

R¹ bis R³ 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 rührt 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%) analysenreines (3b).

Eingegangen am 19. Dezember 1980 [Z 771]

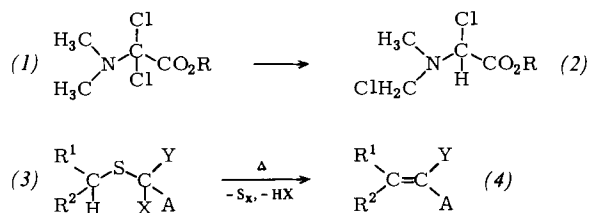
- [1] H.-U. Reißig, E. Hirsch, Angew. Chem. 92, 839 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 813 (1980).
 [2] M. Regitz: Diazoalkane, Eigenschaften und Synthesen, Thieme, Stuttgart 1977.
 [3] Andere Elektrophile wie Alkylsulfonsäureester, D₂O, Carbonylverbindungen und Trialkylchlorosilane können ebenfalls 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 Cyclopropancarbonsäureestern 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. Hünig, 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^[**]

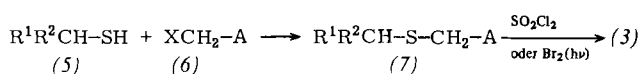
Von Jean-Claude Pommelet, Claire Nyns, Francis Lahousse, Robert Merényi und Heinz G. Viehe^[*]

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

C-Atome mit capto-dativen (c-d) Substituenten^[1] gebunden sind. Die intramolekulare Cl,H-Komproportionierung von (1) nach (2)^[2] 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.

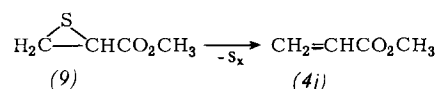
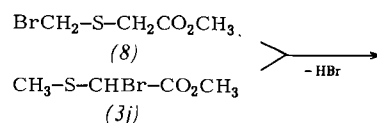


Tabelle 2. Ausbeuten und Pyrolysetemperaturen der Synthesen von (4), sowie einige spektroskopische Daten von (4).

(4)		T [°C]	Ausb. [%] [h]	R ¹	¹ H-NMR (δ-Werte, CDCl ₃) R ²	A	J _{R¹R²} [Hz]	IR [cm ⁻¹]
(a)	Z E [a]	490	53	{ 7.3–7.5 (m, 3 H), 7.8 (m, 2 H) 7.86 (s)	7.98 (s) 7.3–7.5 (m, 3 H), 7.8 (m, 2 H)	3.93 (s) 3.88 (s)	—	1715 (s), 1620 (w) 1715 (s), 1620 (w)
(b) [b]		490	62	5.96 (d)	6.50 (d)	3.83 (s)	1.5	1730 (s), 1615 (w)
(c) [b]	Z E [a]	530	40	2.07 (d) 6.43 (q)	7.06 (q) 1.95 (d)	{ 1.37 (t), 4.22 (q)	6.9 7.3	
(d) [b]		540	18	2.02 (s)	2.27 (s)	3.72 (s)	—	
(e)		420	49 [c]	6.32 (d)	7.02 (d)	3.90 (s)	1.7	1735 (s), 1620 (w)
(f)	E	510	72	7.3–7.5 (m)	7.62 (d) [d]	3.79 (s)	—	1710 (s), 1640 (m), 980 (m)
(g)	E	480	43 [e]	1.90 (d)	7.02 (d, q) [f]	1.30 (t), 4.21 (q)	6.7	
(h)	Z E [a]	550	24	1.97 (d) 6.54 (q)	6.65 (q) 2.02 (d)	—	6.7 7.0	2230 (m), 1620 (w)
(i)		510	27 [g]	6.02 (d)	6.22 (d)	7.3–7.9	1.8	
(j)		510	5	—	—	—	—	

[a] R¹ und R² sind vertauscht. [b] In CCl₄. [c] Nebenprodukt: HBr-Addukt an (4e) [¹H-NMR: δ = 3.75, 3.92 und 4.53 (je 1 H)]. [d] Y = H, δ = 6.38 (d, J = 15.0 Hz). [e] Nebenprodukt: HBr-Addukt an (4g) [¹H-NMR: δ = 1.75 (d, 3 H), 2.81 (m, 1 H), 2.89 (m, 1 H), 4.44 (m, 1 H)]. [f] Y = H, δ = 5.87 (d, q, J = 15 Hz und 1.3 Hz). [g] Nebenprodukt: HCl-Addukt an (4j) [¹H-NMR: δ = 3.86, 4.21, 5.26 (je 1 H)]. [h] Einschließlich HX-Addukte.

