

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 Nitrone (9) in Ethanol bestrahlen, 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 Tieftemperaturspektren 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.

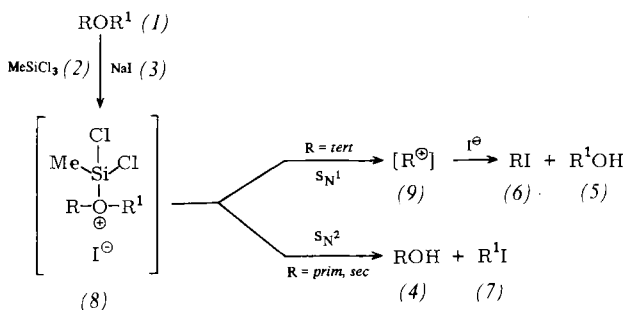
Für die Spaltung von Ethern (1) in Gegenwart von Alkoholen sind jedoch alle diese Reagentien nicht geeignet, denn sie wandeln die Alkohole in Iodide um. Wir fanden nun, daß Ether von Trichlor(methyl)silan/Natriumiodid selektiv gespalten werden. Das Reagens setzt sich außerordentlich leicht bei Raumtemperatur 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:

ROR ¹ + MeSiCl ₃ + NaI			$\xrightarrow[CH_3CN]{25^\circ C}$		ROH + R ¹ OH + RI + R ¹ I			
(1)	(2)	(3)			(4)	(5)	(6)	(7)
Ether (1)			R	R ¹	Produkte und Ausbeuten [%]			
					[a]			
					(4)	(5)	(6)	(7)
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	—
j	n-C ₁₁ H ₂₃	C ₂ H ₅	36	55	—	[b]	45	—
k	n-C ₁₁ H ₂₃	CPh ₃	3	87	0	0	100	[c]
l	c-C ₇ H ₁₃ CH ₂	PhCH ₂	4	100	0	0	95	
m	c-C ₇ 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 = Tetrahydropyranol.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß bei Methylethern (1a, f, h, 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 Tetrahydropyranylether (1e, m) werden ebenfalls regioselektiv bei

Raumtemperatur gespalten. Die Ausbeuten an Alkoholen sind quantitativ (Tabelle 1). Ethylether geben jedoch je nach Art der Alkylgruppe wechselnde Ausbeuten an Alkoholen (4) und Iodiden (6). So entstehen z. B. aus *sec*-Alkyl-ethylethern (1b, g, p) regioselektiv die Alkohole. *prim*-Alkyl-ethylether (1i, j) ergeben dagegen etwa 1:1-Mischungen von Alkoholen und Iodiden (Tabelle 1).

Trichlor(methyl)silan/Natriumiodid kann ebenfalls zur selektiven Spaltung von Ethern in Gegenwart von Alkohol- oder Esterfunktionen benutzt werden. Da sich dieses vielseitige, regio- und stereoselektive, milde und preiswerte Reagens leicht handhaben läßt und ihm einige der Nachteile der Iodtrimethylsilan-Reagentien^[7] fehlen, sollte es breite Anwendung finden.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer Lösung von 1.8 g (12 mmol) NaI in 20 mL wasserfreiem Acetonitril werden unter Rühren nach und nach 1.8 g (12 mmol) Trichlor(methyl)silan und 10 mmol (1) gegeben. Die Reaktion wird dünnschichtchromatographisch (Hexan) und ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach Eingießen in Wasser extrahiert man die Reaktionsmischung mit Ether. Der mit Na₂S₂O₃- und NaCl-Lösung gewaschene etherische Extrakt wird über wasserfreiem Na₂SO₄ getrocknet und vom Lösungsmittel befreit. Das Rohprodukt reinigt man durch Kristallisation oder Destillation. – Die Etherspaltung muß unter Stickstoff durchgeführt werden.

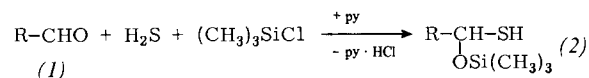
Eingegangen am 11. August 1980 [Z 801]

- [1] a) T. L. Ho, G. A. Olah, Angew. Chem. 88, 847 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 774 (1976); b) M. E. Jung, M. A. Lyster, J. Am. Chem. Soc. 99, 968 (1977); M. G. Voronkov, E. I. Dubinskaya, S. F. Pavlov, V. G. Gonkhava, Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1976, 2355.
[2] T. L. Ho, G. A. Olah, Proc. Natl. Acad. Sci. USA 75, 4 (1978).
[3] a) G. A. Olah, S. C. Narang, B. G. B. Gupta, R. Malhotra, Angew. Chem. 91, 648 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 612 (1979); b) J. Org. Chem. 44, 1247 (1979); c) Synthesis 1979, 61.
[4] D. E. Seitz, L. Ferreira, Synth. Commun. 9, 931 (1979).
[5] M. E. Jung, T. A. Blumenkopf, Tetrahedron Lett. 1978, 3657.

Synthese von α -Trimethylsiloxythiolen und α,α' -Bis(trimethylsiloxy)disulfiden^[**]

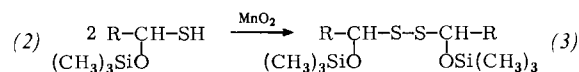
Von T. Aida, T.-H. Chan und David N. Harpp^[*]

Nachdem wir vor kurzem α -Trimethylsiloxythiolen herstellen konnten^[1], die einen günstigen Zugang zu α -Ioddisulfiden und Vinylsulfiden eröffnen, gelang uns jetzt die Synthese von α -Trimethylsiloxythiolen (2). Sie entstehen in guten Ausbeuten auf ähnlichem Weg aus den Aldehyden (1), Hydrogensulfid und Chlortrimethylsilan in Gegenwart von Pyridin.



