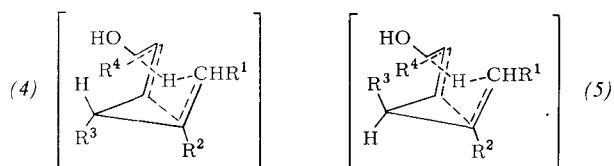


jeweils 3J_c (8.2–8.7 Hz) > 3J_t (4.4–4.8 Hz). Die *cis*-Stellung der 1-CH₂—COR⁴- und 2-CH₃-Gruppe konnte außerdem unabhängig durch Umwandlung von (3a)^[10] in das *cis*-1-Methyl-2-vinylcyclopropan (*cis*-(2)^[2]) nachgewiesen werden.

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]

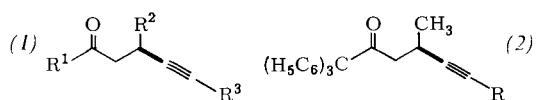
- [1] Übersicht: *W. Oppolzer, V. Snieckus*, Angew. Chem. 90, 506 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 476 (1978).
- [2] a) *R. J. Ellis, H. M. Frey*, J. Chem. Soc. Suppl. V, 1964, 5578; b) *W. R. Roth, J. König*, Justus Liebigs Ann. Chem. 688, 28 (1965).
- [3] a) *W. R. Roth*, Justus Liebigs Ann. Chem. 671, 10 (1964); d) *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 Lithiumacetyliiden an Propenyltritylketon

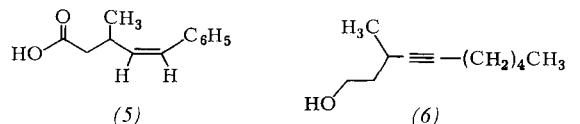
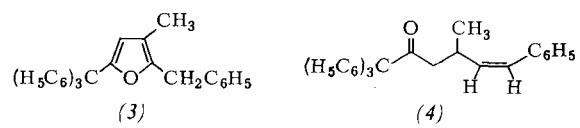
Von Rita Locher und Dieter Seebach^[*]

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 Erdalkalimetall-acetyliiden^[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)

bindung stört. Das Alkinon (2), $R=C_5H_{11}$, reagiert so in 77% Ausbeute zum Alkinol (6).

Die IR- und Massenspektren sowie die 1H - und ^{13}C -NMR-Spektren und die Elementaranalysen der neuen Verbindungen stehen im Einklang mit den angegebenen Strukturen. Anwendungen^[9] der beschriebenen Michael-Additionen sind in Arbeit.

Arbeitsvorschrift

Eine aus Heptin (0.61 ml, 4.6 mmol) und Butyllithium (4.7 mmol, $\approx 1.6\text{ N}$ in Hexan) in 15 ml wasserfreiem THF unter Argon hergestellte (-45 bis -10°C , 2 h), -50°C kalte Li-Acetylid-Lösung wird zu 1.32 g (4.2 mmol) 1,1,1-Triphenyl-3-penten-2-on (-50°C kalte Lösung in 50 ml wasserfreiem THF) gegeben. Nach Aufwärmen über Nacht auf Raumtemperatur gießt man in Wasser und arbeitet mit Ether auf. „Flash“-Chromatographie^[10] des Rohproduktes über SiO_2 (5 cm Säulendurchmesser, $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Hexan } 3:1$) ergab 1.46 g (86%) (2), $R=C_5H_{11}$ (4-Methyl-1,1,1-triphenyl-5-undecin-2-on). – Eine Lösung von 190 mg (0.46 mmol) dieses Ketons in 8 ml THF wird bei -45°C mit 1.4 ml einer 1 N Lösung von LiBHET_3 in THF umgesetzt. Nach Aufwärmen und Röhren (40 h) wird mit 3 ml 1 N Salzsäure versetzt und mit Ether aufgearbeitet. Über eine kurze SiO_2 -Säule wird Triphenylmethan abgetrennt, und das erhaltene 3-Methyl-4-decin-1-ol wird destilliert (Kugelrohr) [60 mg (77%); $K_p=60^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr; ^{13}C -NMR (75.5 MHz, CDCl_3): $\delta=84.14$ (s), 81.53 (s), 61.58 (t), 39.93 (t), 31.12 (t), 28.87 (t), 23.18 (d), 22.22 (t), 21.74 (q), 18.72 (t), 13.96 (q)].

