

Wir haben aus der 1-Desoxynojirimycin-1-sulfonsäure^[5] 1- α -Cyan-1-desoxynojirimycin (1) hergestellt, dieses silyliert und anschließend mit Grignard-Verbindungen umgesetzt. Dabei wurde ausschließlich die CN-Gruppe ausgetauscht. Wir erhielten als Hauptprodukt die α -Verbindungen (3) als farblose Kristalle neben einer geringen Menge (< 5%) der nicht kristallinen β -Isomere. Austritt des Cyanids und Eintritt des Restes R erfolgen von der gleichen Seite, in Übereinstimmung mit Befunden von *Lednicer* und *Babcock*^[1d].

α - und β -Isomere von (3) unterscheiden sich in der Lage der ^{13}C -NMR-Resonanzsignale. Die α -Isomere zeigen um 3–6 ppm niedrigere δ -Werte für die Ringatome C-1 und C-5 und einen um 7–8 ppm niedrigeren δ -Wert für die Methylengruppe α -verknüpfter aliphatischer Reste R als die β -Isomere.

Arbeitsvorschrift

(1): 12.2 g (50 mmol) 1-Desoxynojirimycin-1-sulfonsäure werden unter Rühren in eine Suspension von 15.8 g (50 mmol) $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ in 50 mL Wasser eingetragen. Man gibt 3.3 g (75 mmol) NaCN hinzu und lässt bei Raumtemperatur langsam 10 mL 7.5 N Salzsäure zutropfen. Nach 3 h Rühren wird abgesaugt, und das Filtrat wird unter vermindertem Druck eingeengt. Der Sirup wird mit 100 mL $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_3\text{OH}$ (1:1) heiß verrührt. Nach dem Abkühlen wird das Salz abgetrennt und das Filtrat eingedampft. Das Rohprodukt wird in wenig Methanol aufgenommen und durch Zugabe von 300 mL Ethanol wieder gefällt. Ausb. 8.75 g (80%) farblose Prismen, $\text{Fp} = 158^\circ\text{C}$; IR (KBr): $\nu = 2240\text{ cm}^{-1}$ (CN).

(2): 3.6 g (20 mmol) (1) werden in 40 mL Hexamethyldisilazan suspendiert, 0.6 g Imidazol zugegeben und solange bei 60°C gerührt, bis weitgehend alles gelöst ist (ca. 2.5 h). Dann wird abgesaugt und das Filtrat unter vermindertem Druck eingedampft. Das Rohprodukt (lange Prismen) kann ohne Reinigung weiterverwendet werden. Ausb. 8.5 g (89%); farblose Prismen (Ligroin), $\text{Fp} = 105^\circ\text{C}$; ^{13}C -NMR (15.04 MHz, CDCl_3): $\delta = -0.55, 0.32, 1.00, 1.26$ ($\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 52.6 (C-1), 58.1 (C-5), 64.0 (C-6), 71.9, 73.8 (C-2,4), 77.2 (C-3), 117.9 (CN).

Umsetzung von (2) mit Grignard-Verbindungen: 20 mmol (2) werden in 100 mL wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst, und 60 mmol Grignard-Reagens werden in 75–100 mL wasserfreiem Ether zugetropft. Die Mischung wird 5 h bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 10 mL konz. Salzsäure und 200 mL Wasser zugegeben und dann wird weitere 2 h gerührt. Die wäßrige Phase wird abgetrennt, mit 1 N NaOH-Lösung auf $\text{pH} = 7$ eingestellt und unter vermindertem Druck eingedampft. Der Rückstand wird in Methanol aufgenommen, unlösliche Salze werden abgetrennt und das Filtrat wird erneut eingedampft. Das Rohprodukt wird, in 50 mL Wasser gelöst, auf eine Dowex 50 WX4 Austauschersäule (ca. 300 g Austauscher) aufgetragen, mit 1 L Wasser gewaschen und mit 0.25proz. Ammoniaklösung fraktionierend eluiert. Nach einer Vorfraktion mit β -Isomer (< 5%), erhält man als Hauptfraktion das α -Isomer. Ausb. 40–60% (Tabelle 1). Detektion durch Dünnschichtchromatographie, Silicagel 60 F254, Laufmittel: Essigester, Methanol, Wasser, Ammoniak (100/60/25/1); Sprühreagens: 1proz. wäßrige KMnO_4 -Lösung.

