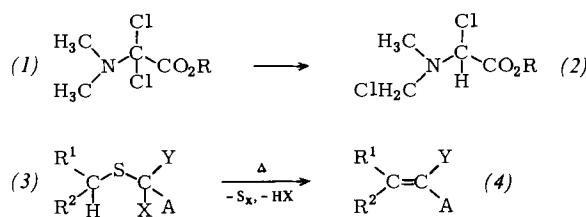
- [1] H.-U. Reißig, E. Hirsch, Angew. Chem. 92, 839 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 813 (1980).
- [2] M. Regitz: Diazoalkane, Eigenschaften und Synthesen, Thieme, Stuttgart 1977.
- [3] Andere Elektrophile wie Alkylsulfonsäureester, D₂O, Carbonylverbindungen und Trialkylchlorosilane können ebenfalls verwendet werden; H.-U. Reißig, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] Die Stereochemie der Alkylierung, die Aussagen über die Struktur des Esterenolat-Ions ermöglichen könnte, wird gegenwärtig an einem geeigneten Modellsystem untersucht.
- [5] Zur Deprotonierung von Cyclopropancarbonestern siehe: H. W. Pinnick, Y.-H. Chang, S. C. Foster, M. Govindan, J. Org. Chem. 45, 4505 (1980), zit. Lit.
- [6] D. Seebach, Angew. Chem. 91, 259 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 239 (1979), zit. Lit.
- [7] S. Hüning, G. Wehner, Synthesis 1975, 180.
- [8] J. K. Rasmussen, Synthesis 1977, 91.
- [9] M. Miyashita, T. Kumazawa, A. Yoshikoshi, Chem. Lett. 1980, 1043, zit. Lit.
- [10] H.-U. Reißig, unveröffentlichte Ergebnisse.

Eine neue Methode der CC-Verknüpfung: Thermolytische Eliminierung von Schwefel und Wasserstoffhalogeniden aus α -Halogensulfiden^[**]

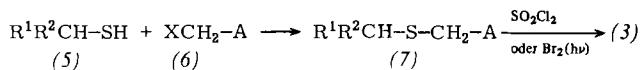
Von Jean-Claude Pommelet, Claire Nyns, Francis Lahousse, Robert Merényi und Heinz G. Viehe^[*]

In einer früheren Mitteilung berichteten wir über eine ungewöhnliche 1,3-Wanderung von Chloratomen, die an

C-Atome mit capto-dativem (c-d) Substituenten^[11] gebunden sind. Die intramolekulare Cl,H-Komproportionierung von (1) nach (2)^[12] dürfte ähnlich auch bei der Reaktion von Oxamidchlorid zu einem Trichlorimidazolium-Salz ablaufen^[3]. Wir beschreiben hier Versuche, diesen Reaktionstyp auch bei α -Halogensulfiden (3) anzuwenden; dabei erhielten wir unerwarteterweise durch HX- und S_x-Eliminierung Acrylsäure-Derivate (4).



Die Edukte (3) wurden durch Umsetzung der Thiole (oder Thiolate) (5) mit den Halogenverbindungen (6) zu den Sulfiden (7) und deren Halogenierung mit SO₂Cl₂ oder Br₂ erhalten (Tabelle 1).



Die Sulfide (3) sind – anders als die Chloride (1) – bei Raumtemperatur stabil; durch Gasphasenthermolyse entstehen jedoch in allen Fällen Acrylsäureester oder Acrylnitrile (Tabelle 2).

Die Umwandlung von (3) nach (4) ähnelt der Ramberg-Bäcklund-Umlagerung^[4], bei der α -Halogensulfone (oder -sulfoxide) mit einer Base zu Alkenen umgesetzt werden; dabei treten intermediär Thiiran-1,1-dioxide (bzw. -1-oxide) auf. Daneben ergeben auch α -Chlor-dibenzyl- oder α -Chlor-bis(benzoylmethyl)sulfid in einer Reaktion mit Basen die entsprechenden Olefine^[5]. Die Umwandlung von (3) nach (4) könnte über ein Thiiran wie (9) verlaufen, das dann ein Schwefelatom verliert^[6]. Diese Thiirane entstehen entweder direkt durch HBr-Eliminierung aus (3) oder nach einer vorherigen Komproportionierung aus Verbindungen wie (8): Sowohl (8) als auch (3j) reagieren thermisch zum Acrylsäuremethylester (4j).

Tabelle 1. Ausbeuten und ¹H-NMR-Daten der Sulfide (3).

(3)	X	R ¹	R ²	A	Y	Ausb., bez. auf (6) [%]	¹ H-NMR (δ -Werte, CDCl ₃)
(a)	Cl	C ₆ H ₅	H	CO ₂ CH ₃	Cl	74	3.80 (s, 3 H), 4.21 (s, 2 H), 7.23 (s, 5 H)
(b)	Cl	H	H	CO ₂ CH ₃	Cl	48	2.52 (s, 3 H), 3.94 (s, 3 H)
(c)	Cl	CH ₃	H	CO ₂ C ₂ H ₅	Cl	65	1.35 (t, 3 H), 1.38 (t, 3 H), 3.0 (q, 2 H), 4.30 (q, 2 H)
(d)	Cl	CH ₃	CH ₃	CO ₂ CH ₃	Cl	38	1.43 (d, 6 H), 3.58 (sept, 1 H, $J=7.0$ Hz), 3.96 (s, 3 H)
(e)	Br	H	H	CO ₂ CH ₃	Br	42	2.56 (s), 3.97 (s)
(f)	Br	C ₆ H ₅	H	CO ₂ CH ₃	H	79	3.70 (s, 3 H), 3.95 (s, 2 H), 5.18 (s, 1 H), 7.23 (s, 5 H)
(g)	Br	CH ₃	H	CO ₂ C ₂ H ₅	H	71	1.37 (2t, 6 H), 2.88 (q, 2 H), 4.3 (q, 2 H), 5.44 (s, 1 H)
(h)	Cl	CH ₃	H	CN	Cl	47	1.43 (t, 3 H), 3.13 (q, 2 H)
(i)	Cl	H	H	COC ₆ H ₅	Cl	90	2.55 (s, 3 H), 7.3–7.6 (m, 3 H), 8.25 (m, 2 H)
(j)	Br	H	H	CO ₂ CH ₃	H	40	2.35 (s, 3 H), 3.83 (s, 3 H), 5.48 (s, 1 H)

[*] Dr. J. C. Pommelet
Laboratoire de Chimie Organique Physique UER Sciences
BP 347, F-51062 Reims Cedex (Frankreich)
Prof. Dr. H. G. Viehe, Dipl.-Chem. C. Nyns, F. Lahousse,
Dipl.-Ing. R. Merényi
Université de Louvain, Laboratoire de Chimie Organique
Place L. Pasteur 1, B-1348 Louvain-la-Neuve (Belgien)

[**] Wir danken Prof. C. Wentrup, Marburg, für Diskussionsbeiträge. Diese Arbeit wurde vom Fonds National de la Recherche Scientifique und dem Service de Programmation de la Politique Scientifique unterstützt.

