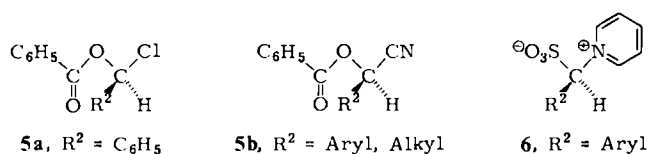


C_3H_7 , $F_p = 90^\circ C$, $\nu(CO) = 1730\text{ cm}^{-1}$). Einige Chloride **4** sind hygroskopisch und lassen sich häufig nur als Monohydrat analysenrein herstellen. Diese Eigenschaft haben die durch Anionenaustausch leicht erhältlichen Salze **4** mit BF_4^- , $SbCl_6^-$ und FSO_3^- statt Cl^- nicht.

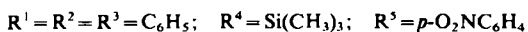
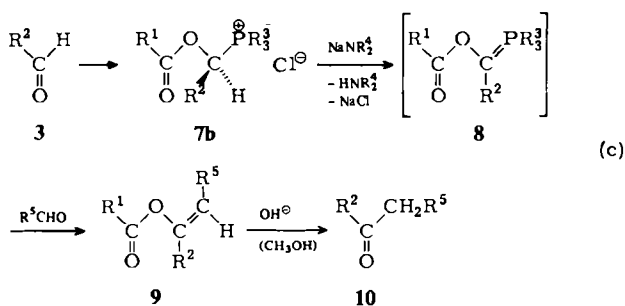
Die Salze **4** sind bei Raumtemperatur monatelang haltbar. Im wäßrig-salzsäuren Milieu sind sie gut löslich und stabil. Im wäßrig-alkalischen Milieu (bereits in wäßriger $NaHCO_3$ -Lösung bei Raumtemperatur) zerfallen sie in die Ausgangsverbindungen; die Aldehyde **3** lassen sich in guten Ausbeuten zurückgewinnen. Folgereaktionen der Aldehyde wurden dabei nicht beobachtet. Die Umsetzung (a) bietet also eine einfache Möglichkeit, um die Aldehydgruppe säurestabil zu schützen.

Bei höherer Temperatur gelingt der Austausch des Pyridinrings in **4** ($R^1 = C_6H_5$) durch das Chlorid-Ion; der entstehende Benzoesäure- α -chlorbenzylester **5a**^[6] wird im Vakuum aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Unter wesentlich milderen Bedingungen ($25^\circ C$, in Wasser) lassen sich mit KCN O-acylierte Cyanhydrine **5b** und mit KCN/ $NaHSO_3$ spezielle neuartige Betaine **6** herstellen.



Mit Tributyl- oder Triphenylphosphan^[9] statt Pyridin erhielten wir nach Gl. (a) die bisher nicht näher untersuchten Phosphoniumsalze **7** (**7a**, $R^1 = p\text{-CH}_3OC_6H_4$, $R^2 = p\text{-CH}_3C_6H_4$, $R^3 = n\text{-C}_4H_9$, $\nu(CO) = 1730\text{ cm}^{-1}$; **7b**, $R^1 = R^2 = R^3 = C_6H_5$, $\nu(CO) = 1740\text{ cm}^{-1}$). Beispielsweise läßt sich **7a** mit Cyanid in ein Analogon von **5b** umwandeln.

Diese von Aldehyden abgeleiteten Salze **7** sind unter schonenden Bedingungen (**7b** z. B. bei $-55^\circ C$ in Tetrahydrofuran) mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid zum Phosphoran **8** deprotonierbar. **8** reagiert in situ mit Aldehyden



sofort zum Enolester **9**, der erwartungsgemäß leicht zum Keton **10** verseift werden kann. Die Reaktionsfolge (c) beschreibt somit eine neue, einfache Methode zur Umpolung^[12] des Carbonylkohlenstoffatoms in Aldehyden.

