

- [99] V. Gerbig, R. K. Grygier, D. M. Burland, G. Sincerbox, unveröffentlicht.
- [100] D. H. Close, *Opt. Eng.* 14 (1975) 408; B. J. Chang, C. D. Leonard, *Appl. Opt.* 18 (1979) 2407; Yu. S. Mosyakin, G. V. Skrotki, *Sov. J. Quantum Electron* 2 (1972) 199; C. S. Ih, *Appl. Opt.* 17 (1978) 748; R. V. Pole, H.

- W. Werlich, R. J. Krusche, *ibid.* 17 (1978) 3249; S. K. Case, V. Gerbig, *Opt. Eng.* 19 (1980) 711.
- [101] P. K. Tien, *Appl. Opt.* 10 (1971) 2395; W. S. C. Chang, *IEEE Trans. Microwave Theory Tech. MTT21* (1973) 755.
- [102] V. Gerbig, R. K. Grygier, D. M. Burland, G. Sincerbox, unveröffentlicht.

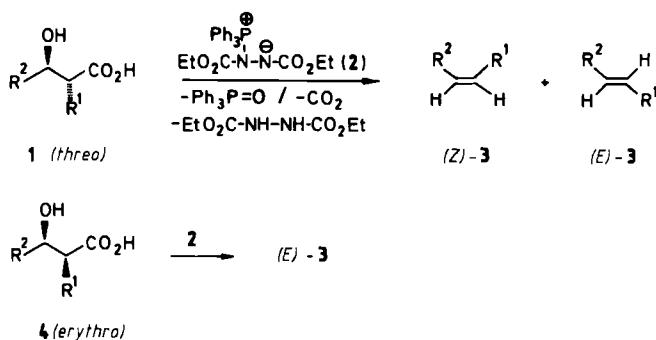
ZUSCHRIFTEN

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

Olefine aus β -Hydroxycarbonsäuren – Synthese von isomerenreinem α - und β -Asaron**

Von Johann Mulzer* und Ortrud Lammer

Die dehydratisierende Decarboxylierung von β -Hydroxycarbonsäuren (1, 4) mit dem Addukt 2 hat sich als brauchbare Olefinsynthese erwiesen^[7b]. Wir berichten über den sterischen Ablauf der Reaktion und beschreiben als Anwendungsbeispiel die Synthese von isomerenreinem α - und β -Asaron 11 bzw. 13.



In der *threo*-Reihe^[8] (Tabelle 1) verschiebt sich die Isomerenverteilung mit zunehmendem $+M$ -Effekt von R^2 von reinem (Z)-3 zu reinem (E)-3. Die Reste R^2 lassen sich in drei Gruppen einteilen. I: R^2 mit niedrigem $+M$ -Effekt; in diesen Fällen entsteht reines ($>98\%$) (Z)-3. II: R^2 mit mittlerem $+M$ -Effekt; (Z)- und (E)-3 werden nebeneinander in wechselnden Anteilen gebildet. III: R^2 mit hohem $+M$ -Effekt; man erhält zu $>98\%$ (E)-3. R^1 ist gegenüber R^2 von geringer Bedeutung und übt lediglich in Gruppe II einen nennenswerten Einfluß aus. Die *erythro*-Säuren 4a–c, h–m (Bezeichnung analog zu 1, siehe Tabelle 1) liefern unabhängig von R^1 und R^2 stets $>98\%$ (E)-3 in Ausbeuten von 80–95%.

[*] Prof. Dr. J. Mulzer, O. Lammer

Institut für Organische Chemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-4000 Düsseldorf 1

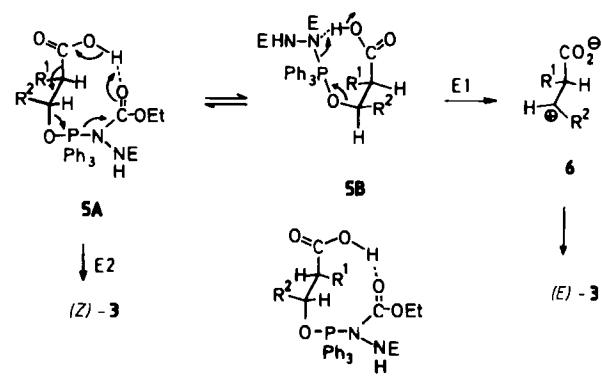
[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

Tabelle 1. Sterischer Ablauf der Umsetzung von 1 mit 2 (Tetrahydrofuran, 22°C, 5 min). Mutmaßlicher Mechanismus: Gruppe I: E2; Gruppe II: E2 und E1; Gruppe III: E1.

