

Tabelle 1. Aldehyde durch Reaktion von Grignard- und Organolithium-Verbindungen mit *N*-Formylpiperidin.

| RMgX oder RLi | Ausb. [%] [a] | Solvens | Fp [°C] oder Kp [°C/Torr] gefunden | Lit. [5] |
|---|------------------|---------|---------------------------------------|----------------|
| C ₆ H ₅ —MgBr | 96 | | 63–64/10 | 179/751 |
| C ₆ H ₅ CH ₂ —MgCl | 89 | | 76–78/10 | 88/18 |
| 1-Naphthyl-MgBr | 94 | | 142/6 | 156/19 |
| 9-Phenanthryl-MgBr | 97 | Ether | 108.4 | 103 |
| C ₆ H ₅ C≡C—Mgl | 85 | oder | 65/0.1 | 65/0.1 |
| C ₆ H ₅ CH=CH—MgBr | 86 | THF | 85/2 | 130/20 |
| c-C ₃ H ₅ —MgBr | 80 | | 101–102/760 | 97/100/740 [6] |
| c-C ₃ H ₅ —MgBr | 72 | | 73–76/100 | 41–42/18 [7] |
| 2-Norbornyl-MgBr | 76 [b] | | 52/7 | 70–72/22 [8] |
| sec-Butyl-Li | 77 | n-Hexan | 91–94/760 | 90–92/760 |
| n-Butyl-Li | 83 | n-Hexan | 101/760 | 102.5–103/760 |
| c-C ₃ H ₅ —Li | 75 | Ether | 96–98/740 | 97–100/740 [6] |
| C ₆ H ₅ —Li | 94 | Benzol | 63–64/10 | 179/751 |
| C ₆ H ₅ C≡C—Li | 94 | n-Hexan | 65/0.1 | 65/0.1 |
| | 93 | Ether | | |

[a] Die Ausbeute an Aldehyden bezieht sich auf destillierte oder umkristallisierte Produkte; sie geben IR- und ¹H-NMR-Daten, die mit denen authentischer Proben übereinstimmen. [b] Ausgehend von reinem *exo*-Norbornylbromid wurde ein Gemisch von *exo*- und *endo*-Norbornylcarbaldehyd (3:1) erhalten, das ¹H-NMR-spektroskopisch charakterisiert wurde.

bei der Formylierung mit 2-(*N*-Methyl-*N*-formylamino)pyridin die Chelatisierung keine entscheidende Rolle spielt.

Die Formylierung von Organolithium- und Grignard-Verbindungen gelingt also mühevoll und unter milden Bedingungen mit einem sehr einfach erhältlichen Reagens.

Arbeitsvorschrift

A) Formylierung von Grignard-Verbindungen: Unter Röhren werden bei 0 °C zu einer frisch hergestellten Lösung von 10 mmol Grignard-Verbindung in 15 mL Ether oder Tetrahydrofuran langsam innerhalb von 2 min 10 mL einer Lösung von 10 mmol *N*-Formylpiperidin in Ether zugegeben; dabei findet eine exotherme Reaktion statt. Es wird weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt; dann gibt man soviel 3 N HCl zum Reaktionsgemisch, daß es sauer ist. Nach Extraktion mit Ether wird die etherische Lösung sukzessive mit Wasser, mit gesättigter NaHCO₃- und mit gesättigter NaCl-Lösung gewaschen und dann über Na₂SO₄ getrocknet. Nach Entfernen des Lösungsmittels wird ein Aldehyd erhalten, der durch Destillation oder Kristallisation weiter gereinigt werden kann.

B) Formylierung von Organolithium-Verbindungen: Wie unter A) beschrieben werden 10 mL einer frisch bereiteten Lösung (Solvans siehe Tabelle 1) der Organolithium-Verbindung mit 15 mL einer Suspension oder einer etherischen Lösung von *N*-Formylpiperidin umgesetzt. Nach schwach exothermer Reaktion wird noch 10 min gerührt und dann wie unter A) beschrieben aufgearbeitet.

