

fand nur ein stereospezifischer Br/H-Austausch zum *trans*-2-Brom-1-methyl-cyclopropancarbonsäureethylester statt. Dies zeigt, daß sich ein außergewöhnlich stabiles Carbanion in *syn*-Stellung zur Esterfunktion bildet, eine Tatsache, die in Einklang mit der Stereochemie der beiden Cyclisierungsprodukte (7) und (9) ist.

[8] Raumgruppe P2₁/c; $a = 801.4$, $b = 1073.7$, $c = 1221.4$ pm, $\beta = 97.55^\circ$; $Z = 4$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.04$ g·cm⁻³. Die Struktur wurde nach der direkten Methode mit der multi-solution-Technik [G. Germain, M. M. Woolson, Acta Crystallogr. B 24, 91 (1968); siehe auch H. W. Kaufman, L. Leiserowitz, ibid. B 26, 442 (1970)] gelöst. Die Positionen der H-Atome ergaben sich aus der $|F_0 - F_c|$ -Differenzkarte. Die Verfeinerung mit 2531 Reflexen (davon 589 unbeobachtet) konvergierte bei einem R -Faktor von 5.2%.

[9] Elementaranalyse und Massenspektrum (Molpeak bei $m/e = 380$) liefern die Summenformel $C_{12}H_{14}Br_2O_4$. ¹H-NMR: $\delta = 1.35$ (s, 3H, CH_3), 2.69 (s, 1H), 3.81 (s, 3H, OCH_3); ¹³C-NMR: $\delta = 169.40$ ($C=O$), 52.19 (OCH_3), 49.60 (quart. C), 45.71 (quart. C), 39.02 ($\overset{\circ}{C}H$), 19.01 (CH_3).

Umlagerung (1) \rightarrow (2) ($n = 1$) ist dagegen endotherm ($\Delta\Delta H_f^\circ = +6.4$ kcal/mol).

(1b)–(1e) lassen sich analog der Synthese von (1a)^[6], ausgehend von Propargylalkohol und substituierten Alkylhalogeniden, in zwei Stufen durch basische, Cu⁺-katalysierte CC-Verknüpfung und anschließende selektive, katalytische *cis*-Hydrierung der $C\equiv C$ -Dreifachbindung herstellen. Die Thermolyse von (1a)–(1e) in der Gasphase^[7] führt bei ca. 260 °C zu den luftempfindlichen Aldehyden (3a)–(3d)^[8] bzw. dem Keton (3e) in Ausbeuten zwischen 75 und 90% (Tabelle 1). Nicht isolierte Nebenprodukte werden nur in einem geringen Ausmaß (<3%) gebildet.

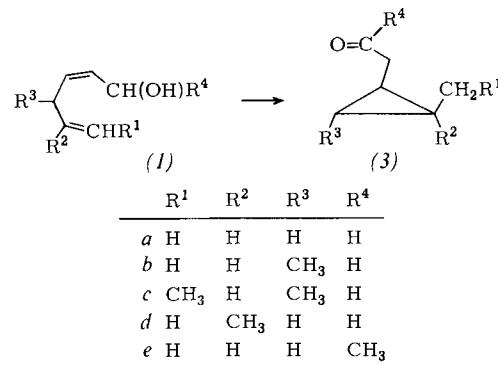


Tabelle 1. Ergebnisse der Thermolyse von (1a)–(1e) bei 263.3 °C in der Gasphase.

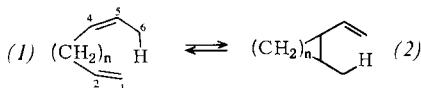
Reaktion	Halbwertszeit [min]	ΔG° [kcal/mol]	Ausb. an (3) [%] [a]
(1a) \rightarrow (3a)	569	43.5	82
(1b) \rightarrow (3b)	40	40.7	90
(1c) \rightarrow (3c)	286	42.8	85
(1d) \rightarrow (3d)	490	43.4	75
(1e) \rightarrow (3e)	203	42.5	85

[a] Die Ausbeute wurde gaschromatographisch (35 m-Glaskapillarsäule „Marlophen“, 1 mL He/min, Strömungsteilung 1:60, 90 °C) gegen *p*-Diethylbenzol als Standard ermittelt. Die Werte beziehen sich auf umgesetztes Edukt nach zwei Halbwertszeiten.