1	R^1	R^2	$Z : E$ [a]	3	Ausb. [%] [b]	Gruppe
a	Ph	Me	> 98 : 2		73	I
b	Ph	Et	> 98 : 2		82	
c	Ph	iPr	> 98 : 2		92	
d	tBu	Et	> 98 : 2		60	
e	OPh	Et	> 98 : 2		85	
f	OPh	nPr	> 98 : 2		84	
g	Ph	Vinyl	94 : 6		91	
h	Me	Ph	85 : 15		82	
i	Et	Ph	73 : 27		87	
k	Ph	Ph	55 : 45		82	
l	iPr	Ph	24 : 76		81	
m	tBu	Ph	< 2 : 98		82	
n	Ph	2-Furyl	< 2 : 98		96	III
o	Ph	4-MeOC ₆ H ₄	< 2 : 98		87	
p	Ph	4-Me ₂ NC ₆ H ₄	< 2 : 98		92	

[a] a–m: bestimmt durch GC; n–p: bestimmt durch ¹H-NMR (60 MHz, CDCl₃). [b] Aus 1a–d, h–m entstehen neben 3 noch ca. 10% β -Lacton.

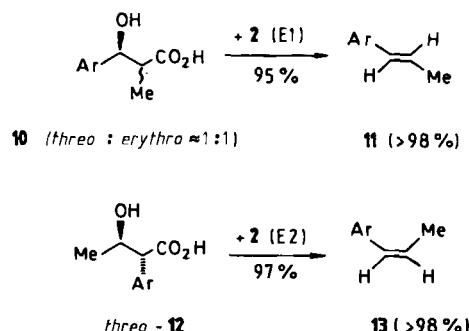
Eine plausible Deutung finden diese Resultate durch die Annahme der hydroxyaktivierten Zwischenstufen 5 (aus 1) und 7 (aus 4), die je nach dem Elektronendruck von R^2 unter E2- oder E1-Fragmentierung zerfallen (Schema 1). In der *threo*-Reihe führen diese beiden Mechanismen zu sterisch unterschiedlichen Produkten. Die E2-Reaktion ist an die *anti*-Konformation 5A gebunden und ergibt (Z)-3. Der E1-Weg verläuft hingegen über die durch den größeren R^1 - R^2 -Abstand sterisch begünstigte Anordnung 5B und das Zwitterion 6 zu (E)-3. Die Daten in Tabelle 1 lassen sich also dahingehend interpretieren, daß Gruppe I den E2- und Gruppe III den E1-Mechanismus befolgt. In Gruppe II werden hingegen nach Lage des Konformeren-Gleichgewichtes 5A \rightleftharpoons 5B beide Wege eingeschlagen; mit zunehmender Raumfüllung von R^1 bei gleichbleibendem R^2



Schema 1. E = CO₂Et.

(h-m) ist **5B** und damit der E1-Zerfall mehr und mehr bevorzugt. – In der *erythro*-Reihe ist die all-*anti*-Anordnung 7 für beide Mechanismen die optimale Zwischenstufe; somit wird (*E*)-3 zum einzigen möglichen Isomer.

*Synthese von α - und β -Asaron 11 bzw. 13: β -Asaron 13, ein Inhaltstoff des Calamusöls, ist 1977 als neuartiges chemosterilisierendes Insektizid erkannt worden^[11]. Die Aktivität ist an die (*Z*)-Geometrie geknüpft^[11]. 11 und 13 sind durch Wittig-Reaktion nicht isomerenrein zugänglich^[12] und lassen sich chromatographisch kaum trennen.*



Schema 2. Ar = 2,4,5-Trimethoxyphenyl.

Wir wählten als Zugang die Umsetzung von **10** und **12** mit **2** (Schema 2). Die elektronenreiche Arylgruppe (R^2) in **10** erzwingt die E1-Eliminierung. Die zu $>98\%$ beobachtete Bildung von **11** entspricht der Erwartung. Bei **12** sorgt hingegen die Methylgruppe (R^2) für einen E2-Ablauf; man isoliert zu $>98\%$ **13**. Der Übergang von **10** zu **12** entspricht einer Vertauschung von Substituenten R^1 und R^2 mit stark unterschiedlichem $+M$ -Effekt. Der Eliminierungscharakter wird dadurch – in Einklang mit unseren Vorstellungen – vollständig von E1 nach E2 verändert.

