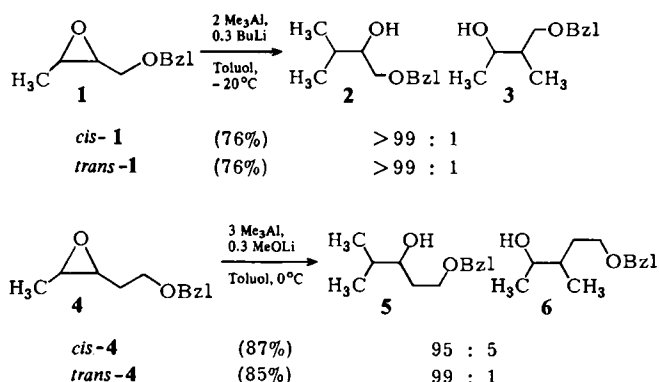


## Regioselektive Öffnung von $\alpha$ - und $\beta$ -Alkoxyepoxiden mit Trimethylaluminium\*\*

Von Andreas Pfaltz\* und Anton Mattenberger

$\alpha$ - und  $\beta$ -Hydroxyepoxide sind diastereo- und enantio- selektiv leicht zugängliche Verbindungstypen<sup>[1]</sup>, die sich als Synthesebausteine für acyclische Systeme eignen<sup>[2]</sup>. Durch nucleophile Öffnung der Epoxide lassen sich substituierte Alkohole herstellen, was präparativ vor allem dann von Interesse ist, wenn selektiv nur an einem der Epoxid-C-Atome angegriffen wird<sup>[1d,3]</sup>.



Schema 1.

Wir haben die Reaktivität mehrerer metallorganischer Verbindungen gegenüber den  $\alpha$ - und  $\beta$ -Benzyloxyepoxiden 1 und 4 untersucht und gefunden, daß mit Trimethylaluminium in Gegenwart einer katalytischen Menge Butyllithium oder Lithiummethoxid in guter Ausbeute die 1,2- bzw. 1,3-Dioxyverbindungen 2 bzw. 5 erhalten werden, während die regioisomeren Alkohole 3 bzw. 6 nur in Spuren entstehen (Schema 1). Methylmagnesiumbromid, Methyllithium, Lithiumdimethylcuprat oder Dimethylmagnesium reagieren deutlich weniger selektiv.

Reines Trimethylaluminium reagiert unter den in Schema 1 angegebenen Bedingungen sehr langsam<sup>[6]</sup>. Durch Zugabe katalytischer Mengen Butyllithium oder Lithiummethoxid läßt sich die Reaktion drastisch beschleunigen. Als Lösungsmittel eignen sich vor allem Kohlenwasserstoffe; Ether oder Tetrahydrofuran unterbinden die Reaktion durch Komplexbildung mit dem Aluminium-Reagens nahezu vollständig.

Eingegangen am 16. Juni 1981 [Z 962]  
 Angew. Chem. Suppl. 1982, 161

[\*] Dr. A. Pfaltz, A. Mattenberger  
 Laboratorium für Organische Chemie  
 der Eidgenössischen Technischen Hochschule  
 ETH-Zentrum, Universitätsstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[\*\*] Teil der Diplomarbeit von A. M. Diese Arbeit wurde während eines Forschungsaufenthaltes an der Columbia University, New York, begonnen. A. P. dankt Prof. G. Stork für die Unterstützung sowie dem Schweizerischen Nationalfonds für ein Stipendium.

- [1] a) P. A. Bartlett, *Tetrahedron* 36 (1980) 3; b) M. R. Johnson, T. Nakata, Y. Kishi, *Tetrahedron Lett.* 1979, 4343, 4347; c) T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 5974; d) E. Hungerbühler, D. Seebach, D. Wasmuth, *Angew. Chem.* 91 (1979) 1025; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 18 (1979) 958.
- [2] Vgl. z. B. H. Nagaoka, W. Rutsch, G. Schmid, H. Iio, M. R. Johnson, Y. Kishi, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 7962; B. E. Rossiter, T. Katsuki, K. B. Sharpless, *ibid.* 103 (1981) 464, sowie [1a, b].
- [3] J. G. Buchanan, H. Z. Sable in B. S. Thyagarajan: *Selective Organic Transformations*, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York 1972, S. 1; J. Fried, J. C. Sih, *Tetrahedron Lett.* 1973, 3899; S. Danishefsky, M. Y. Tsai, T. Kitahara, *J. Org. Chem.* 42 (1977) 394.