Stereoselektive Cyclopropansynthesen durch „Oxy-Homodienylwasserstoffverschiebungen“^[**]

Von Frank-Gerrit Klärner, Wolfgang Rüngeler und Werner Maifeld^[*]

Die thermisch induzierte 1,5-Homodienylwasserstoffverschiebung (1) \rightleftharpoons (2) ($n = 1$) gehört zu den intramolekularen En-Reaktionen, die bei der stereoselektiven Synthese cyclischer Verbindungen von Bedeutung sind^[1]. Während bei $n > 2$ das Gleichgewicht (1) \rightleftharpoons (2) auf der Seite des Carbocyclus liegt, verschieben bei $n = 1$ Ringspannungseffekte das Gleichgewicht zugunsten des acyclischen Diens^[2].



Die Anwendung dieser Reaktion beschränkte sich deswegen trotz ihres einheitlichen Verlaufs bisher auf stereoselektive Olefinsynthesen (z. B. 1,4,7-Cyclononatrien^[3a] oder Cecropia-Juvenilhormon^[3b]). Prinzipiell sollte die Reaktion in umgekehrter Weise für stereoselektive Cyclopropansynthesen geeignet sein, wenn es gelänge, das Gleichgewicht, z. B. durch einen Substituenteneffekt, zur cyclischen Seite zu verschieben. Einen großen Effekt erwartet man, wenn sich während der Reaktion eine $C=O$ -Doppelbindung auf Kosten einer instabilen $C=C$ -Doppelbindung bilden kann^[4]. Wir haben daher das thermische Verhalten der *cis*-2,5-Hexadien-1-ole (1a)–(1e) untersucht.

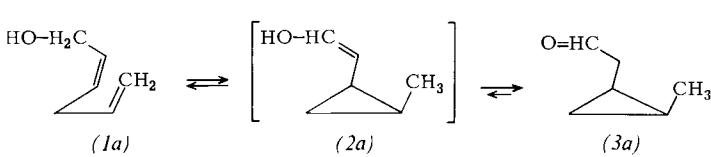
Als Primärprodukt der Wasserstoffverschiebung von (1a) sollte das Enol (2a) gebildet werden, das sich durch Enol-Keto-Tautomerisierung zum Aldehyd (3a) stabilisieren kann. Nach einer Abschätzung der Bildungsenthalpien mit Benson-Inkrementen^[5] lieferte die Enol-Keto-Tautomerisierung den Energiegewinn, damit die Umlagerung (1a) \rightarrow (3a) exotherm wird ($\Delta\Delta H_f^\circ = -8.8$ kcal/mol). Die

Die strukturelle und stereochemische Zuordnung der Produkte wurde hauptsächlich anhand der 250-MHz-¹H-NMR-Spektren getroffen (Tabelle 2). Besonders charakteristisch sind hier die Kopplungskonstanten ³J_c und ³J_i der vicinalen, *cis*- bzw. *trans*-ständigen Cyclopropanwasserstoffatome, die durch Doppelresonanzexperimente ermittelt wurden. Erwartungsgemäß^[9] findet man für (3a)–(3e)

Tabelle 2. ¹H-NMR-Daten von (3a)–(3e) (250 MHz, C₆D₆).