Eingegangen am 12. August 1980,
ergänzt am 22. Februar 1982 [Z 48]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt in erweiterter Form veröffentlicht
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 675-685

- [1] W. von E. Doering, W. E. McEwen, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 2104.
[2] H. E. French, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **43** (1921) 651; L. H. Ulich, R. Adams, *ibid.* **43** (1921) 662.

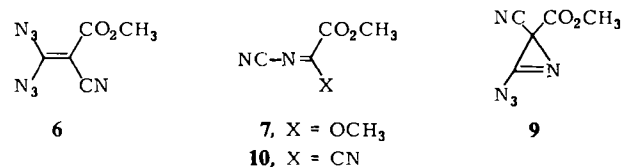
- [6] P. Bigler, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 2381, zit. Lit.
[9] Tributylphosphan wird unter den Bedingungen der 4-Synthese umgesetzt, Triphenylphosphan in CH_2Cl_2 mit Zinkchlorid als Katalysator [6].
[12] D. Seebach, *Angew. Chem.* **81** (1969) 690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 639, zit. Lit.

Geminale Vinyldiazide: Potentielle Vorstufen funktionalisierter Alkylidencarbene; Synthese und Umsetzungen von 3,3-Diazido-2-cyanacrylsäuremethylester**

Von Robert Carrié, Daniel Danion, Erich Ackermann und Rolf W. Saalfrank*

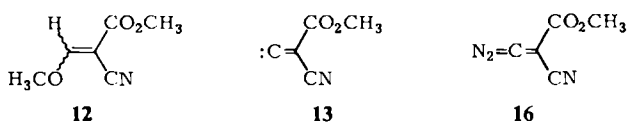
Bisher ist sehr wenig über heterosubstituierte^[4] oder funktionalisierte^[5] ungesättigte Carbene bekannt. Wir haben nun 3,3-Diazido-2-cyanacrylsäuremethylester **6** als potentielle Vorstufe von Cyan(methoxycarbonyl)vinylen **13** untersucht.

Eine Lösung von 0.5 g 3,3-Dichlor-2-cyanacrylsäuremethylester^[9] in wenig Aceton wird bei $-15^\circ C$ zu Natriumazid im Überschuß, gelöst in Aceton/Wasser (1:1), gegeben. Aus der klaren Lösung fallen nach einigen Sekunden spektroskopisch reine, blaß gelb-grüne Kristalle des Esters **6** aus [UV (CH_3OH): $\lambda_{max} = 304, 244\text{ nm}$ ($\lg \epsilon = 4.34, 4.10$)].



6 zersetzt sich beim Eintragen in nahezu siedendes Methanol unter heftiger N_2 -Entwicklung, und man erhält aus Diethylether den farblosen, kristallinen 2-(N-Cyanimino)-2-methoxyessigsäuremethylester **7** (Ausb. 75%; $F_p = 54^\circ C$); $^1H\text{-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 3.96, 4.00$ (s, 6H, CH_3); $^{13}C\text{-NMR}$ ($CDCl_3$): $\delta = 54.36, 57.94$ (q, CH_3 ; $^1J_{CH} = 150\text{ Hz}$), 110.23 (s, CN), 155.38, 164.57 (q, $C=N$ bzw. $C=O$, $^3J_{CH} = 4\text{ Hz}$).

Wir nehmen an, daß **6** thermisch zunächst einen 3,5-Ringschluß unter N_2 -Eliminierung eingeht^[13]. Das so entstandene Azidoazirin **9** bildet unter weiterer N_2 -Abspaltung und Umlagerung den Ester **10**^[15], der durch Addition von Methanol und Eliminierung von Cyanwasserstoff **7** ergibt. Die Zwischenstufe **10** kann mit 2,3-Dimethylbutadien in einer Diels-Alder-Reaktion als Tetrahydropyridin-Derivat abgefangen werden.