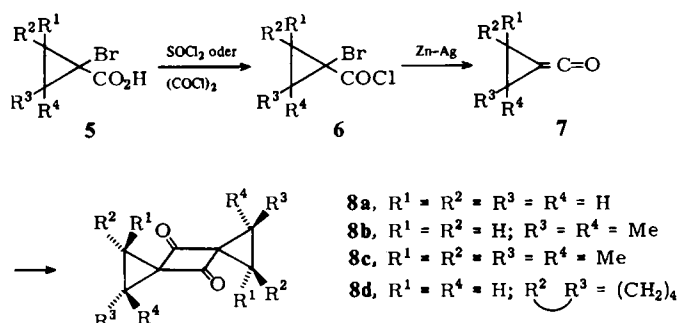
[6] Über die Öffnung von Epoxiden mit Trialkylaluminium vgl. A. J. Lundeen, A. C. Oehlschlager, *J. Organometal. Chem.* 25 (1970) 337; M. Bartok, K. L. Lang in S. Patai: *The Chemistry of Functional Groups*, Supplement E, Part 2, Wiley-Interscience, New York 1980.

## Carbonylcyclopropane (Cyclopropylidenmethanone): Erzeugung und Stereochemie der Cyclodimerisierung zu Dispiro[2.1.2]octan-4,8-dionen\*\*

Von H. M. R. Hoffmann\*, Jan Michael Wulff,

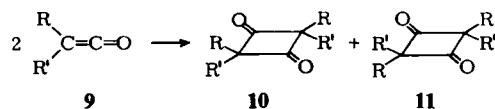
Angela Kütz und Rudolf Wartchow

Carbonylcyclopropan-Derivate (Cyclopropylidenmethanone) und ihre Dimere waren mit Ausnahme der Stammsysteme 7a bzw. 8a<sup>[1]</sup> bisher unbekannt. 7a ist jedoch nicht im präparativen Maßstab herstellbar; auch sind Derivate von 7a nicht zugänglich<sup>[1,2]</sup>. Die Dehydrochlorierung von Cyclopropancarbonsäurechlorid mit tertiären Aminen gelang nicht. Da die Metall-induzierte Dehalogenierung von 2-Halogencarbonsäurehalogeniden eine erprobte Methode zur Synthese von Ketenen ist<sup>[5]</sup>, synthetisierten wir nach Köbrich<sup>[6]</sup> die 1-Bromcyclopropancarbonsäuren 5b–5d, die in die Säurechloride 6b–6d umgewandelt wurden. Dehalogenierung mit Zn/Ag<sup>[7]</sup> führte direkt zu den alkylierten Dispiro[2.1.2]octan-4,8-dionen 8b–8d; neben diesen Hauptprodukten entstanden auch cyclische Trimere.



Die farblosen, kristallinen Dimere 8b–8d wurden spektroskopisch charakterisiert; z. B. zeigt 8c im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur ein Singulett ( $\delta = 1.39$ ) und im  $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum drei Singulets und ein Quartett.

Die Stereochemie der Cyclodimerisierung von Ketenen 9 („Ketoketenen“) wurde bisher nicht untersucht<sup>[5]</sup>; prinzipiell können das *syn*- und das *anti*-Isomer 10 bzw. 11 entstehen.



Nach der Röntgen-Strukturanalyse (Fig. 1) liegt das Dimer 8d als sterisch weniger gehindertes *anti*-Isomer vor, in dem die Cyclohexan-Reste *trans*-ständig zueinander sind. Auch von 8b entsteht stereoselektiv ( $> 95\%$ ) nur ein Isomer, wahrscheinlich *anti*-8b.

[\*] Prof. Dr. H. M. R. Hoffmann, J. M. Wulff, A. Kütz  
 Institut für Organische Chemie der Universität  
 Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover  
 Dr. R. Wartchow  
 Institut für Anorganische Chemie der Universität  
 Callinstrasse 9, D-3000 Hannover

[\*\*] Teile dieser Arbeit wurden auf dem Int. Symp. Chem. Carbocations in Bangor, North Wales, 7.–11. September 1981 vorgetragen. Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

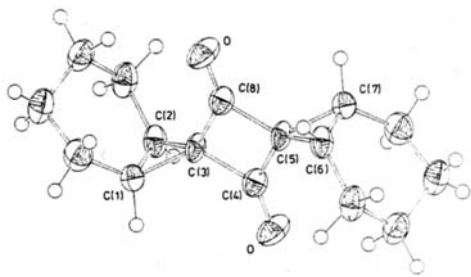


Fig. 1. Struktur von **8d** im Kristall.