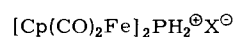
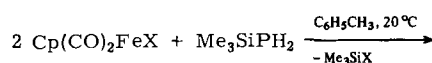
Von Interesse ist außerdem die Bildung von 1,1-Dichloräthen aus Trichlormethyl(methyl)sulfid (3k), R¹ = R² = H, X = Y = A = Cl.

Arbeitsvorschrift

Die Sulfide (3) wurden als Lösungen oder rein am oberen Ende einer elektrisch beheizten, mit Quarzkugeln gefüllten Quarzsäule verdampft. Die Temperatur war während der Pyrolyse konstant; der Druck am unteren Ende der Säule wurde auf Werte zwischen 2 · 10⁻² und 16 Torr eingestellt. Die Produkte wurden bei -195 °C kondensiert und vor sowie nach Destillation und Trennung analysiert.

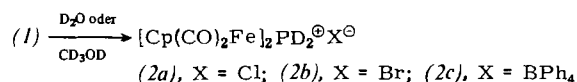
Eingegangen am 18. Dezember 1980 [Z 772]

- [1] a) H. G. Viehe, R. Merényi, L. Stella, Z. Janousek, Angew. Chem. 91, 982 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 917 (1979); b) L. Stella, Z. Janousek, R. Merényi, H. G. Viehe, ibid. 90, 741 (1978) bzw. 17, 691 (1978).
[2] F. Huys, R. Merényi, Z. Janousek, L. Stella, H. G. Viehe, Angew. Chem. 91, 650 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 615 (1979).
[3] Z. Janousek, F. Huys, L. René, M. Masquelier, L. Stella, H. G. Viehe, Angew. Chem. 91, 651 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 616 (1979).
[4] L. A. Paquette, Org. React. 25, 1 (1977).
[5] R. H. Mitchell, Tetrahedron Lett. 1973, 4398; K. Oka, Heterocycles 12, 461 (1979).
[6] M. Sander, Chem. Rev. 66, 297 (1966).

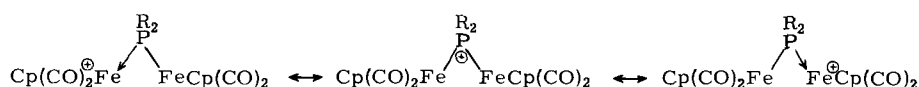


(1a), X = Cl; (1b), X = Br; (1c), X = BPh₄

Schon früher konnten wir durch Si—P-Spaltungsreaktionen neutrale, offenkettige^[1] sowie cyclische^[2] PH₂-Komplexe einiger Übergangsmetalle synthetisieren.



Mit NaBPh₄ in Aceton lassen sich (1a) und (1b) in das Tetraphenylborat (1c) umwandeln. Die Salze sind im kristallinen Zustand luftstabil; (1a) und (1b) lösen sich ohne Zersetzung in Wasser und Methanol, (1c) in Aceton, Tetrahydrofuran (THF) und Dichlormethan. Die Lösungen sind unter Inertgas im Dunkeln bei Raumtemperatur (20 °C) unbegrenzt haltbar. Mit D₂O sowie CD₃OD findet ein selektiver H/D-Austausch statt, bei dem die Salze (2) mit einem P-deutierten Kation entstehen.



P-funktionalisierte Diferriophosphoniumsalze und komplexstabilisierte Derivate der Phosphinsäure^[**]

Von Hans Schäfer^[*]

Die Herstellung eines kationischen PH₂-verbrückten Eisenkomplexes (1) gelang erstmals nach

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Schäfer
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Engesserstraße 30.45, D-7500 Karlsruhe 1

[**] Übergangsmetallphosphidokomplexe, 5. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt. - 4. Mitteilung: [1].

Das Diferriophosphonium-Ion – diese Bezeichnung entspricht der mittleren der drei mesomeren Grenzformeln – ist isoelektronisch mit dem von Aylett hergestellten neutralen SiH₂-Komplex [Cp(CO)₂Fe]₂SiH₂^[3a]. Durch doppelte Übergangsmetallsubstitution werden SiH₂^[3] und PH-Bindungen^[2a] derart aktiviert, daß mit halogenierten Kohlenwasserstoffen bereits bei 20 °C Wasserstoff/Halogen-Austausch zu beobachten ist. Dies ermöglicht eine schonende Halogenierung und damit Funktionalisierung der verbrückenden PH₂-Gruppe unter Erhaltung des Grundgerüsts. (1c) läßt sich in Aceton mit CBr₄ oder CCl₄ in Salze mit bishalogeniertem Kation umwandeln. Durch Nebenreaktionen mit dem BPh₄-Anion bildet sich hierbei jedoch ein Gemisch von ionischen Produkten. Bei der Umsetzung von (1a) oder (1b) mit CBr₄ oder CCl₄ in Methanol bei 20 °C