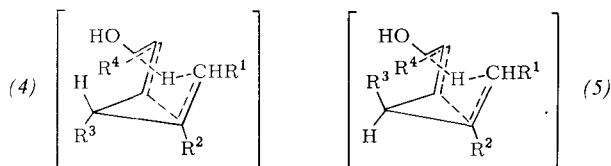


jeweils  $^3J_c$  (8.2–8.7 Hz)  $>$   $^3J_t$  (4.4–4.8 Hz). Die *cis*-Stellung der 1-CH<sub>2</sub>—COR<sup>4</sup>- und 2-CH<sub>3</sub>-Gruppe konnte außerdem unabhängig durch Umwandlung von (3a)<sup>[10]</sup> in das *cis*-1-Methyl-2-vinylcyclopropan (*cis*-(2))<sup>[12]</sup> nachgewiesen werden.

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 Cyclopropanssysteme stereospezifisch hergestellt werden. Wegen der Analogie zur „Oxy-Cope-Umlagerung“<sup>[11]</sup> schlagen wir vor, diese Reaktion als „Oxy-Homodienylwasserstoffverschiebung“ zu bezeichnen. Eine Metallierung der Hydroxygruppe könnte wie bei der Oxy-Cope-Umlagerung<sup>[12a]</sup>, der 1,3-sigmatropen Kohlenstoffverschiebung<sup>[12b]</sup> oder der [4+2]-Cycloreversion<sup>[12c]</sup> dazu führen, daß die Thermolyse schon bei erheblich niedrigerer Temperatur abläuft.

Eingegangen am 22. Dezember 1980 [Z 786]

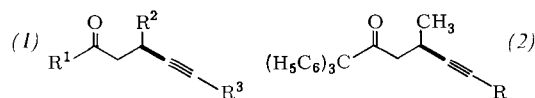
- [1] Übersicht: W. Oppolzer, V. Snieckus, Angew. Chem. 90, 506 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 476 (1978).
- [2] a) R. J. Ellis, H. M. Frey, J. Chem. Soc. Suppl. V, 1964, 5578; b) W. R. Roth, J. König, Justus Liebigs Ann. Chem. 688, 28 (1965).
- [3] a) W. R. Roth, Justus Liebigs Ann. Chem. 671, 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-Vinylcyclopropan-carbaldehyd  $\rightleftharpoons$  2,5-Dihydrooxepin liegt aufgrund dieses Effektes auf der Cyclopropanseite: S. J. Rhoads, R. D. Cockroft, 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 1961 776 (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 Ag<sub>2</sub>O in 96% Ausbeute zur luftstabilen *cis*-(2-Methylcyclopropyl)essigsäure oxidieren.
- [9] H. Günther: NMR-Spektroskopie, Thieme, Stuttgart 1973, S. 106 ff.
- [10] LiAlH<sub>4</sub>-Reduktion, Bromierung mit PBr<sub>3</sub> und Dehydrobromierung mit *tert*-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>OK 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 Lithiumacetylen an Propenyltritylketon

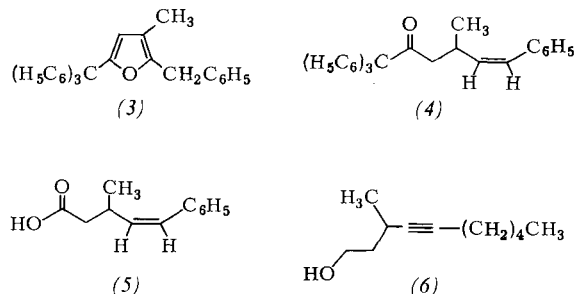
Von Rita Locher und Dieter Seebach<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup>. Die direkte 1,4-Addition von Alkali- oder Erdalkalimetallacetylen<sup>[2]</sup> 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 Tritylenone<sup>[3a]</sup> zeigen, daß man die a<sup>3</sup>-Reaktivität von Enonen *rein sterisch*<sup>[3b]</sup> erzwingen kann, unabhängig vom Mechanismus (radikalisch<sup>[4a]</sup>, ladungs- oder orbitalkontrolliert<sup>[4b]</sup>), von der Nucleophilstruktur<sup>[5a]</sup> oder von Lösungsmittel<sup>[5b]</sup> und Temperatureffekten<sup>[5c]</sup>.



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<sup>[3a]</sup> verwendete Haller-Bauer-artige Spaltung mit Kalium-*tert*-butylalkoholat/H<sub>2</sub>O in THF<sup>[6]</sup>



gelang mit (2), R = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, nicht: es entstand das Furan (3)<sup>[7]</sup>. Hydriert man jedoch die Dreifach- zur *cis*-Doppelbindung [(2)→(4), Lindlar-Katalysator/H<sub>2</sub>, quantitativ], so ist diese Hydrolyse des Tritylketons [(4)→(5)] in 76% Ausbeute möglich. Außerdem lassen sich Tritylketone, wie wir jetzt fanden, mit LiBHET<sub>3</sub><sup>[8]</sup> 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 <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	89	109–110
(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub>	86	59
C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> OH	32	128
Si(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	66	102
CH <sub>2</sub> OCH <sub>3</sub>	66 [a]	86
CH <sub>2</sub> N(CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	65	Öl [b]

[a] Neben 15% unumgesetztem Edukt. [b] Nach Chromatographie (SiO<sub>2</sub>/EtOEt:MeOH 19:1).

[\*] Prof. Dr. D. Seebach, Dipl.-Chem. R. Locher  
Laboratorium für Organische Chemie  
Eidgenössische Technische Hochschule  
ETH-Zentrum, Universitätsstrasse 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<sup>[9]</sup> der beschriebenen Michael-Additionen sind in Arbeit.