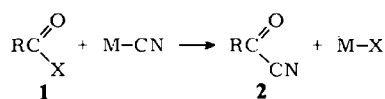
Eingegangen am 3. Juli 1981 [Z 961 a]  
*Angew. Chem. Suppl.* 1982, 17

- [1] a) G. J. Baxter, R. F. C. Brown, F. W. Eastwood, K. J. Harrington, *Tetrahedron Lett.* 1975, 4283; b) J. L. Ripoll, *Tetrahedron* 33 (1977) 389.
- [2] a) Versuche zur Herstellung von **7a** gehen zurück auf: H. Staudinger, H. Schneider, P. Schotz, P. M. Strong, *Helv. Chim. Acta* 6 (1923) 291; siehe auch G. Rousseau, R. Bloch, P. Le Perche, J. M. Conia, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 795; R. Bloch, J. M. Denis, *J. Organomet. Chem.* 90 (1975) C9; b) Versuche zur photochemischen Synthese von Carbonylcyclopropanen: L. A. Paquette, R. F. Eizember, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 7108; D. R. Morton, E. Lee-Ruff, R. M. Southam, N. J. Turro, *ibid.* 92 (1970) 4349, Fußnote 21; siehe auch H. D. Becker, B. Ruge, *Angew. Chem.* 87 (1975) 782; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 14 (1975) 761.
- [5] a) D. Seebach in Houben-Weyl: Methoden der Organischen Chemie, Bd. 4/4, Thieme, Stuttgart 1971, S. 174; b) D. Borrmann, *ibid.*, Bd. 7/4, S. 65 (1968); c) W. T. Brady, *Synthesis* 1971, 415; *Tetrahedron* 37 (1981) 2949.
- [6] G. Köbrich, A. Schmidt, *Tetrahedron Lett.* 1974, 2561.
- [7] R. D. Clark, C. H. Heathcock, *J. Org. Chem.* 41 (1976) 636; siehe auch J. M. Denis, C. Girard, J. M. Conia, *Synthesis* 1972, 549.

### Synthese von Acylcyaniden aus Acyliodiden\*\*

Von *Klaus Haase* und *H. M. R. Hoffmann\**

Acylcyanide ( $\alpha$ -Ketonitrile) **2** sind nützliche Zwischenstufen für Synthesen<sup>[1]</sup>; sie wurden unter anderem bei der Herstellung von Herbiziden<sup>[1b]</sup> verwendet. In der Regel werden sie durch Reaktion von Carbonsäurechloriden, -bromiden oder -anhydriden mit Metallcyaniden synthetisiert<sup>[1]</sup>.



R = Alkyl, Aryl; X = Cl, Br, I, OCOR;

M = Na, Cu, Tl, Me<sub>3</sub>Si, Bu<sub>3</sub>Sn, H

Wir berichten hier darüber, daß Acylcyanide **2** vorteilhaft unter milden Bedingungen bei Normaldruck mit guten Ausbeuten durch Umsetzung der sehr reaktiven Acyliodide **1** ( $X = I$ )<sup>[2]</sup> mit CuCN erhalten werden (Tabelle 1). Als Lösungsmittel ist Dichlormethan (Methode A) oder Acetonitril (Methode B) verwendbar; während CuCN in CH<sub>3</sub>CN teilweise löslich ist, läßt sich CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> einfacher abtrennen. Unter anderem gelang uns die Synthese des auf konventionellem Weg nicht herstellbaren<sup>[1c]</sup> 2-Oxo-3-phenylpropanitrils **2e**. Die Herstellung  $\alpha,\beta$ -ungesättigter Acylcyanide<sup>[3]</sup> wie 3,4-Dimethyl-2-oxo-3-pentennitril gelingt ebenfalls; dabei findet keine – unter drastischen Bedingungen übliche – Verschiebung der Doppelbindungen statt.

Die Acylcyanide **2** lassen sich auch in einer Eintopfreaktion direkt aus Acylchloriden, CuCN und Iodidionen herstellen<sup>[3]</sup>.

Tabelle 1. Acylcyanide 2 aus Acyliodiden 1 und CuCN.

