

Die Oxoamide (4) zeigen die erwarteten charakteristischen IR-Absorptionen für Keto- und Amidgruppen. Tabelle 1 enthält einige andere physikalische Daten.

Tabelle 1. Ausgewählte Daten der Verbindungen (4), (7) und (8).

Verb.	Ausb. [%]	Fp [°C]	¹ H-NMR (CDCl ₃), δ-Werte	
			gem-Me ₂	—CH ₂ —
(4a)	92 [a]	54–55	1.40	2.92
(4b) [7]	88 [a]	98–100	1.53	3.00
(4c)	83 [a]	[e]	1.53	2.95
(4d)	50 [b]	82–84	1.63	3.51
(4e)	55 [a]	135–136	1.77	—
(7)	74 [c]	139–142	1.28, 1.41 [f]	2.10, 2.90 (J _{AB} = 14 Hz)
(8)	74 [d]	147–148	1.40, 1.47	2.33

[a] Aus Nitronen (1). [b] Aus dem Oxaziridin (2d). [c] Aus dem 1-Pyrrolin (6). [d] Aus dem Hydroperoxid (7). [e] Kp = 70–82 °C/1 Torr (Luftbadtemperatur). [f] In [D₆]DMSO.

Wir nehmen an, daß bei der Umwandlung (2) → (4) Oxyl Radikale (3) auftreten (vgl. ¹¹). Die Reaktion verläuft nur in Gegenwart stöchiometrischer Mengen Eisen(II)-sulfat vollständig. Mit Eisen(III)-chlorid ist die Reaktion bedeutend langsamer; Trifluoressigsäure ist unwirksam. Diese Beobachtungen stützen den Radikalmechanismus.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

FeSO₄ · 7 H₂O in Wasser wird zu (2) in Ethanol (Molverhältnis 1 : 1) gegeben. Nach 2 h Röhren und Erhitzen unter Rückfluß wird die Reaktionsmischung konzentriert und mit Chloroform extrahiert. Beim Eindampfen der getrockneten Extrakte verbleibt (4), das man durch Umkristallisation oder Destillation reinigt.

Eingegangen am 8. Januar 1981 [Z 802a]

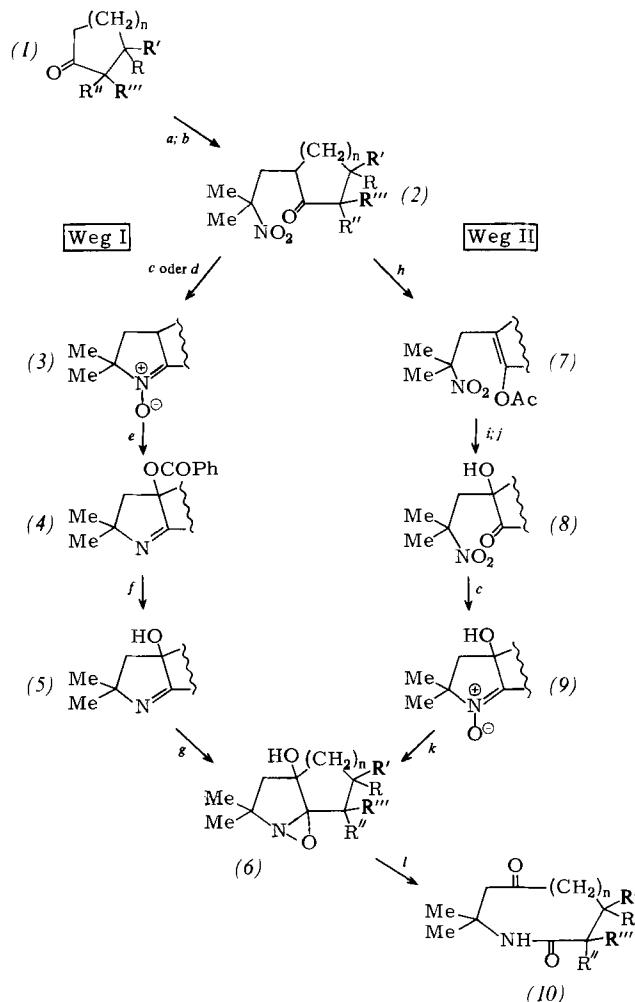
- [1] W. D. Emmons, J. Am. Chem. Soc. 79, 5739 (1957); E. Schmitz, Adv. Heterocycl. Chem. 24, 63 (1979).
- [2] D. St. C. Black, K. G. Watson, Aust. J. Chem. 26, 2515 (1973); D. St. C. Black, N. A. Blackman, L. M. Johnstone, ibid. 32, 2041 (1979).
- [3] D. St. C. Black, N. A. Blackman, Aust. J. Chem. 32, 2035 (1979).
- [4] C. Bischoff, J. Prakt. Chem. 318, 848 (1976).
- [5] D. St. C. Black, N. A. Blackman, L. M. Johnstone, Aust. J. Chem. 32, 2025 (1979).
- [6] E. Leete, J. Am. Chem. Soc. 83, 3645 (1961).
- [7] P. J. Scheuer, H. C. Botelho, C. Pauling, J. Org. Chem. 22, 674 (1950).