[*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, E. Ackermann
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen
Prof. Dr. R. Carrié, Dr. D. Danion
Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale
Faculté des Sciences de l'Université
B.P. 25 A, F-35042 Rennes (Frankreich)

[**] Geminale Vinyldiazide, 1. Mitteilung (Teil der Dissertation von E. A. (1981)). Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. R. W. S. dankt der Universität Rennes für eine Gastprofessur.

Bestrahlung (3 h, Original Hanau Hochdruckstrahler TQ 150) von **6** in Methanol bei -30°C liefert neben dem thermischen Produkt **7** (70%) das Photo-Produkt **12** (30%).

Der 2-Cyan-3-methoxyacrylsäuremethylester **12** resultiert wahrscheinlich aus einer Einschlebung des intermediär entstehenden Alkylidencarbens **13** in die H—O-Bindung des Methanols. Welche Zwischenstufen für die Bildung von **13** durchlaufen werden, konnte bisher nicht geklärt werden. Ein weiterer möglicher Weg zum Vinylether **12** ist die Addition von Methanol an das Diazoethen **16**^[6] zum korrespondierenden Vinyl Diazoniummethanolat und dessen Zerfall.

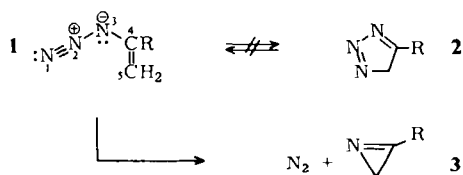
Eingegangen am 16. September 1981,
in veränderter Fassung am 9. Februar 1982 [Z 46a]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 660–667

- [4] S. Y. Delavarenne, H. G. Viehe, *Chem. Ber.* 103 (1970) 1209.
[5] M. Carion, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 210.
[6] Vgl. dazu P. M. Lahti, J. A. Berson, *J. Am. Chem. Soc.* 103 (1981) 7011; W. Kirmse, O. Schnurr, H. Jendrala, *Chem. Ber.* 112 (1979) 2120.
[9] R. Gompper, R. Kunz, *Chem. Ber.* 99 (1966) 2900.
[13] Vgl. dazu R. Huisgen, *Angew. Chem.* 92 (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 947; H. Bock, B. Solouki, *ibid.* 93 (1981) 425 bzw. 20 (1981) 427.
[15] Vgl. dazu G. Smolinsky, C. A. Pryde, *J. Org. Chem.* 33 (1968) 2411.

Substituentenabhängige Konkurrenz zwischen 1,5- und 3,5-Cyclisierung bei Vinylaziden; 4H-Triazole aus 3,3-Diazido-2-cyanacrylsäuremethylester und primären Aminen**

Von Robert Carrié, Daniel Danion, Erich Ackermann und Rolf W. Saalfrank*

Vinylazide **1** cyclisieren im allgemeinen nicht zu 4H-Triazolen **2**. Stattdessen bilden sie unter N_2 -Abspaltung 2H-Azirine **3**^[1,2]. Für die Entstehung von **3** wird ein 3,5-Ringschluß von **1** unter gleichzeitiger N_2 -Eliminierung (kein freies Nitren) favorisiert.



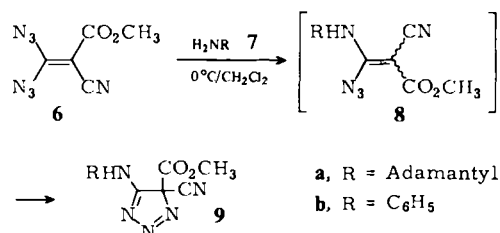
Durch Einführen eines Elektronendonors in Position 4 von **1** wird die Nucleophilie an C-5 erhöht und die Rotationsbarriere um die CC-Doppelbindung erniedrigt. Ein 1,5-Ringschluß zum 4H-Triazol sollte jetzt möglich sein.