Eingegangen am 5. Februar 1981 [Z 837b]

[1] a) *Th. S. Stevens, J. M. Cowan, J. Mackinnon*, *J. Chem. Soc.* 1931, 2568; b) *Th. Thomson, Th. S. Stevens*, *ibid.* 1937, 2607; c) *L. H. Goodson, H. Christopher*, *J. Am. Chem. Soc.* 72, 358 (1950); d) *D. Lednicer, J. C. Babcock*, *J. Org. Chem.* 27, 2541 (1962); e) *J. Caneill, J. Jaques*, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1965, 903.

- [2] *J. Yoshimura, Y. Ohgo, T. Sato*, *J. Am. Chem. Soc.* 86, 3858 (1964); *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38, 1809 (1965).
- [3] a) *N. Ishida, K. Kumagai, T. Niida, T. Tsuruoka, H. Yumoto*, *J. Antibiot. Ser. A* 20, 66 (1967); b) *H. Saeki, E. Ohki*, *Chem. Pharm. Bull.* 16, 2477 (1968); c) *H. Paulsen, J. Sangster, K. Heyns*, *Chem. Ber.* 100, 802 (1967).
- [4] a) *W. Frommer, L. Müller, D. Schmidt, H. P. Krause*, DOS 2726899 (1979), *Bayer AG*; *Chem. Abstr.* 91, P18359n (1979). b) *E. Truscheit, W. Frommer, B. Junge, L. Müller, D. D. Schmidt, W. Wingender*, *Angew. Chem.* 93, 738 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, Nr. 9 (1981).
- [5] *S. Inouye, T. Tsuruoka, T. Ito, T. Niida*, *Tetrahedron* 24, 2125 (1968).

Cobalt-vermittelte [2 + 2 + 2]-Cycloadditionen: Stereospezifische intramolekulare Reaktionen von Endiinen zu Tricyclodienien mit angularen Methylgruppen^[**]

Von *Thomas R. Gadek* und *K. Peter C. Vollhardt*^[*]

Kürzlich berichteten wir über inter- und intramolekulare [2 + 2 + 2]-Cycloadditionen von geradkettigen achiralen Endiinen mit endständigen Doppelbindungen; mit $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ als Katalysator erhält man polycyclische Dienkomplexe ($\text{Cp} = \text{Cyclopentadienyl}$)^[1]. Wir beschreiben nun ähnliche, stereospezifische Reaktionen von Endiinen mit endständigen Dreifachbindungen zu tricyclischen Dienen. Edukte mit methylsubstituierten Doppelbindungen bilden dabei Produkte, die angulare Methylgruppen enthalten. Die so hergestellten Verbindungen sind gute Modellsysteme für polycyclische Naturstoffe, insbesondere für Vorstufen von Vitamin D.

Die Edukte (1) wurden durch Wittig-Reaktion von acetylenischen Aldehyden oder Ketonen mit den entsprechenden acetylenischen Yliden hergestellt^[2]. Die Aldehyde und Ketone sind allgemein aus Alkinolen mit innenständiger Propargylalkohol-Struktureinheit durch die „Acetylen-Zipper-Reaktion“^[3] und nachfolgende Standardreaktionen erhältlich. *cis*- und *trans*-(1) ließen sich durch Bestrahlung in Gegenwart eines Sensibilisators^[4] ineinander umwandeln und wurden, wenn notwendig, durch präparative Gaschromatographie getrennt.