(3a): $\delta = -0.44$ (q, 3-H ^a [a], ² J _{gem} = -4.4 Hz, ³ J _{i,1-H,3-Hⁱ} = ³ J _{i,2-H,3-Hⁱ} = 4.4 Hz), 0.56 (m, 3-H ^a [b], ³ J _{c,1-H,3-Hⁱ} = ³ J _{c,1-H,3-Hⁱ} = 8.7 Hz), 0.67 (m, 1,2-H), 0.80 (d, CH ₃), 1.85 (m, CH ₂ —CHO), 9.38 (t, CH ₂ —CHO).
(3b): $\delta = -0.09$ (m, 3-H ^a , ³ J _{i,1-H,3-Hⁱ} = ³ J _{i,2-H,3-Hⁱ} = 4.4 Hz, ³ J _{3-H^a,3-CH₃} = 6.0 Hz), 0.44 (m, 1,2-H), 0.82 (d, 3-CH ₃), 0.96 (d, 2-CH ₃), 1.89 (m, CH ₂ —HO), 9.40 (t, CH ₂ —CHO).
(3c): $\delta = -0.05$ (m, 3-H ^a , ³ J _{i,1-H,3-Hⁱ} = ³ J _{i,2-H,3-Hⁱ} = 4.8 Hz, ³ J _{3-H^a,CH₃} = 6.3 Hz), 0.33 (m, 2-H, J _{c,1-H,2-H} = 8.2 Hz), 0.52 (m, 1-H), 0.91 (t, CH ₂ —CH ₃), 0.99 (d, 3-CH ₃), 1.06 (m, CH ₂ —CH ₃), 1.90 (m, CH ₂ —CHO), 9.40 (t, CH ₂ —CHO).
(3d): $\delta = -0.20$ (t, 3-H ^a , ² J _{gem} = -4.5 Hz, ³ J _{i,1-H,3-Hⁱ} = 4.5 Hz), 0.37 (dd, 3-H ^a , ³ J _{c,1-H,3-Hⁱ} = 8.2 Hz), 0.83 (s, 3-CH ₃), 0.95 (s, 3-CH ₃), 1.87 (m, CH ₂ —CHO), 9.46 (t, CH ₂ —CHO).
(3e): $\delta = -0.35$ (q, 3-H ^a , ² J _{gem} = -4.6 Hz, ³ J _{i,1-H,3-Hⁱ} = ³ J _{i,2-H,3-Hⁱ} = 4.6 Hz), 0.65 (m, 3-H ^a , J _{c,1-H,3-Hⁱ} = J _{c,2-H,3-Hⁱ} = 8.5 Hz), 0.76 (m, 1,2-H), 0.89 (d, 2-CH ₃), 1.77 (s, CH ₂ —COCH ₃), 2.0 (t, CH ₂ —COCH ₃).

[a] s = *syn*. [b] a = *anti* (bezüglich der 1-CH₂COR^a-Gruppe).

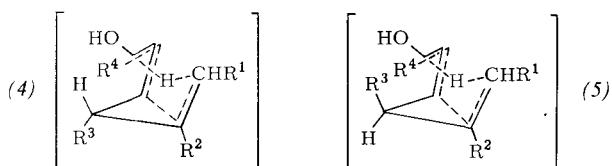


[*] Prof. Dr. F.-G. Klärner, Dipl.-Chem. W. Rüngeler, cand. chem. W. Maifeld
Abteilung für Chemie der Universität
Postfach 102148, D-4630 Bochum 1

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

jeweils 3J_c (8.2–8.7 Hz) > 3J_t (4.4–4.8 Hz). Die *cis*-Stellung der 1-CH₂—COR⁴- und 2-CH₃-Gruppe konnte außerdem unabhängig durch Umwandlung von (3a)^[10] in das *cis*-1-Methyl-2-vinylcyclopropan (*cis*-(2)^[2]) nachgewiesen werden.

Die hier beobachtete Wasserstoffverschiebung ist aufgrund ihres stereochemisch einheitlichen Verlaufs eine Methode zur selektiven Synthese von *cis*-1,2-disubstituierten Cyclopropanen. Wie die Umlagerungen (1b) → (3b) und (1c) → (3c) zeigen, werden aus sterischen Gründen nur die weniger gehinderten Übergangszustände (4b, c) durchlaufen. Die ungünstigeren Übergangszustände (5b, c) hätten zu *all-cis*-trisubstituierten Cyclopropanen führen müssen.