Eingegangen am 31. Oktober 1980 [Z 787]

- [1] G. Stork, R. Borch, J. Am. Chem. Soc. 86, 935 (1964); R. T. Hansen, D. B. Carr, J. Schwartz, ibid. 100, 2244 (1978), zit. Lit.
- [2] Cu-Acetylide addieren nicht an Enone: G. H. Posner, Org. React. 19, 1 (1972); E. J. Corey, D. J. Beames, J. Am. Chem. Soc. 94, 7210 (1972).
- [3] a) D. Seebach, R. Locher, Angew. Chem. 91, 1024 (1979), zit. Lit. b) Über sterische Effekte bei Michael-Additionen siehe auch: J. Mulzer, G. Hartz, U. Kuhl, G. Brüntrup, Tetrahedron Lett. 1978, 2949; C. H. Heathcock, J. E. Ellis, J. S. Dutcher, J. Org. Chem. 41, 2670 (1976); R. H. Schlessinger, J. L. Herrmann, J. E. Richman, Tetrahedron Lett. 1973, 3271.
- [4] a) H. O. House, Acc. Chem. Res. 9, 59 (1976); b) I. Fleming: Grenzorbitale und Reaktionen organischer Verbindungen, Verlag Chemie, Weinheim 1979; siehe auch die Diskussion in: S. Hünig, G. Wehner, Chem. Ber. 113, 302, 324 (1980).
- [5] a) A. Loupy, J.-M. Lefour, B. Deschamps, J. Seyden-Penne, Nouv. J. Chim. 4, 121 (1980); b) J.-M. Lefour, A. Loupy, Tetrahedron 34, 2597 (1978); C. A. Brown, A. Yamaichi, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1979, 100; c) M. El-Bouz, L. Warzski, Tetrahedron Lett. 1980, 2897, zit. Lit.
- [6] P. G. Gassman, P. K. G. Hodgson, R. J. Balchunis, J. Am. Chem. Soc. 98, 1275 (1976).
- [7] Vgl. K. E. Schulte, J. Reisch, A. Mock, Arch. Pharm. (Weinheim) 295, 627 (1962).
- [8] H. C. Brown, S. C. Kim, Synthesis 1977, 635.
- [9] Siehe z. B. die Übersichtsartikel (Acetylene als Synthesezwischenprodukte) K. Sonogashira, S. Takahashi, J. Synth. Org. Chem. Jpn. 38, 648 (1980); C. A. Henrick, Tetrahedron 33, 1845 (1977); R. Rossi, Synthesis 1977, 817.
- [10] W. C. Still, M. Kahn, A. Mitra, J. Org. Chem. 43, 2923 (1978).

Silaethen^[**]

Von Günther Maier, Gerhard Mihm und Hans Peter Reisenauer^[*]

Ermittigt durch die erfolgreiche Matrixisolierung von Silabenzol^[1] haben wir uns an das unsubstituierte Sila-

[*] Prof. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. G. Mihm, Dr. H. P. Reisenauer
Institut für Organische Chemie der Universität
Heinrich-Buff-Ring 58, D-6300 Gießen 1

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

ethen^[2] herangewagt. Während Derivate^[3] bekannt sind, stand der einwandfreie Nachweis^[4] des für die experimentelle Überprüfung der theoretischen Voraussagen^[5] besonders wichtigen Grundkörpers noch aus. Wir berichten über die Erzeugung von Silaethen (5a) durch Retrodienspaltung und seinen IR- und UV-spektroskopischen Nachweis.

1,1-Dichlor-1-sila-2,4-cyclohexadien (1c)^[1a] gibt mit Acetylendicarbonsäuredimethylester das Addukt (2c) (Tabelle 1), dessen Kurzzeitpyrolyse im Stickstoffstrom bei 400°C mit Benzol als Treibmittel zu Phthalsäuredimethylester und Phthalsäureanhydrid führt.