Bei Bestrahlung einer Lösung von (1) und $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ in siedendem *m*-Xylol entstanden die rotbraunen Komplexe (2) (Tabelle 1), die nach chromatographischer Reinigung auf Aluminiumoxid in recht guten Ausbeuten erhalten wurden. Stereochemische und spektrale Zuordnungen gelangen durch Vergleich mit Modellsubstanzen, wobei der Effekt der Anisotropie des Cobalts in den NMR-Spektren^[1] sowie Symmetriebetrachtungen [vgl. (2a) mit (2b)] und partiell Protonen-entkoppelte ^{13}C -NMR-Spektren herangezogen wurden.

Drei Punkte sind von besonderem Interesse:

1. Die [2 + 2 + 2]-Cycloaddition verläuft unter Retention der Stereochemie der ursprünglichen Doppelbindung und ist auch bemerkenswert stereoselektiv in Bezug auf die Position des Cobalts im Produkt [vgl. (2a), (2b), (2c), (2e)]; dieser Befund könnte für asymmetrische Synthesen in Gegenwart einer optisch aktiven Metallverbindung von Nutzen sein.

[*] Prof. Dr. K. P. C. Vollhardt, T. R. Gadek

Department of Chemistry, University of California, Berkeley
Materials and Molecular Research Division,
Lawrence Berkeley Laboratory
Berkeley, California 94720 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (CHE 79-03954) und von den National Institutes of Health (GM 22479) unterstützt. K. P. C. V. ist ein Camille and Henry Dreyfus Teacher-Scholar.

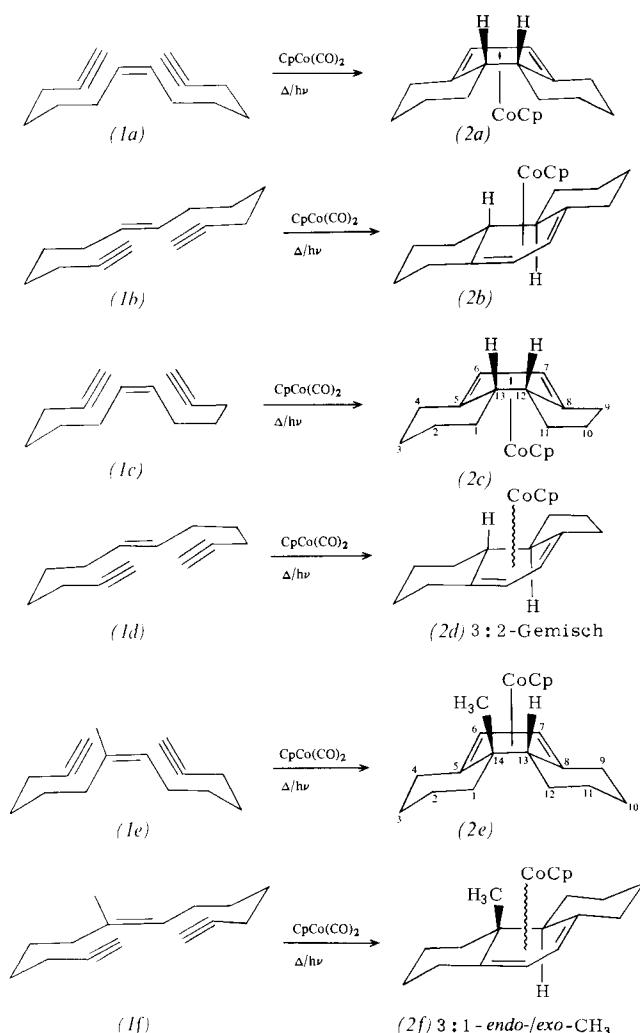


Tabelle 1. Physikalische Daten der Dienkomplexe (2) und ihrer freien Liganden. Alle neuen Verbindungen gaben befriedigende analytische und/oder Hochauflösungs-massenspektroskopische Werte. $^1\text{H-NMR}$ (bei 250 MHz, falls nicht anders erwähnt) und $^{13}\text{C-NMR}$ (63 MHz): δ -Werte (C_6D_6); Numerierung siehe (2c) und (2e); *exo* und *endo* beziehen sich auf die Stellung des Protons in Relation zum Metall.