Eingegangen am 30. Januar 1981 [Z 863]

CAS-Registry-Nummern:

N-Formylpiperidin: 2591-86-8 / Piperidin: 110-89-4 / 1-naphthaldehyd: 66-77-3 / 9-Phenanthraldehyd: 4707-71-5 / *endo*-2-Norbornancarbaldehyd: 3574-54-7 / *exo*-2-Norbornancarbaldehyd: 3574-55-8 / 1-Naphthylbromid: 90-11-9 / 9-Phenanthrylbromid: 573-17-1 / *endo*- bzw. *exo*-2-Norbornylbromid: 13237-87-1 bzw. 2534-77-2 / sBuLi: 598-30-1 / nBuLi: 109-72-8 / s- bzw. n-Butyl-CHO: 96-17-3 bzw. 110-62-3 / C₆H₅Br: 108-86-1 / C₆H₅CH₂Cl: 100-44-7 / C₆H₅C≡Cl: 932-88-7 / C₆H₅CH=CBr: 103-64-0 / c-C₃H₅Br: 4333-56-6 / c-C₃H₅Br: 137-43-9 / c-C₃H₅Li: 3002-94-6 / C₆H₅Li: 591-51-5 / C₆H₅C≡CLi: 4440-01-1 / C₆H₅CHO: 100-52-7 / C₆H₅CH₂CHO: 122-78-1 / C₆H₅C≡CCHO: 2579-22-8 / C₆H₅CH=CHCHO: 104-55-2 / c-C₃H₅CHO: 1489-69-6 / c-C₃H₅CHO: 872-53-7.

[1] a) G. A. Olah, Y. D. Vankar, M. Arvanaghi, J. Sommer, Angew. Chem. 91, 649 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 614 (1979); b) G. A. Olah, S.

J. Kuhn, Chem. Ber. 89, 2211 (1956); J. Am. Chem. Soc. 82, 2380 (1960).

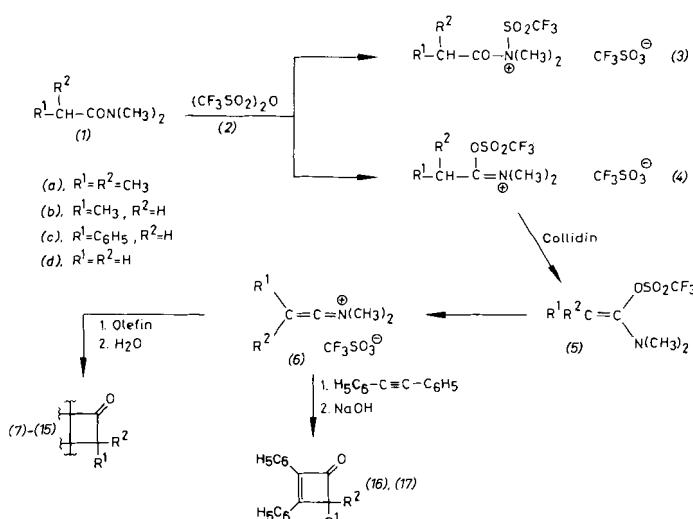
- [2] F. Sato, K. Oguro, H. Watanabe, M. Sato, Tetrahedron Lett. 1980, 2869.
- [3] M. W. Rathke, E. Chao, G. Wu, J. Organomet. Chem. 122, 145 (1976); siehe auch: D. S. Matteson, D. Majumdar, J. Am. Chem. Soc. 102, 7588 (1980).
- [4] D. L. Comins, A. I. Meyers, Synthesis 1978, 403, zit. Lit.; A. I. Meyers, D. L. Comins, Tetrahedron Lett. 1978, 5179.
- [5] Dictionary of Organic Compounds, Oxford University Press, New York 1965.
- [6] H. C. Brown, A. Tsukamoto, J. Am. Chem. Soc. 83, 2016 (1961).
- [7] S. M. Naqui, J. P. Horwitz, R. Filler, J. Am. Chem. Soc. 79, 6283 (1957).
- [8] Handbook of Chemistry and Physics, 57. Aufl., The Chemical Rubber Co., Cleveland 1976-77.

Cyclobutanon- und Cyclobutenon-Derivate durch Reaktion tertärer Amide mit Alkenen bzw. Alkinen^[**]

Von Jean-Bernard Falmagne, José Escudero,
Safia Taleb-Sahraoui und Léon Ghosez^[†]

Professor Rolf Huisgen zum 60. Geburtstag gewidmet

Die Nützlichkeit von *N,N*-Dialkyl-*N*-alkylen-ammonium(Keteniminium)-Salzen für die Synthese viergliedriger Ringe zeigt sich bei der Cycloaddition von Tetramethylketeniminium-Salzen an Alkene^[1a] und Alkine^[1b]. Die Methode erfährt jedoch eine wesentliche Einschränkung: Während „Keto-Keteniminium“-Salze, die aus α -Halogenenaminen^[2] mit Lewis-Säuren erzeugt wurden, cycloaddieren, tun dies „Aldo-Keteniminium“-Salze nicht, da sie häufig schneller mit dem α -Halogenenamin, ihrem Vorläufer, reagieren als mit dem Alken oder Alkin^[3]. Diese Einschränkung sollte bei Verwendung *nicht-nucleophiler Vorläufer* der Keteniminium-Salze nicht auftreten; wir nahmen an, daß die 1-Dialkylaminoalkenyl-trifluormethansulfonate (5) geeignete Reagentien seien.