Mit dieser Methode können somit auch komplex substituierte Cyclopropansysteme stereospezifisch hergestellt werden. Wegen der Analogie zur „Oxy-Cope-Umlagerung“^[11] schlagen wir vor, diese Reaktion als „Oxy-Homodienylwasserstoffverschiebung“ zu bezeichnen. Eine Metallierung der Hydroxygruppe könnte wie bei der Oxy-Cope-Umlagerung^[12a], der 1,3-sigmatropen Kohlenstoffverschiebung^[12b] oder der [4+2]-Cycloreversion^[12c] dazu führen, daß die Thermolyse schon bei erheblich niedrigerer Temperatur abläuft.

Eingegangen am 22. Dezember 1980 [Z 786]

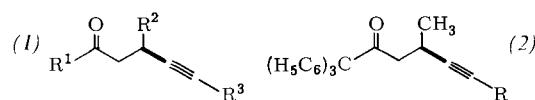
- [1] Übersicht: *W. Oppolzer, V. Snieckus*, Angew. Chem. 90, 506 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 476 (1978).
- [2] a) *R. J. Ellis, H. M. Frey*, J. Chem. Soc. Suppl. V, 1964, 5578; b) *W. R. Roth, J. König*, Justus Liebigs Ann. Chem. 688, 28 (1965).
- [3] a) *W. R. Roth*, Justus Liebigs Ann. Chem. 671, 10 (1964); D. S. Glass, R. S. Boikess, S. Winstein, Tetrahedron Lett. 1966, 999; b) *E. J. Corey, H. Yamamoto, D. K. Herron, K. Achiwa*, J. Am. Chem. Soc. 92, 6635 (1970); *E. J. Corey, H. Yamamoto*, ibid. 92, 6636 (1970).
- [4] Das Gleichgewicht *cis*-2-Vinylcyclopropancarbaldehyd ⇌ 2,5-Dihydrooxepin liegt aufgrund dieses Effektes auf der Cyclopropanseite: *S. J. Rhoads, R. D. Cockcroft*, J. Am. Chem. Soc. 91, 2815 (1969); siehe auch *M. Rey, A. S. Dreiding*, Helv. Chim. Acta 48, 1985 (1965).
- [5] *S. W. Benson*: Thermochemical Kinetics, 2. Aufl. Wiley, New York 1976, S. 271 ff.
- [6] *P. Kurtz*, Justus Liebigs Ann. Chem. 658, 6 (1962); *J. M. Osbond, J. C. Wickens*, DOS 1961776 (1970). Bei der Herstellung von (1c) wurde für die CC-Verknüpfung Tetrahydropyran-yl-geschützter Propargylalkohol mit 4-Brom-2-penten analog einer alternativen Vorschrift von *F. Bohlmann* und *W. Karl* für (1a) (Chem. Ber. 105, 355 (1972)) umgesetzt.
- [7] Die Thermolysen werden in evakuierten 250 mL-Ampullen (0.5 g Substanz, 0.01 mbar) in einem Heißluftthermostaten durchgeführt. (1a)–(1e) sind als Allylalkohole bei höheren Temperaturen äußerst säureempfindlich auch gegenüber katalytischen Mengen auf der Glasoberfläche. Um eine Säure-Katalyse auszuschließen, gibt man bei den Thermolysen von (1a)–(1e) jeweils 0.1 Moläquivalente Triethylamin hinzu. Alle Glasgeräte werden vor Gebrauch mit Triethylamin gespült.
- [8] Beim Stehen an der Luft (auch in Lösung) bilden die Aldehyde (3a)–(3d) leicht Hydroperoxide. Lösungsmittel müssen daher entgast werden. (3a) läßt sich mit Ag₂O in 96% Ausbeute zur luftstabilen *cis*-(2-Methylcyclopropyl)essigsäure oxidieren.
- [9] *H. Günther*: NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1973, S. 106 ff.
- [10] LiAlH₄-Reduktion, Bromierung mit PBr₃ und Dehydrobromierung mit *tert*-C₄H₉OK in Dimethylsulfoxid.
- [11] Übersicht: *S. J. Rhoads, N. R. Raulins*, Org. React. 22, 1 (1975).
- [12] a) *D. A. Evans, A. M. Golob*, J. Am. Chem. Soc. 97, 4765 (1975); *D. A. Evans, J. V. Nelson*, ibid. 102, 774 (1980); b) *B. Franzus, M. L. Scheinbaum, D. L. Waters, H. B. Bowlin*, ibid. 98, 1241 (1976); c) *O. Papies, W. Grimme*, Tetrahedron Lett. 1980, 2799.