(2a): 63%; $\text{Fp} = 43^\circ\text{C}$; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz): 4.50 (s, 2 H, H^6), 4.45 (s, 5 H, Cp), 1.91 (d, $J = 11.5$ Hz, 2 H), 1.67 (dd, $J = 9$, 8 Hz, 4 H), 1.63 (dd, $J = 12$, 11 Hz, 4 H), 1.35 (d, $J = 11.5$ Hz, 4 H), 1.23 (AA'm, 4 H), 0.62 (dd, $J = 17$, 11 Hz, 2 H, $\text{H}^{13,14}$); $^{13}\text{C-NMR}$: 80.7 (Cp), 75.5 (C^6), 72.5 (C^5), 47.0 (C^{13}), 41.1, 32.7, 30.7, 28.0

(2b): 63%; Öl; $^1\text{H-NMR}$: 4.60 (d, $J = 4$ Hz, 1 H, H^6 oder H^7), 4.55 (s, 5 H, Cp), 4.47 (d, $J = 4$ Hz, 1 H, H^6 oder H^7), 1.8–1.0 (m, 16 H), 0.87 (dd, $J = 6.5$, 7 Hz, 2 H), 0.63 (dd, $J = 12.5$, 12.5, 3.5 Hz, 1 H), 0.16 (m, 1 H, $\text{H}^{13,\text{exo}}$); $^{13}\text{C-NMR}$: 80.1 (Cp), 75.6, 75.4, 71.7, 68.4, 52.9 ($\text{C}^{13,\text{endo}}$), 42.9 ($\text{C}^{14,\text{exo}}$), 40.6, 36.4, 35.7, 35.0, 30.0, 27.9, 26.8, 26.3

(2c): 65%; Öl; $^1\text{H-NMR}$ (600 MHz): 4.51 (s, 5 H, Cp), 4.47 (d, $J = 4.5$ Hz, 1 H, H^6 oder H^7), 4.43 (d, $J = 4.5$ Hz, H^6 oder H^7), 2.56–1.20 (m, 14 H), 0.90 (m, 2 H, $\text{H}^{12,13}$); $^{13}\text{C-NMR}$: 80.0 (Cp), 75.3, 73.2, 50.8, 50.4, 41.5, 33.3, 33.1, 30.8, 28.2, 26.0, 22.3 [a]

(2d): 63%; Öl; $^1\text{H-NMR}$: 5.05 (d, $J = 4.3$ Hz, 1 H, H^6 oder H^7), 4.52 (s, 5 H, Cp), 4.46 (d, $J = 4.3$ Hz, 1 H, H^6 oder H^7), 2.9–0.6 (m, 0.24 (m, 1 H, H^{12} oder $\text{H}^{13,\text{exo}}$); das Spektrum enthält auch Signale eines Isomers (Verhältnis 3:2): 4.65 (s, Cp), 4.71 (d, $J = 5$ Hz, H^6 oder H^7), 4.47 (d, $J = 5$ Hz, H^6 oder H^7), 0.05 (m, H^{12} oder $\text{H}^{13,\text{exo}}$); $^{13}\text{C-NMR}$: 81.2 (Cp), 79.8 (Cp), 74.5, 71.4, 56.2, 53.2, 48.3, 40.8, 36.9, 36.5, 35.7, 35.2, 34.2, 33.3, 29.9, 29.1, 27.6, 26.5 (2 C), 26.4, 24.3, 23.3 [a]