Die Alkylierung der tertären Amide (1) mit Trifluormethansulfonsäureanhydrid (2) ergibt ein Gemisch der *O*-acyl-

[*] Prof. Dr. L. Ghosez, Lic. J. B. Falmagne, Lic. J. Escudero, Lic. S. Taleb-Sahraoui
Laboratoire de Chimie Organique de Synthèse
Université Catholique de Louvain
Place L. Pasteur, B-1348 Louvain-La-Neuve (Belgien)

[**] Diese Arbeit wurde vom „Institut pour l’Encouragement de la Recherche Scientifique“, der „Administration Générale pour la Cooperation au Développement“ und dem „Service de Programmation de la Politique Scientifique“ (Contrat 79/84-13) unterstützt.

lierten (Hauptprodukt) und *N*-acylierten (Nebenprodukt) Derivate (*4*) bzw. (*3*). Das Reaktionsgemisch aus (*1a*) und (*2*) beispielsweise zeigte im ¹H-NMR-Spektrum zwei Paare von je zwei Singulets für die N(CH₃)₂-Gruppe ($\delta = 3.28$ und 3.37 sowie 3.63 und 3.8) im Verhältnis 1 : 4. Die intensiveren Signale bei tieferem Feld sind dem *O*-acylierten Produkt (*4*) zuzuordnen, während die Signale bei hohem Feld wahrscheinlich von (*3*) herrühren. Durch Hydrolyse erhält man quantitativ das Edukt (*1a*) zurück.

Wird (*1*) mit (*2*) in Gegenwart von Collidin und einem Olefin umgesetzt, entstehen [2 + 2]-Cycloaddukte, die direkt zu den Cyclobutanonen (*7*)–(*15*) (Tabelle 1) hydrolysiert werden^[4]. Wir nehmen an, daß die *O*-acylierten Intermediate (*4*) von Collidin in die 1-Dimethylaminoalkenyl-trifluormethansulfonate (*5*) umgewandelt werden, die ihrerseits direkt zu den Keteniminium-Salzen ionisieren. Tatsächlich fanden wir keinen spektroskopischen Hinweis auf (*5*), während sich (*6*) in einigen Fällen IR-spektroskopisch durch eine Bande bei 2020 cm^{−1} zu erkennen gab.

Tabelle 1. Herstellung von Cyclobutanonen und Cyclobutenonen durch Umsetzung von (*1*) mit Alkenen bzw. Alkinen.

| Edukte | Produkt | Ausb. [a] [%] | IR (CCl ₄) [cm ^{−1}] |
|--------------------------------|---------|---|---|
| Styrol+(<i>1a</i>) | | (<i>7</i>) 70 | 1780 |
| Styrol+(<i>1b</i>) | | (<i>8</i>) 60 (<i>cis</i> + <i>trans</i>) | 1785–1790 |
| Styrol+(<i>1c</i>) | | (<i>9</i>) 65 | 1785 |
| Styrol+(<i>1d</i>) | | (<i>10</i>) 77 | 1795 |
| Cyclopenten+(<i>1b</i>) | | (<i>11</i>) 72 (2 Isomere) | 1760 [b] |
| Cyclopenten+(<i>1c</i>) | | (<i>12</i>) 80 | 1775 |
| Cyclopenten+(<i>1d</i>) | | (<i>13</i>) 50 | 1780 |
| Ethylen+(<i>1c</i>) | | (<i>14</i>) 35 | 1785 [c] |
| Cyclohexen+(<i>1b</i>) | | (<i>15</i>) 48 (2 Isomere) | 1780 |
| Diphenylacetylen+(<i>1b</i>) | | (<i>16</i>) 80 | 1760 |
| Diphenylacetylen+(<i>1c</i>) | | (<i>17</i>) 62 | 1759 |

[a] Die Ausbeute wurde nicht optimiert. [b] In CHCl₃. [c] In CH₂Cl₂.