Eingegangen am 18. April 1983 [Z 350]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1983, 887-897

- [7b] J. Mulzer, A. Pointner, A. Chucholowski, G. Brüntrup, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 52.
[8] (Auszug) Die Verwendung der *threo*-*erythro*-Deskriptoren zur Beschreibung von β -Hydroxycarbonyl-Verbindungen steht im Widerspruch zur ursprünglichen, von Threose und Erythrose abgeleiteten Konvention. Da neuere Deskriptoren jedoch ebenfalls nicht frei von Nachteilen sind, bleiben wir trotz aller Vorbehalte bei *threo*-*erythro* und definieren diese Zuordnungen gemäß C. H. Heathcock, C. T. White, J. J. Morrison, D. VanDerveer, *J. Org. Chem.* 46 (1981) 1296.
[11] B. P. Saxena, O. Koul, K. Tikku, C. K. Atal, *Nature* 270 (1977) 512.
[12] *Chem. Eng. News* 1979, 16. April, S. 24.

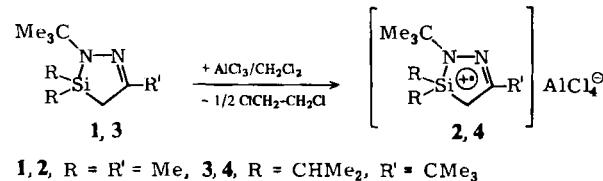
Die Einelektronen-Oxidation von Diazasilacyclopentenen**

Von Onno Graalmann, Michael Hesse, Uwe Klingebiel*,
William Clegg, Martin Haase und George M. Sheldrick*
Professor Ulrich Wannagat zum 60. Geburtstag gewidmet

Nach Substitutionen und Eliminierungen an den reaktiven Zentren der Diazasilacyclopentene^[1,6] – der Silyl- und der Methylengruppe – berichten wir nun über die Einelektronen-Oxidation des Ringsystems^[7]. Als Oxidationsmittel

wählten wir $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$, das Verbindungen mit vertikalen ersten Oxidationspotentialen $< 8 \text{ eV}$ in Lösung zu Radikalkationen oxidiert^[7].

2-tert-Butyl-3,3,5-trimethyl-1,2-diaza-3-sila-5-cyclopenten **1** reagiert mit $\text{AlCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2$ unter Abspaltung von 1,2-Dichlorehthan zu einem farblosen Festkörper **2**; von **2** wurde kein ESR-Signal gefunden. Die kryoskopische Molekülmassebestimmung von **2** deutete auf die Dimerisation eines primär gebildeten Radikalkations hin. Da ein Radikal mit voluminösen Substituenten nicht so leicht dimerisieren sollte, synthetisierten wir **3** und oxidierten es analog **1**.



Isoliert wurden farblose Kristalle **4**. Ihre Charakterisierung als Salz eines Radikalkations konnte unter anderem durch Signale in einem komplizierten ESR-Spektrum sowie eine Kristallstrukturanalyse (Fig. 1) gesichert werden.

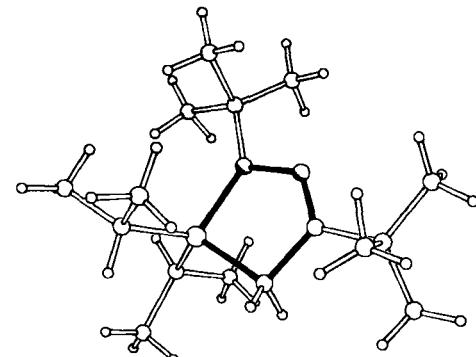


Fig. 1. Struktur des Kations von **4** im Kristall. Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] im inneren Ring: NN 142.4(12), NSi 178.1(9), SiC 188.6(12), CC 152.3(15), CN 124.5(14); NNSi 108.1(6), NSiC 91.4(5), SiCC 102.7(7), CCN 116.3(9); CNN 119.6(9).

Eine Konformationsänderung beim Übergang Neutralverbindung \rightarrow Radikalkation wurde nicht beobachtet. Nach der später durchgeföhrten Röntgen-Strukturanalyse enthält auch **2** im Kristall ein monomeres Kation (Fig. 2). **2** und **4** sind sehr hydrolyseempfindlich. Bei mehrmaligem Umkristallisieren von **4** konnte die Bildung eines partiell hydrolysierten Produktes **5** nicht verhindert werden. Die Röntgen-Strukturanalyse zeigt, daß **5** ein protoniertes Diazasi-

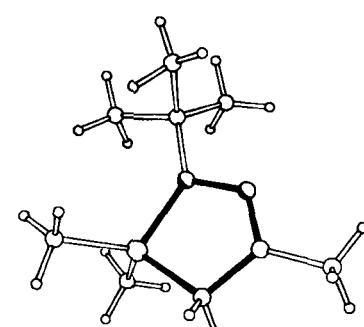


Fig. 2. Struktur des Kations von **2** im Kristall.