(2e): 74%; Öl; $^1\text{H-NMR}$: 4.57 (d, $J = 4$ Hz, 1 H, H^6 oder H^7), 4.49 (s, 5 H, Cp), 4.43 (d, $J = 4$ Hz, 1 H, H^6 oder H^7), 1.93 (ddd, $J = 13$, 4 Hz, 1 H), 1.80–1.50 (m, 5 H), 1.5–1.1 (m, 11 H), 1.34 (s, 3 H, CH_3), 0.98 (ddd, $J = 10.5$, 4.5, 2 Hz, 1 H), 0.85 (ddd, $J = 13$, 13, 4.5 Hz, 1 H), 0.62 (ddd, $J = 12$, 12, 12, 4 Hz, 1 H, $\text{H}^{12,\text{exo}}$); $^{13}\text{C-NMR}$: 80.4 (Cp), 76.7 (2 C), 75.8, 72.3, 55.9 (C^{13}), 42.3 (C^{14}), 41.1, 37.5, 35.9, 32.3, 31.2, 30.9, 29.8 (CH_3), 28.3, 22.8

(2f): 76%; Öl; $^1\text{H-NMR}$: 4.72 (d, $J = 4$ Hz, 1 H, H^6 oder H^7), 4.53 (s, 5 H, Cp), 4.47 (d, $J = 4$ Hz, 1 H, H^6 oder H^7), 1.88 (ddd, $J = 13$, 13, 4 Hz, 1 H), 1.78–1.42 (m, 8 H), 1.41–1.2 (m, 6 H), 1.28 (s, 3 H, CH_3), 0.86 (ddd, $J = 12$, 12, 12, 4 Hz,

1 H), 0.17 (dd, $J = 12$, 0.8 Hz, 1 H, H^{13}); das Spektrum enthält auch Signale eines Isomers (Verhältnis 3:1): 4.53 (s, Cp), 4.50 (d, $J = 4$ Hz, H^6 oder H^7), 4.41 (d, $J = 4$ Hz, H^6 oder H^7), 0.65 (s, 3 H, $\text{CH}_3^{13,\text{exo}}$); $^{13}\text{C-NMR}$ Hauptisomer: 79.9, 77.7, 77.6 (2 C), 75.0, 48.3 (C^{13}), 44.5 (C^{14}), 37.1, 36.0, 30.6, 26.5, 25.7, 22.8, 21.8 (CH_3); Nebenisomer: 80.8, 76.1, 75.0, 57.2 (C^{13}), 42.6, 42.0, 41.5, 33.5, 32.5, 28.0, 27.9, 22.6

cis-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8-Decahydrophenanthren [aus (2a)]: 93%; $^1\text{H-NMR}$: 5.42 (s, 2 H), 2.43 (m, 2 H), 2.28 (m, 2 H), 2.02 (bdd, $J = 12$, 12 Hz, 2 H), 1.80 (m, 6 H), 1.27 (m, 6 H); $^{13}\text{C-NMR}$: 115.5, 40.5, 35.2, 29.0, 28.5, 27.0 [b]

trans-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8-Decahydrophenanthren [aus (2b)]: 96%; $^1\text{H-NMR}$: 5.38 (s, 2 H), 2.22 (bd, $J = 13$ Hz, 2 H), 2.1–1.7 (m, 10 H), 1.45–1.15 (m, 6 H); $^{13}\text{C-NMR}$: 115.1, 44.1, 37.1, 34.8, 28.6, 27.0 [b]

cis-1-H-2,3,6,7,8,9,9a,9b-Octahydrobenz[e]indene [aus (2c)]: 86%; $^1\text{H-NMR}$: 5.56 (bs, 2 H), 2.93–2.56 (m, 2 H), 2.5–1.1 (m, 14 H); $^{13}\text{C-NMR}$: 115.5, 113.2, 43.1, 42.6, 36.5, 31.6, 30.1, 28.9, 27.7, 27.2, 24.9 [b]