Michael-Addition von Lithiumacetylienen an Propenyltritylketon

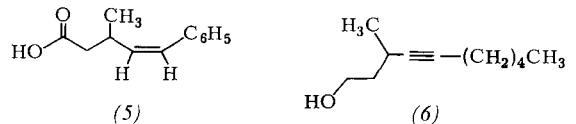
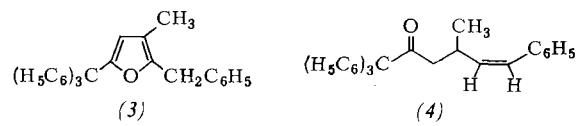
Von Rita Locher und Dieter Seebach^[*]

Die als Synthesebausteine wertvollen 4-Alkin-1-one (1) können nur auf Umwegen aus Enonen und endständigen Acetylenen, also unter Knüpfung der in der Formel (1) hervorgehobenen C—C-Bindung, hergestellt werden^[1]. Die direkte 1,4-Addition von Alkali- oder Erdalkalimetallacetylienen^[2] an einfache Enone ist unseres Wissens bisher nicht beobachtet worden.

Wir fanden jetzt, daß sich Lithiumacetylide in Tetrahydrofuran (THF) zwischen –45 °C und +25 °C in guten Ausbeuten an 1,1,1-Triphenyl-3-penten-2-on zu den Alkinonen (2) addieren (Tabelle 1). Dieses Ergebnis und die Michael-Additionen anderer Lithiumverbindungen an Tri-tylenone^[3a] zeigen, daß man die a³-Reaktivität von Enonen *rein sterisch*^[3b] erzwingen kann, unabhängig vom Mechanismus (radikalisch^[4a], ladungs- oder orbitalkontrolliert^[4b]), von der Nucleophilstruktur^[5a] oder von Lösungsmittel-^[5b] und Temperatureffekten^[5c].



Eine Anwendung dieser CC-Verknüpfung ist nur denkbar, wenn es gelingt, die Bindung zwischen Trityl-C-Atom und Carbonyl-C-Atom von (2) unter milden Bedingungen zu spalten. Die früher^[3a] verwendete Haller-Bauer-artige Spaltung mit Kalium-*tert*-butylalkoholat/H₂O in THF^[6]



gelang mit (2), R = C₆H₅, nicht: es entstand das Furan (3)^[7]. Hydriert man jedoch die Dreifach- zur *cis*-Doppelbindung [(2) → (4), Lindlar-Katalysator/H₂, quantitativ], so ist diese Hydrolyse des Tritylketons [(4) → (5)] in 76% Ausbeute möglich. Außerdem lassen sich Tritylketone, wie wir jetzt fanden, mit LiBH₃^[8] in THF beim Aufwärmen von –45 °C auf Raumtemperatur glatt zu Triphenylmethan und primären Alkoholen spalten, ohne daß eine Dreifach-

Tabelle 1. Ausbeuten und Schmelzpunkte der durch Chromatographie an Silicagel und/oder Umkristallisation gereinigten Produkte (2).

R	Ausb. [%]	Fp [°C]
C ₆ H ₅	89	109–110
(CH ₂) ₄ CH ₃	86	59
C(CH ₃) ₂ OH	32	128
Si(CH ₃) ₃	66	102
CH ₂ OCH ₃	66 [a]	86
CH ₂ N(CH ₂ CH ₃) ₂	65	Öl [b]

[a] Neben 15% unumgesetztem Edukt. [b] Nach Chromatographie (SiO₂/EtOEt:MeOH 19:1).

[*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. R. Locher
Laboratorium für Organische Chemie
Eidgenössische Technische Hochschule
ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)