Setzt man den 3,3-Diazido-2-cyanacrylsäuremethylester **6** in Dichlormethan bei 0°C mit primären Aminen **7** um, so entstehen überraschend glatt die 4H-Triazole **9**. Wir nehmen an, daß **6** mit den Aminen in einer nucleophilen Substitutionsreaktion die Donor-substituierten Vinylazide **8** ergibt, die spontan zu **9** cyclisieren^[3] [**9a**, Ausb. 60%;

[*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, E. Ackermann
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen
Prof. Dr. R. Carrié, Dr. D. Danion
Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale
Faculté des Sciences de l'Université
B.P. 25 A, F-35052 Rennes (Frankreich)

[**] Geminale Vinylidiazide, 2. Mitteilung (Teil der Dissertation von E. A. (1981)). Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. R. W. S. dankt der Universität Rennes für eine Gastprofessur. – 1. Mitteilung: [4].

Fp = 121°C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.66–2.03 (m, 15 Adamantyl-H), 3.73 (s, 3 H, CH_3), 9.35 (s, 1 H, NH); **9b**, Ausb. 61%, Fp = 84°C (Zers.); $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.66 (s, 3 H, CH_3), 7.22 (m, 5 H, C_6H_5), 10.96 (s, 1 H, NH)].



Bei 35°C reagiert **6** vollständig anders: Es zersetzt sich thermisch sehr rasch, und durch zweifache N_2 -Eliminierung und Umlagerung entsteht intermediär zunächst der 2-Cyan-2-(N-cyanimino)essigsäuremethylester^[4], der durch Addition von Anilin oder 1-Naphthylamin und Eliminierung von Cyanwasserstoff N-Aryl-2-(N-cyanimino)glycinmethylester bildet.

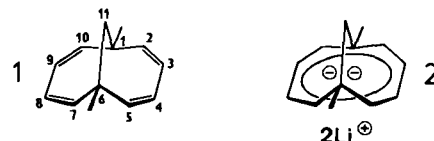
Eingegangen am 16. September 1981,
in veränderter Fassung am 9. Februar 1982 [Z 46b]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 668–674

- [1] Übersichten: R. Huisgen, *Angew. Chem.* 92 (1980) 979; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 947; G. L'abbé, *ibid.* 87 (1975) 831 bzw. 14 (1975) 775.
[2] H. Bock, B. Solouki, *Angew. Chem.* 93 (1981) 425; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20 (1981) 427.
[3] Vgl. dazu auch C. Bernard, L. Ghosez, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 940.
[4] R. Carrié, D. Danion, E. Ackermann, R. W. Saalfrank, *Angew. Chem.* 94 (1982) 293; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 21 (1982) Nr. 4.

Ein Bishomocyclooctatetraen-Dianion**

Von Walter Huber, Klaus Müllen*, Ralf Busch, Wolfram Grimme und Jürgen Heinze

Nach neueren Untersuchungen kommt der Homo- und Bishomokonjugation^[1] in neutralen und anionischen π -Systemen keine oder nur geringe Bedeutung zu^[2,3]. Im 1,6-Dimethylbicyclo[4.4.1]undeca-2,4,7,9-tetraen **1**^[4], einem Vinylogen des Norbornadiens, ermöglicht „through-space“-Wechselwirkung der p_π -Orbitale an den Zentren 2 und 10 sowie 5 und 7 die Entstehung eines monocyclisch konjugierten π -Systems. Wir beschreiben hier das langgesuchte Bishomocyclooctatetraen-Dianion **2**, das durch Reduktion von **1** erzeugt wurde.



Eine entgaste Lösung von **1** in $[\text{D}_8]\text{Tetrahydrofuran}$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$) reagiert bei -78°C mit Lithium zu einer tiefroten Lösung der diamagnetischen Dilithium-Verbindung **2**.

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dr. W. Huber
Prof. Dr. W. Grimme, R. Busch
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-5000 Köln 41
Priv.-Doz. Dr. J. Heinze
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Albertstraße 21, D-7800 Freiburg

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.