Versucht man, das als Zwischenprodukt zu vermutende 1,1-Dichlor-1-silaethen (5c) durch sofortiges Einfrieren der bei der Vakuumblitzpyrolyse (650°C , 10^{-4} Torr)^[6] entstehenden Bruchstücke in Argon bei 10 K zu fassen, so lassen sich außer den Banden für die schon erwähnten Arene IR-Absorptionen bei $\tilde{\nu}=1008$, 732 und 593 cm^{-1} registrieren. Dieselben Banden sind auch zu erkennen, wenn der aus (1c) und Perfluor-2-buten leicht zugängliche Bicyclus (3c)^[7] (Tabelle 1) auf gleiche Weise gespalten wird. Diese Beobachtung und der Befund, daß die Normal-Kurzzeitpyrolyse (650°C , 0.2 Torr, Auffangen der Produkte bei 77 K) von (3c) nur α -Bis(trifluormethyl)benzol (4) und Tetrachlorsilacyclobutan (6c)^[8] ergibt, legen es nahe, die in der Matrix gemessenen Absorptionen dem 1,1-Dichlor-1-silaethen (5c) zuzuordnen.

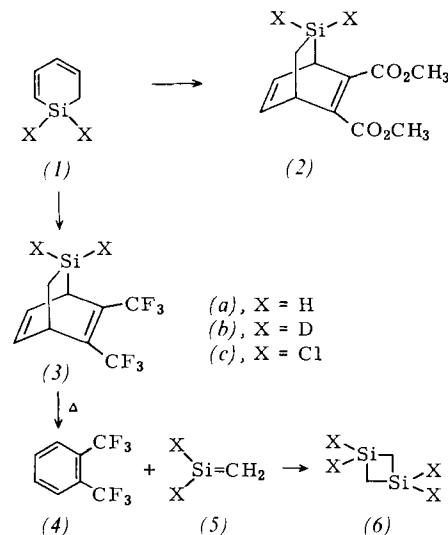


Tabelle 1. Syntheseverbedingungen sowie physikalische und spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen (2c), (3a), (3b) und (3c). IR (Film) [cm^{-1}]; NMR: δ -Werte rel. TMS (in CDCl_3 , wenn nichts anderes vermerkt).

(2c): 6 h Rückfluß in Toluol; 57%; $K_p=130^\circ\text{C}/10^{-2}$ Torr. – IR: 1740, 1730, 1718 (CO), 1635, 1600 (CC), 562 (SiCl). – $^1\text{H-NMR}$ (CCl_4): 1.00 (2 H, d), 3.40–4.30 (2 H, m, + 2 CH_3), 6.13–6.54 (2 H, m). – $^{13}\text{C-NMR}$: 15.00, 37.12, 38.31, 51.81, 51.93, 128.72, 131.78, 136.46, 139.32, 164.31, 165.26. – Korrekte Elementaranalyse

(3a): Autoklav, 5 h, 90°C ; 52%; $K_p=90^\circ\text{C}/100$ Torr. – IR: 2160 (SiH), 1655, 1605 (CC). – $^1\text{H-NMR}$: 0.82 (2 H, q), 3.53 (2 H, d), 3.94 (1 H, d), 4.20 (1 H, m), 5.90–6.33 (2 H, m). – $^{13}\text{C-NMR}$ [a]: 6.94, 29.23, 35.19, 116.37, 127.28, 129.85, 130.38. – MS: $m/e=258.0299$ (ber.), 258.0291 (gef.)

(3b): wie (3a), 50%; $K_p=90^\circ\text{C}/100$ Torr. – IR: 1655, 1605 (CC), 1585, 1565 (SiD). – $^1\text{H-NMR}$: 0.82 (2 H, d), 3.92 (1 H, d), 4.20 (1 H, m), 5.88–6.28 (2 H, m). – $^{13}\text{C-NMR}$ [a]: 6.85, 29.26, 35.18, 116.46, 127.33, 129.85, 130.42. – MS: $m/e=260.0425$ (ber.), 260.0425 (gef.)

(3c): wie (3a), 71%; $K_p=75^\circ\text{C}/5$ Torr. – IR: 1660, 1610 (CC), 570 (SiCl). – $^1\text{H-NMR}$: 1.01 (2 H, q), 3.94 (1 H, d), 4.14 (1 H, d), 6.01–6.56 (2 H, m). – $^{13}\text{C-NMR}$ [a]: 14.26, 36.03, 37.56, 114.78, 128.98 [b], 132.04. – MS: $m/e=325.9520$ (ber.), 325.9515 (gef.)

[a] Die C-Atome der CF_3 -Gruppen sind unter den Aufnahmebedingungen nicht beobachtbar. [b] Zwei olefinische C-Atome zeigen zufällig die gleiche chemische Verschiebung.