Erweiterung cyclischer Ketone um drei Ringglieder über Nitrone und Oxaziridine

Von David St. C. Black und Lynn M. Johnstone*

Professor Siegfried Hünig zum 60. Geburtstag gewidmet

Die durch Eisen(II)-sulfat induzierte doppelte Ringöffnung bicyclischer Oxaziridine, deren C-Hydroxymethyl-Substituent Teil eines Pyrrolidinringes ist, führt zu N-(3-Oxopropyl)amiden^[11]. Diese Reaktion kann auf tricyclische Oxaziridine (6) übertragen werden und eröffnet einen guten Zugang zu acht- und neungliedrigen Oxo-lactamen (10) (Schema 1). Für die Umwandlung der γ-Nitroketone (2) in die Oxaziridine (6) wurden zwei Wege entwickelt. Auf Weg I werden die Nitroketone (2) reduktiv zu den bicyclischen Nitronen (3) cyclisiert, die mit Benzoylchlorid unter O-Benzoylierung und Allylumklagerung^[2] die Benzoyloxy-1-



(1)–(10)	n	R	R'	R''	R'''	Weg
a	1	=CH-	—CH=CH—	—CH=CH—	—CH=CH—	I, II
b	2	=CH-	—CH=CH—	—CH=CH—	—CH=CH—	I, II
c	2	H	H	H	H	II
d	2	H	H	—CHPh	—CHPh	I

Schema 1. a: H₂CO, Me₂NH · HCl, EtOH, Rückfluß, 0.5–4 h. b: NaOH oder KF, MeNO₂, Rückfluß, 4 h. c: Zn, NH₄Cl, wäßr. Tetrahydrofuran, 0 °C, 3 h. d: Frisch reduziertes Fe, HCl, wäßr. EtOH, Rückfluß, 3 h. e: PhCOCl, Ether, Raumtemperatur, 1 h. f: 2 N NaOH, wäßr. EtOH, Rückfluß, 2 h. g: 2% CrO₃ in CH₃CO₂H, Raumtemperatur, 4 h. h: Ac₂O, CCl₄, HgCl₂, Raumtemperatur, 16–48 h. i: m-CIC₆H₄CO₂H, CH₂Cl₂, Raumtemperatur, 24 h. j: 2 N HCl, EtOH, Rückfluß, 2 h. k: hv, EtOH, 4–20 h. l: FeSO₄, wäßr. EtOH, 2 h.

pyrroline (4) ergeben. Diese Ester lassen sich leicht zu den Alkoholen (5) verseifen. Mit Peressigsäure erhält man daraus die isomerenreinen Oxaziridine (6) mit cis-verknüpften Ringen (Zuordnung ¹H-NMR-spektroskopisch gesichert). Auf Weg II werden die γ-Nitroketone (2) über die Enolacetate (7) und deren Epoxide in die α-Hydroxy-γ-nitroketone (8) umgewandelt, die sich reduktiv zu den bicyclischen Nitronen (9) cyclisieren lassen. Die Photoumlagerung von (9) führt zu cis- und trans-(6).

Für die Herstellung von (10a) und (10b) sind beide Wege geeignet (siehe Tabelle 1). (10c) ist nur über Weg II zu erhalten, da sich (3c) schnell zersetzt. Die Hydroxynitron (9) sind generell viel stabiler als die Nitron (3); Weg II ist daher vorzuziehen. Für die Synthese des Benzyliden-substituierten Lactams (10d) wurde jedoch Weg I gewählt, da Nebenreaktionen bei der Oxidation des Benzyliden-enolace-

[*] Dr. D. St. C. Black, L. M. Johnstone
Department of Chemistry, Monash University
Clayton, Vic. 3168 (Australien)

Tabelle 1. Ausgewählte Daten der Verbindungen (2), (5), (9) und (10).