trans-1-H-2,3,6,7,8,9,9a,9b-Octahydrobenz[e]indene [aus (2d)]: 89%; $^1\text{H-NMR}$: 5.61 (bs, 2 H), 2.6–1.0 (m, 16 H); $^{13}\text{C-NMR}$: 119.2, 114.2, 48.4, 42.0, 34.7, 33.2, 32.7, 30.2, 26.2, 25.8, 24.8 [b]

cis-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8-Decahydro-4a-methylphenanthren [aus (2e)]: 84%; $^1\text{H-NMR}$: 5.46 (d, $J = 6$ Hz, 1 H), 5.37 (dd, $J = 6$, 2 Hz, 1 H), 2.27 (m, 3 H), 2.01 (ddd, $J = 12$, 12, 4 Hz, 1 H), 1.94–1.45 (m, 8 H), 1.45–1.10 (m, 5 H), 1.02 (s, 3 H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$: 116.3, 113.9, 52.2, 51.9, 37.1, 31.4, 31.2, 30.1, 27.8, 26.3, 25.5, 25.2, 22.4 [b]

trans-1,2,3,4,4a,4b,5,6,7,8-Decahydro-4a-methylphenanthren [aus (2f)]: 92%; $^1\text{H-NMR}$: 5.46 (s, 2 H), 2.46–2.0 (m, 5 H), 1.92–1.57 (m, 6 H), 1.46 (ddddd, $J = 13$, 13, 13, 3, 3 Hz, 1 H), 1.40–1.14 (m, 5 H), 0.87 (s, 3 H, CH_3); $^{13}\text{C-NMR}$: 117.6, 117.5, 48.2, 48.0, 40.5, 32.8, 31.3, 30.0, 26.4, 25.5, 23.9, 16.4, 16.0 [b]

[a] Quartäre C-Atome nicht aufgeführt. [b] Quartäre Vinyl-C-Atome nicht aufgeführt.

2. Die Cyclopentadienyl-Cobalt-Einheit vermittelt nicht nur die Cyclisierung, sondern schützt die Dien-Einheit auch vor Umlagerungen und Polymerbildung.

3. Die Liganden in (2), die bisher unbekannt – (2a–d) – oder unvollständig charakterisiert – (2e, f) – waren^[5], können durch oxidative Entmetallierung als farblose Öle in hoher Ausbeute freigesetzt werden^[6] (Tabelle 1). Dekomplexierung der Gemische (2d) und (2f) ergab jeweils nur ein einziges Dien, was die Strukturzuordnung der Nebenkomponente bestätigte.

Die Gründe für die Stereoselektivität bei der Cyclisierung sind noch nicht bekannt. – Die Trimethylsilylierung der Alkineinheiten unterbindet die Reaktion.

Hydrierte Benz[e]indane und Phenanthrene des hier synthetisierten Typs sind Struktureinheiten, die häufig in Naturstoffen auftreten. Die Liganden in (2e) und (2f) sind von speziellem Interesse, da man sie als ABC-Teil von Steroiden ansehen kann, die als Vorstufen zu Vitamin D und Steroidhormonen dienen können. Cobalt-vermittelte [2+2+2]-Cycloadditionen sollten einen einfachen und effektiven Zugang zu dieser Verbindungsklasse eröffnen.

Arbeitsvorschrift

Eine entgaste Lösung von 1 mmol (1) und 1.1 mmol $\text{CpCo}(\text{CO})_2$ in 50 mL *m*-Xylol wurde unter Rückfluß zum Sieden erhitzt und bestrahlt (im sichtbaren Bereich, GE-ENH, 250 W). Nach 1 h wurde das Lösungsmittel bei 0.05 Torr entfernt und der Rückstand auf Aluminiumoxid mit *n*-Pentan chromatographiert (Aktivität 2, unter N_2). Der Dienkomplex (2) ließ sich als einheitliche rotbraune Bande eluieren.