Einige Beispiele sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Die Verbindungen (2) zersetzen sich bei Lagerung im Kühlschrank unter trockenem Stickstoff innerhalb von drei Monaten nicht. Der starke, unangenehme Geruch erinnert an Thiole.

Die Siloxythiole (2) können durch MnO₂ bei Raumtemperatur in hohen Ausbeuten zu den Disulfiden (3) oxidiert werden (Tabelle 1). Unseres Wissens sind reine, stabile, α -funktionalisierte Disulfide noch nicht beschrieben worden. Die Disulfide (3) entstehen als 1:1-Mischung von *meso*- und *DL*-Form und sind im Kühlschrank ebenfalls mehrere Monate haltbar.



Die Verbindungen (2) addieren sich photochemisch^[2] wie andere Thiole an Olefine zu α -Trimethylsiloxydisulfiden (4), die eine neue Möglichkeit zur Synthese von Vinylsulfiden bieten^[1,3]. (4a) und (4b) sind typische Beispiele. Es sei hervorgehoben, daß (4a) regiospezifisch in 88% isolierter Ausbeute entsteht.

Tabelle 1. Herstellung von α -Trimethylsiloxythiolen (2) und α,α' -Bis(trimethylsiloxy)disulfiden (3).

R	Verb.	Ausb. [%] [a]	Kp [°C/Torr]	¹ H-NMR (δ , TMS, in CDCl ₃)	Verb.	Ausb. [%] [b]	¹ H-NMR (δ , TMS, in CDCl ₃)
<i>n</i> -C ₇ H ₇	(2a)	73	46/8	5.03 (dt, <i>J</i> = 8 Hz; <i>J</i> = 5 Hz, 1H), 2.06 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 1H), 2.0–1.1 (m, 4H), 0.92 (br. t, 3H), 0.18 (s, 9H)	(3a)	84	4.82, 4.76 (beide t, <i>J</i> = 6 Hz, 2H), 2.05–1.15 (m, 8H), 0.90 (t mit Feinstruktur, 6H), 0.20 (s, 18H)
<i>i</i> -C ₃ H ₇	(2b)	80	42/8	4.83 (dd, <i>J</i> = 8 Hz; <i>J</i> = 5 Hz, 1H), 2.2–1.6 (m, 1H), 1.90 (d, <i>J</i> = 8 Hz, 1H), 0.98 (d, <i>J</i> = 6 Hz, 6H), 0.18 (s, 9H)	(3b)	82	4.74, 4.65 (beide d, <i>J</i> = 5 Hz, 2H), 2.42–1.87 (m, 2H), 1.00 (dd, <i>J</i> = 7 Hz, 12H), 0.20 (s, 18H)
<i>t</i> -C ₄ H ₉	(2c)	75	61/15	4.72 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 1H), 1.75 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 1H), 0.95 (s, 9H), 0.16 (s, 9H)			
<i>c</i> -C ₆ H ₁₁	(2d)	83	64/0.1	4.80 (dd, <i>J</i> = 7 Hz; <i>J</i> = 5 Hz, 1H), 1.90 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 1H), 2.2–0.9 (m, 11H), 0.17 (s, 9H)	(3d)	80	4.70, 4.58 (beide d, <i>J</i> = 5 Hz, 2H), 2.15–0.80 (m, 22H), 0.18 (s, 18H)
C ₆ H ₅	(2e)	25, 48 [c]	63/0.25	7.7–7.2 (m, 5H), 6.14 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 1H), 2.50 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 1H), 0.20 (s, 9H)	(3e)	75	7.65–7.10 (m, 10H), 5.78, 5.52 (beide s, 2H), 0.15 (s, 18H)
CH ₃ CH=CH	(2f)	30 [d]	50/7	5.80–5.20 (m, 3H), 2.20 (d, <i>J</i> = 7 Hz, 1H), 1.8–1.6 (m, 3H), 0.20 (s, 9H)			

[a] Isolierte Ausbeute. (2) zersetzt sich bei der Gaschromatographie und zeigt im Massenspektrum kein Molekülion; die (CH₃)₃SiO-Gruppe wird zuerst abgespalten. [b] Isolierte Ausbeute. *meso*- und *DL*-Form konnten durch Gaschromatographie nicht getrennt werden. (3) zeigt im Massenspektrum kein Molekülion. [c] ¹H-NMR-spektroskopisch bestimmt. [d] Das ¹H-NMR-Spektrum deutet auf zusätzliche Produkte. Nach 13 h bei Raumtemperatur war (2f) vollständig polymerisiert.

[6] T. Morita, Y. Okamoto, H. Sakurai, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1978, 874.

[7] M. E. Jung, M. A. Lyster, J. Org. Chem. 42, 3761 (1977).

[8] Diese Mischung entsteht vermutlich wegen der leichten Hydrolyse und Reduktion des intermediär entstandenen Trityliodids. Zur Desoxidation von Triphenylmethanol mit Diioddimethylsilan siehe W. Ando, M. Ikeno, Tetrahedron Lett. 1979, 4941.

[*] Prof. Dr. T.-H. Chan, Prof. Dr. D. N. Harpp, T. Aida
Department of Chemistry, McGill University
Montreal, Quebec, Canada H3A 2K6

[**] Diese Arbeit wurde vom Natural Science and Engineering Research Council of Canada und dem Ministry of Education, Government of Quebec, unterstützt.