Verb.	Ausb. [%]	Fp [°C]	IR (Paraffin) [cm ⁻¹]
(2a)	29 [a]	80–83	1710 bs, 1544 s
(5a)	30 [b]	189–191	3180 bs, 1684 s
(9a)	38 [b]	189–191	3270 bm, 1630 s
(10a)	29 [c]	198–201	3280 w, 3200 m, 3060 w, 1702 s, 1644 s
	52 [d]		
(2b)	40 [a]	42–43	1670 s, 1532 s
(5b)	17 [b]	182–183	3200 bm, 1626 m
(9b)	35 [b]	177–179	3210 bm, 1578 m
(10b)	33 [c]	131–132	3280 m, 1698 s, 1630 bs
	41 [d]		
(2c) [3]	48 [a]	[e]	1702 bs, 1534 bs
(9c)	16 [b]	131–134	3120 bs, 1626 s
(10c) [f]	40 [d]	141–143	3280 s, 3200 m, 3080 m, 1700 s, 1650 s
(2d)	35 [a]	66–68	1680 bs, 1538 bs
(5d)	27 [b]	169–170	3240 bm, 1628 w
(10d)	32 [c]	123–124	3430 m, 1700 s, 1666 s

[a] Aus (1). [b] Aus (2). [c] Aus (5). [d] Aus (9). [e] Kp = 92–96 °C / 0.05 Torr. [f] ¹H-NMR (242 K): δ = 1.33 (s, 3 H), 1.66 (s, 3 H), 1.33–3.03 (br. m, 9 H), 3.76 (d, J = 3 Hz, 1 H), 5.67 (br. s, 1 H).

tats (7d) zu erwarten waren. Die C=N-Doppelbindung in (5d) kann dagegen oxidiert werden, ohne daß die C=C-Doppelbindung epoxidiert wird, und (6d) entsteht in hoher Ausbeute.

Die Isolierung von (6) ist weder bei Weg I noch bei Weg II erforderlich. Man kann die Nitronen (9) in Ethanol bestimmen, die Lösung einengen und danach direkt mit Eisen(II)-sulfat behandeln. Die resultierenden Lactame (10) ergeben bei Raumtemperatur breite ¹H-NMR-Signale, die die Flexibilität des Systems andeuten. Die Tiefen temperaturspektren sind schärfer.

Die Gesamtreaktion (1) → (10) ermöglicht die Erweiterung cyclischer Ketone um drei Ringglieder.

Eingegangen am 8. Januar 1981 [Z 802b]

- [1] D. St. C. Black, L. M. Johnstone, Angew. Chem. 93, 703 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 8 (1981).
- [2] N. J. A. Gutteridge, J. R. M. Dales, J. Chem. Soc. C 1971, 122.
- [3] N. S. Gill, K. B. James, F. Lions, K. T. Potts, J. Am. Chem. Soc. 74, 4923 (1952).

Trichlor(methyl)silan/Natriumiodid, ein neues regioselektives Reagens für die Etherspaltung^[**]

Von George A. Olah, Altaf Husain, B. G. Balaram Gupta und Subhash C. Narang^[†]

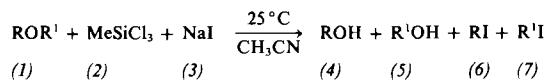
Seit unserem ersten Bericht (1976)^[1a] und den unabhängigen Untersuchungen von Jung et al.^[1b] sowie Voronkov et al.^[1c] ist Iodtrimethylsilan bei zahlreichen Synthesen angewendet worden. Handhabung und Lagerung des Reagens sind jedoch mit Schwierigkeiten verbunden, da es leicht hydrolysiert. Um dieses Problem zu umgehen, wurde die in-situ-Erzeugung von Iodtrimethylsilan oder äquivalenten Reagentien geprüft; Beispiele für solche Systeme sind Trimethyl(phenyl)silan/Iod^[1a, 2], Hexamethyldisilan/Iod^[3a, b, 4], Allyltrimethylsilan/Iod^[5], 3,6-Bis(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadien^[5] und Chlortrimethylsilan/Natriumiodid^[3b, c, 6].

[†] Prof. Dr. G. A. Olah, A. Husain, Dr. B. G. B. Gupta, Dr. S. C. Narang
Hydrocarbon Research Institute
Department of Chemistry, University of Southern California
University Park, Los Angeles, California 90007 (USA)

[**] 96. Mitteilung der Reihe Synthetische Methoden und Reaktionen. Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health und der National Science Foundation unterstützt. – 95. Mitteilung: G. A. Olah, B. G. B. Gupta, A. P. Fung, Synthesis, im Druck.