2, R	Methode	Ausb. [%] [a]	Lit.-Ausb. [%]
<b>a</b> $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$	<b>B</b>	78	—
<b>b</b> [b]	<b>B</b>	51	85 [c]
	<b>A</b>	70	
<b>c</b> $\text{PhCH=CH}$	<b>B</b>	53	59 [4]
<b>d</b> $(\text{CH}_3)_2\text{CH}$	<b>B</b>	27	82 [1c]
	<b>A</b>	61	38 [4]
<b>e</b> $\text{PhCH}_2$	<b>B</b>	49	—
	<b>A</b>	61	—

[a] Die Ausbeuten wurden nicht optimiert. [b] 2,7-Dioxo-octandinitril. [c] Rohausbeute: F. Asinger, A. Saus, H. Offermanns, H. D. Hahn, *Justus Liebigs Ann. Chem.* 691 (1966) 92.

### Arbeitsvorschrift

Alle Reaktionen wurden wegen der leichten Oxidierbarkeit der Acyliodide **1** ( $X=I$ )<sup>[2]</sup> unter  $N_2$  durchgeführt.

**Methode A:** **2d**: Zu 1.2 g (13 mmol) CuCN in 15 mL CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> wurden unter Rückfluß 1.4 g (7.1 mmol) **1d**<sup>[2]</sup> auf einmal zugegeben. Nach 2 h ließ man abkühlen, CuI wurde abfiltriert und CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei Raumtemperatur abgezogen. Kugelrohr-Destillation des Rückstands ergab 420 mg (62%) **2d**<sup>[4]</sup>.

**Methode B:** **2e**: Bei 40–60 °C wurden 2.5 g (10 mmol) **1e**<sup>[2]</sup> zu einer Suspension von 1.2 g (13 mmol) CuCN in 100 mL wasserfreiem Acetonitril gegeben; innerhalb von 2–3 min entstand eine klare, gelbe Lösung. Es wurde noch 1 h gerührt und dann Acetonitril am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Rückstand wurde in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> aufgenommen, CuI abfiltriert, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> verdampft und das Produkt zweimal destilliert (Kugelrohr, K<sub>p</sub> = 100–120 °C/3 Torr); Ausbeute: 730 mg **2e**<sup>[5]</sup> (50%).

Eingegangen am 9. Juni,  
ergänzt am 2. Dezember 1981 [Z 961b]

- [1] a) S. Hünig, *Angew. Chem.* **94** (1982) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) Nr. 1; J. Thiesing, D. Witzel, A. Brehm, *Angew. Chem.* **68** (1956) 425; P. Kurtz in Houben-Weyl: *Methoden der Organischen Chemie*, Bd. 8, Thieme, Stuttgart 1952, S. 304; b) K. Findeisen, DOS 2614240, 2614242 (1977); K. Findeisen, H. Schwarz, DOS 2614241 (1977); K. Findeisen, W. Draber, H. Schwarz, DOS 2528211 (1977); K. Findeisen, K. H. Linker, DOS 2820575 (1979), Bayer AG; c) H. Klenk, H. Offermanns, W. Schwarze, DOS 2708182, 2808183 (1978), Degussa.
- [2] H. M. R. Hoffmann, K. Haase, *Synthesis* **1981**, 715.
- [3] K. Haase, A. Weber, unveröffentlicht.
- [4] E. Zbiral, L. Fenz, *Monatsh. Chem.* **96** (1965) 1983.
- 2e**: IR (CCl<sub>4</sub>): 2220 (m), 1720 (vs), 1495 (m), 1455 (m), 1210 (m), 1055 (s), 715 (s) cm<sup>-1</sup>; <sup>1</sup>H-NMR (60 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 4.0 (s, 2H), 7.3–7.5 (m, 5H); <sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 50.8 (C-3), 113.1 (C-1), 128.6, 129.1, 129.2, 130.0 (aromat. C), 174.4 (C-2).

### Polymethine mit Heptafulvenyl-Endgruppen\*\*

Von Norbert Ott und Dieter Rewicki\*

*Professor Georg Manecke zum 65. Geburtstag gewidmet*

Zahlreiche Carbanionomethine mit Anionen-stabilisierenden carbocyclischen Endgruppen wurden als konjugierte Basen „hochacider“ Kohlenwasserstoffe beschrieben<sup>[1]</sup>. Entsprechende kationische Polymethine sind dagegen kaum bekannt<sup>[2]</sup>.

[\*] Prof. Dr. H. M. R. Hoffmann, K. Haase  
Institut für Organische Chemie der Universität  
Schneiderberg 1 B, D-3000 Hannover 1

[\*\*] Reaktive Iodverbindungen, 2. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. - 1. Mitteilung: [2].

[\*] Prof. Dr. D. Rewicki, Dr. N. Ott  
Institut für Organische Chemie der Freien Universität  
Takustraße 3, D-1000 Berlin 33

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.