#### Arbeitsvorschrift

Eine aus Heptin (0.61 ml, 4.6 mmol) und Butyllithium (4.7 mmol,  $\approx 1.6N$  in Hexan) in 15 ml wasserfreiem THF unter Argon hergestellte ( $-45$  bis  $-10^\circ C$ , 2 h),  $-50^\circ C$  kalte Li-Acetylid-Lösung wird zu 1.32 g (4.2 mmol) 1,1,1-Triphenyl-3-penten-2-on ( $-50^\circ C$  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<sup>[10]</sup> des Rohproduktes über  $SiO_2$  (5 cm Säulendurchmesser,  $CH_2Cl_2$ /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  $-45^\circ C$  mit 1.4 ml einer 1 N Lösung von  $LiBHET_3$  in THF umgesetzt. Nach Aufwärmen und Rühren (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%);  $K_p = 60^\circ C/10^{-2}$  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. Köhl, 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. Wartski, 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 Synthesewissenprodukte) 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<sup>[\*\*]</sup>

Von Günther Maier, Gerhard Mihm und  
Hans Peter Reisenauer<sup>[\*]</sup>

Ermutigt durch die erfolgreiche Matrixisolierung von Silabenzol<sup>[1]</sup> 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<sup>[2]</sup> herangewagt. Während Derivate<sup>[3]</sup> bekannt sind, stand der einwandfreie Nachweis<sup>[4]</sup> des für die experimentelle Überprüfung der theoretischen Voraussagen<sup>[5]</sup> besonders wichtigen Grundkörpers noch aus. Wir berichten über die Erzeugung von Silaethen (5a) durch Retrodienspalung und seinen IR- und UV-spektroskopischen Nachweis.

1,1-Dichlor-1-sila-2,4-cyclohexadien (1c)<sup>[1a]</sup> gibt mit Acetylendicarbonyldimethylester das Addukt (2c) (Tabelle 1), dessen Kurzzeitpyrolyse im Stickstoffstrom bei  $400^\circ C$  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 ( $650^\circ C$ ,  $10^{-4}$  Torr)<sup>[6]</sup> 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  $593\text{ cm}^{-1}$  registrieren. Dieselben Banden sind auch zu erkennen, wenn der aus (1c) und Perfluor-2-buten leicht zugängliche Bicyclus (3c)<sup>[7]</sup> (Tabelle 1) auf gleiche Weise gespalten wird. Diese Beobachtung und der Befund, daß die Normal-Kurzzeitpyrolyse ( $650^\circ C$ , 0.2 Torr, Auffangen der Produkte bei 77 K) von (3c) nur *o*-Bis(trifluormethyl)benzol (4) und Tetrachlordisilacyclobutan (6c)<sup>[8]</sup> ergibt, legen es nahe, die in der Matrix gemessenen Absorptionen dem 1,1-Dichlor-1-silaethen (5c) zuzuordnen.

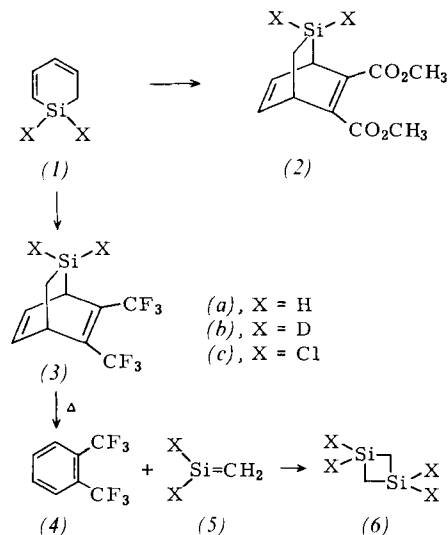


Tabelle 1. Synthesbedingungen sowie physikalische und spektroskopische Eigenschaften der Verbindungen (2c), (3a), (3b) und (3c). IR (Film) [ $\text{cm}^{-1}$ ]; NMR:  $\delta$ -Werte rel. TMS (in  $CDCl_3$ , wenn nichts anderes vermerkt).

(2c): 6 h Rückfluß in Toluol; 57%;  $K_p = 130^\circ C/10^{-2}$  Torr. – IR: 1740, 1730, 1718 (CO), 1635, 1600 (CC), 562 (SiCl). –  $^1H$ -NMR ( $CCl_4$ ): 1.00 (2H, d), 3.40–4.30 (2H, m, +2  $CH_3$ ), 6.13–6.54 (2H, m). –  $^{13}C$ -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,  $90^\circ C$ ; 52%;  $K_p = 90^\circ C/100$  Torr. – IR: 2160 (SiH), 1655, 1605 (CC). –  $^1H$ -NMR: 0.82 (2H, q), 3.53 (2H, d), 3.94 (1H, d), 4.20 (1H, m), 5.90–6.33 (2H, m). –  $^{13}C$ -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%;  $K_p = 90^\circ C/100$  Torr. – IR: 1655, 1605 (CC), 1585, 1565 (SiD). –  $^1H$ -NMR: 0.82 (2H, d), 3.92 (1H, d), 4.20 (1H, m), 5.88–6.28 (2H, m). –  $^{13}C$ -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%;  $K_p = 75^\circ C/5$  Torr. – IR: 1660, 1610 (CC), 570 (SiCl). –  $^1H$ -NMR: 1.01 (2H, q), 3.94 (1H, d), 4.14 (1H, d), 6.01–6.56 (2H, m). –  $^{13}C$ -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.