Eingegangen am 11. Februar 1981 [Z 827]

[1] E. D. Sternberg, K. P. C. Vollhardt, *J. Am. Chem. Soc.* 102, 4839 (1980); C. Chang, J. A. King, Jr., K. P. C. Vollhardt, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1981, 53.

[2] C. Chang, C. G. Francisco, T. R. Gadek, J. A. King, Jr., E. D. Sternberg, K. P. C. Vollhardt in B. M. Trost, C. R. Hutchinson: *Organic Synthesis Today and Tomorrow*, Pergamon, New York 1981, S. 71.

- [3] J. C. Lindhoudt, G. L. van Mourik, H. J. J. Pabon, *Tetrahedron Lett.* 1976, 2565; C. A. Brown, A. Yamashita, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1976, 959.
 [4] C. Moussebois, J. Dale, *J. Chem. Soc. C* 1966, 260.
 [5] W. Huber, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* 71 B, 725 (1938); K. Dimroth, E. Dietzel, E. Stockstrom, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 549, 256 (1941); H. B. Charnbury, C. C. Wright, *J. Am. Chem. Soc.* 66, 526 (1944); E. A. Braude, O. H. Wheeler, *J. Chem. Soc.* 1955, 329.
 [6] E. R. F. Gesing, J. P. Tane, K. P. C. Vollhardt, *Angew. Chem.* 92, 1057 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 1023 (1980).

Fluorid-katalysierte Michael-Addition bei hohen Drücken^[**]

Von Kiyoshi Matsumoto^[a]

Reaktionen vom Typ der Michael-Addition gehören zu den besten Methoden, Verbindungen mit quartären C-Atomen zu synthetisieren^[1]. Kürzlich berichteten wir über Hochdruck-Michael-Additionen solcher Komponenten, die bei Normaldruck schlecht oder nicht miteinander reagieren^[2]. Entwicklungen sowohl auf dem Gebiet der Phasentransferkatalyse^[3] als auch auf dem der durch „nackte“ Fluoridionen katalysierten Reaktionen regten uns an, Fluorid-katalysierte Michael-Additionen – insbesondere in homogener Lösung, da mit diesen einfacher auch unter hohem Druck gearbeitet werden kann – zu untersuchen. Die früher beschriebenen Michael-Additionen^[2] verliefen unter *n*Bu₄NF-Katalyse schon bei Normaldruck mit guten bis sehr guten Ausbeuten (Tabelle 1).

Die Reaktion von Chalcon (4) mit Isopropyl- und Phenylmalonsäurediethylester in Gegenwart „nackter“ Fluoridionen, die nach verschiedenen Methoden erzeugt wor-

den waren^[4], schlug hingegen fehl. Wahrscheinlich behindern die Substituenten am Reaktionszentrum des Donors sowohl dessen Deprotonierung als auch – aufgrund sterischer Hinderung – den Additionsschritt. Diese Umsetzungen gelangen jedoch, wenn auch nur mit mäßiger Ausbeute, wenn sie bei hohem Druck *n*Bu₄NF-katalysiert durchgeführt wurden: (7) und (8) entstanden in 20 bzw. 24% Ausbeute.

Die Anwendung hoher Drücke kann also bei Michael-Additionen und ähnlichen Reaktionen geboten sein, wenn „nackte“ Fluoridionen oder andere starke Basen entweder zu Nebenreaktionen wie Eliminierung^[1,5] und Fragmentierung^[6] führen, oder wenn die Energiebarrieren für Deprotonierungs- und Additionsschritt aufgrund elektronischer und sterischer Effekte zu hoch sind.

Tabelle 2. Einige physikalische Daten der Michael-Addukte (7) und (8) [a].