Für die Spaltung von Ethern (1) in Gegenwart von Alkoholen sind jedoch alle diese Reagenzien nicht geeignet, denn sie wandeln die Alkohole in Iodide um. Wir fanden nun, daß Ether von Trichlor(methyl)silan/Natriumiodid selektiv gespalten werden. Das Reagens setzt sich außerordentlich leicht bei Raumtemperatur mit den Ethern unter weitgehend regioselektiver Spaltung (Entalkylierung) um (Tabelle 1). Trichlor(methyl)silan/Natriumiodid ist selektiver als Chlortrimethylsilan/Natriumiodid.

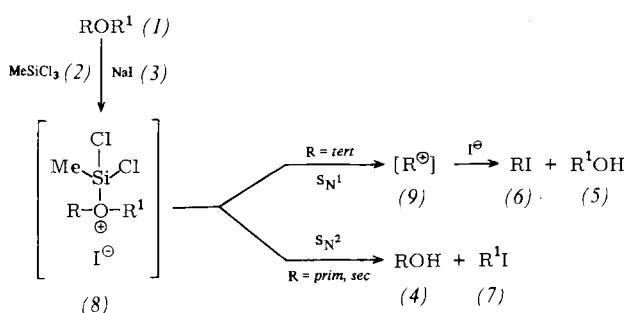
Tabelle 1. Entalkylierung von Ethern (1) mit dem Trichlor(methyl)silan/Natriumiodid-Reagens:



R	R'	Ether (1)		Produkte und Ausbeuten [%]		
		t [h]	[a]	(4)	(5)	(6)
a	c-C ₆ H ₁₁	CH ₃	7	81	0	0 — [b]
b	c-C ₆ H ₁₁	C ₂ H ₅	8	85	0	0 — [b]
c	c-C ₆ H ₁₁	PhCH ₂	4	90	0	0 85
d	c-C ₆ H ₁₁	CPh ₃	4	75	0	0 100 [c]
e	c-C ₆ H ₁₁	THP [d]	3	88	0	0 — [b]
f	n-C ₃ H ₇ —CH—n-C ₄ H ₉	CH ₃	10	85	0	0 — [b]
g	n-C ₃ H ₇ —CH—n-C ₄ H ₉	C ₂ H ₅	8	75	0	0 — [b]
h	n-C ₉ H ₁₉	CH ₃	9	100	0	0 — [b]
i	n-C ₉ H ₁₉	C ₂ H ₅	36	57	— [b]	43 — [b]
j	n-C ₁₁ H ₂₃	C ₂ H ₅	36	55	— [b]	45 — [b]
k	n-C ₁₁ H ₂₃	CPh ₃	3	87	0	0 100 [c]
l	c-C ₆ H ₁₁ CH ₂	PhCH ₂	4	100	0	0 95
m	c-C ₆ H ₁₃ CH ₂	THP [d]	16	98	0	0 — [b]
n	(CH ₃) ₂ C—n-C ₇ H ₁₅	CH ₃	6	0	— [b]	100 0
o	3-Stigmastanyl	CH ₃	16	97	0	0 — [b]
p	3-Stigmastanyl	C ₂ H ₅	36	86	0	0 — [b]

[a] Isolierte Ausbeute. [b] Nicht isoliert. [c] Als Mischung von Triphenylmethanol und Triphenylmethan isoliert [8]. [d] THP = Tetrahydropyran.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß bei Methylethern (1a, f, o) die Entmethylierung die Hauptreaktion ist. Sie führt ausschließlich zu Alkoholen, sofern die Alkylgruppen primär oder sekundär sind. Wenn es sich wie bei (1n) um eine tertiäre Alkylgruppe handelt, entsteht bei der Spaltung nur das Iodid. Dieser Befund läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß Trichlor(methyl)silan eine stärkere Lewis-Base als Chlortrimethylsilan ist. Bei *tert*-Alkyl-methylethern findet hauptsächlich S_N1-Reaktion über ein intermediäres Carbokation (9) statt; Hauptprodukte sind die Iodide (6). *prim*- und *sec*-Alkyl-methylether bevorzugen die S_N2-Reaktion zu Alkoholen (4) als Hauptprodukten (Schema 1).



Schema 1. Hauptprodukte sind (6) oder (4).

Benzylether (1c, l), Tritylether (1d, k) sowie Tetrahydrofuranylether (1e, m) werden ebenfalls regioselektiv bei