Unter diesen Bedingungen reagieren sowohl „Aldo“- als auch „Keto-Keteniminium“-Salze mit Olefinen. Aus (*1*) und Diphenylacetylen ließen sich auch die Cyclobutenon-Derivate (*16*) und (*17*) herstellen. Die in der Regel guten Ausbeuten sind besser als bei der Umsetzung von Olefinen mit Ketenen, die obendrein mit nicht-aktivierten Olefinen und Acetylen nur langsam reagieren.

Die hier vorgestellte Methode, die von gut verfügbaren Edukten ausgeht, eignet sich also zur allgemeinen Synthese von Cyclobutanonen und Cyclobutenonen.

Arbeitsvorschrift

In einem 100 mL-Rundkolben, der mit einem Gaseinleitungsrohr (Ar-Atmosphäre), einem Tropftrichter und einem Rückflußkühler – verbunden mit einer Falle, die mit H₂SO₄ gefüllt ist – versehen ist, werden 252 mg (2.5 mmol) (*1b*), 367 mg (3 mmol) Collidin, 4 mL Cyclohexen und 10 mL CHCl₃ unter Rückfluß gekocht. Dazu gibt man innerhalb von 24 h eine Lösung von 0.5 mL (3 mmol) (*2*) in 20 mL CHCl₃. Nach Verdampfen des Lösungsmittels bleibt ein Öl zurück, das dreimal mit je 20 mL Ether gewaschen wird; es wird dann in einem Zweiphasen-System (20 mL CH₂Cl₂ + 20 mL H₂O) ca. 12 h hydrolysiert. CH₂Cl₂ wird abgedampft und die wäßrige Phase mit CCl₄ extrahiert. Nach Abdestillieren des Solvens wird (*15*) erhalten, das durch Chromatographie über Silicagel (Ethylacetat/Petrolether, 1:5) gereinigt wird; Ausb. 165 mg (48%).

Eingegangen am 4. Mai 1981 [Z 865]

[1] a) J. Marchand-Brynaert, L. Ghosez, J. Am. Chem. Soc. 94, 2870 (1972); A. Sidani, J. Marchand-Brynaert, L. Ghosez, Angew. Chem. 86, 272 (1974); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 13, 267 (1974); H.-G. Heine, W. Hartmann, ibid. 93, 805 (1981) bzw. 20, 782 (1981); b) C. Hoornaert, A. M. Frisque-Hesbain, L. Ghosez, ibid. 87, 552 (1975) bzw. 14, 569 (1975).

[2] L. Ghosez, J. Marchand-Brynaert, Adv. Org. Chem. 9, 421 (1976); L. Ghosez, M. J. O'Donnell in A. P. Marchand, R. E. Lehr: Pericyclic Reactions, Vol. 2, Academic Press, New York 1977.

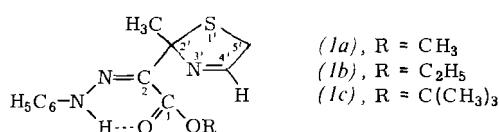
[3] M. Houtekie, M. Demuylder, L. Ghosez, unveröffentlichte Ergebnisse.

[4] Alle neuen Verbindungen gaben korrekte Elementaranalysen und passende Spektren.

Reaktionen eines heterocyclischen Systems mit ambidenter Reaktivität^[**]

Von Johann Gasteiger, Ulrich Strauß und Ulrich Schubert^[†]

α -Phenylhydrazone-2,5-dihydro-2-thiazolessigsäureester (*1*)^[1] bieten sowohl elektrophilen^[2] als auch nucleophilen Reagentien mehrere Angriffsmöglichkeiten.



Sie eignen sich somit als Modellsubstanzen zum Studium ambidenter Reaktivität. Sowohl die beiden C-Atome (1 und 2) des Essigsäuresystems als auch C-4' des Thiazolinringes können nucleophil angegriffen werden; ist das Nucleophil ausreichend basisch, so könnte noch das NH-Proton abgespalten werden, woran sich Umlagerungs- und Fragmentierungsreaktionen anschließen könnten. Wir untersuchten, ob sich die Esterfunktion noch alkalisch versetzen läßt.

[†] Priv.-Doz. Dr. J. Gasteiger [+], Dr. U. Strauß
Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching
Priv.-Doz. Dr. U. Schubert
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Universität München
Lichtenbergstraße 4, D-8046 Garching

[+] Korrespondenzautor.

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.