- (7): Öl; IR: $\nu = 1680, 1720 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); ¹³C-NMR: $\delta = 14.1$ (q, 2CH₃), 18.1 (q, CH₃), 19.7 (q, CH₃), 31.0 (d, CH), 42.8 (d, CH), 43.1 (t, CH₂CO), 60.9 (t, 2OCH₂), 66.0 (s, C), 127.1, 127.8, 128.0, 128.4, 129.5 (6 d, aromatische CH), 137.1, 139.3 (2 s, aromatische C), 170.2 (s, 2C=O), 197.9 (s, PhC=O) [b].
 (8): Fp = 98–99 °C; IR (KBr): $\nu = 1670, 1730 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); ¹³C-NMR: $\delta = 13.5$ (q, 2CH₃), 48.2, 48.8 (d, CH), 56.6, 56.5 (t, CH₂CO), 60.6 (t, 2OCH₂), 61.2 (s, C), 127.1–138.7 (Signalgruppe der aromatischen C-Atome), 168.0, 171.9 (2 s, C=O), 193.1, 194.0 (2 s, PhC=O) [b, c]

[a] Es wurden korrekte Elementaranalysen erhalten. [b] Solvens: CDCl₃/TMS. [c] Die Signalpaare sind wahrscheinlich auf das Vorliegen von Konformeren zurückzuführen.

Arbeitsvorschrift

Normaldruck-Reaktion: Michael-Acceptor (3 mmol), Donor (6 oder 15 mmol) und 10 mL einer 1 M-Lösung von

Tabelle 1. Fluorid-katalysierte Michael-Additionen [a].

Acceptor	Donor	Produkt	t [d]	isolierte Ausb. [%]
PhCH=CHCO ₂ CH ₃	CH ₃ —CH—CH ₃ NO ₂	PhCHCH ₂ CO ₂ CH ₃ O ₂ N—C(CH ₃) ₂	(1)	5 88 [b]
H ₂ C=CCO ₂ CH ₃ CH ₃	CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ NO ₂	CH ₂ CH(CH ₃)CO ₂ CH ₃ O ₂ N—CHC ₂ H ₅	(2)	5 87
CH ₃ CH=CHCO ₂ CH ₃	CH ₂ —CH ₂ —CH ₃ NO ₂	CH ₃ CHCH ₂ CO ₂ CH ₃ O ₂ N—CHC ₂ H ₅	(3)	5 96
PhCH=CH—C—Ph (4) O	C ₂ H ₅ HC(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	PhCHCH ₂ COPh C ₂ H ₅ —C(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	(5)	2 35
PhCH=CH—C—Ph (4) O	nBu HC(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	PhCHCH ₂ COPh nBu—C(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	(6)	3 28 17 [c]
PhCH=CH—C—Ph (4) O	iPr HC(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	PhCHCH ₂ COPh iPr—C(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	(7)	5 0 [d]
PhCH=CH—C—Ph (4) O	Ph HC(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	PhCHCH ₂ COPh Ph—C(CO ₂ C ₂ H ₅) ₂	(8)	5 0 [d]

[a] Ausbeuten der Synthesen bei hohem Druck, sowie einige physikalische Daten der Addukte siehe [2]. Diese Reaktion gelang nicht in siedendem Ethanol in Gegenwart von KF; siehe S. Kambe, H. Yasuda, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 39, 2549 (1966). [c] 1.5 mmol Chalcon und 1.5 mmol n-Butylmalonsäurediethylester in 5 mL einer 1 M *n*Bu₄NF-THF-Lösung (12 h). [d] Siehe [4].

[*] Prof. Dr. K. Matsumoto

College of Liberal Arts and Sciences, Kyoto University
Kyoto 606 (Japan)

[**] Synthesen organischer Verbindungen unter hohen Drücken, 3. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom japanischen Erziehungsministerium unterstützt (Nr. 284021 und 554146). – 2. Mitteilung: [2].

*n*Bu₄NF in Tetrahydrofuran (THF)^[7] werden unter N₂ bei Raumtemperatur gerührt (Tabelle 1). Das Reaktionsgemisch wird mit 50 mL Benzol versetzt und mehrmals mit Wasser extrahiert, um den Katalysator zu entfernen. Die