

Nugent, J. R. Dawson, *J. Org. Chem.* 47 (1982) 362; h) W. A. Nugent, F. W. Hobbs, Jr., *ibid.* 48 (1983) 5364; i) W. A. Nugent, F. W. Hobbs, Jr., *ibid.* 51 (1986) 3376; j) T. Ueyhara, N. Shida, Y. Yamamoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1989, 113; k) M. Yamaguchi, M. Tsukamoto, I. Hirao, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 1723; l) Y. Inouye, S. Inamasu, M. Ohno, T. Sugita, H. M. Walborsky, *J. Am. Chem. Soc.* 83 (1961) 2962; m) H. Hagiwara, T. Akama, A. Okano, H. Uda, *Chem. Lett.* 1989, 2149; n) S. Saito, Y. Hirohara, O. Narahara, T. Moriwake, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 4533; o) C. Fang, H. Suemune, K. Sakai, *Tetrahedron Lett.* 31 (1990) 4751; p) A. I. Meyers, G. Licini, *ibid.* 30 (1989) 4049; q) M. Yamaguchi, K. Hasebe, S. Tanaka, T. Minami, *ibid.* 27 (1986) 959; r) C. R. Nevill, Jr., P. L. Fuchs, *Synth. Commun.* 20 (1990) 761.

- [4] a) D. Enders, K. Papadopoulos, *Tetrahedron Lett.* 24 (1983) 4967; b) D. Enders, K. Papadopoulos, B. E. M. Rendenbach, R. Appel, F. Knoch, *ibid.* 27 (1986) 3491; c) D. Enders, B. E. M. Rendenbach, *Tetrahedron* 42 (1986) 2235; d) *Chem. Ber.* 120 (1987) 1223; e) D. Enders, B. E. M. Rendenbach in R. Greengard, T. R. Roberts (Hrsg.): *Enantioselective Synthesis of Bioregulators in Pesticide Science and Biotechnology*, Blackwell, Oxford 1987, S. 17; f) D. Enders, A. S. Demir, B. E. M. Rendenbach, *Chem. Ber.* 120 (1987) 1731; g) D. Enders, A. S. Demir, H. Puff, S. Franken, *Tetrahedron Lett.* 28 (1987) 3795; h) D. Enders, S. Müller, A. S. Demir, *ibid.* 29 (1988) 6437.

- [5] R. D. Little, J. R. Dawson, *Tetrahedron Lett.* 21 (1980) 2609.

- [6] a) L. A. Paquette, *Top. Curr. Chem.* 119 (1984) 1; b) B. M. Trost, *Chem. Soc. Rev.* 11 (1982) 141; c) B. M. Trost, *Angew. Chem.* 98 (1986) 1; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 1; d) W. I. Taylor, A. R. Battersby (Hrsg.): *Cyclopentanoid Terpene Derivatives (Organic Substances of Natural Origin. Vol. 2)*, Dekker, New York 1969.

- [7] A. Köhnes, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen 1991.

- [8] E. J. Corey, D. Enders, *Chem. Ber.* 111 (1978) 1337.

- [9] Geeignete Einkristalle wurden bei -20°C aus Petrolether erhalten. Orthorhombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (19), $a = 6.005(2)$, $b = 13.958(2)$, $c = 17.282(1)$ Å, $V = 1448.5$ Å³, $M_{\text{ber}} = 325.2$, $Z = 4$, $F(000) = 664$, $\rho_{\text{ber}} = 1.491$ g cm⁻³, $\mu = 30.11$ cm⁻¹ (sphärische Absorptionskorrektur), Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer, $\omega/2\theta$ -Scans, 20°C , $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å, Graphitmonochromator), 3336 unabhängige Reflexe ($\pm h + k + l$), davon 2082 beobachtet ($I > 2\sigma(I)$, $R_m = 0.030$), $\sin \theta / \lambda_{\text{max}} = 0.6$ für Lösung und Verfeinerung. Die Lösung der Struktur erfolgte nach der Schweratommethode unter Verwendung des XTAL2.6-Programmpaketes^[10]. Wasserstoffpositionen berechnet, 173 Parameter verfeinert, $R = 0.053$ ($R_w = 0.048$), Restelektronendichte 0.7 e Å^{-3} . Ein auf 0.004 verfeinerter Enantiopolparameter^[11,12] bestätigt die Richtigkeit der in Abbildung 2 wiedergegebenen absoluten Konfiguration. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55614, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [10] S. R. Hall, J. M. Stewart (Hrsg.): *XTAL2.6 User's Manual*, Universities of Western Australia and Maryland, 1989.

- [11] H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* 39 (1983) 876.

- [12] G. Bernardinelli, H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A* 41 (1985) 500.

- [13] a) D. Enders in J. D. Morrison (Hrsg.): *Asymmetric Synthesis Vol. 3*, Academic, Orlando 1984, S. 275; b) D. Enders, *Chem. Scripta* 25 (1985) 139; c) D. Enders, G. Bachstädter, K. A. M. Kremer, M. Marsch, K. Harms, G. Boche, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 1522.

- [14] Alle neuen Verbindungen ergaben korrekte Elementaranalysen und passende Spektren (NMR, IR, MS).

- [15] D. Enders, H. Scherer, unveröffentlichte Ergebnisse; H. J. Scherer, *Dissertation*, Technische Hochschule Aachen 1991.

Kristallstrukturanalyse eines fragmentierbaren *N*-Acylpyridinium-Ions**

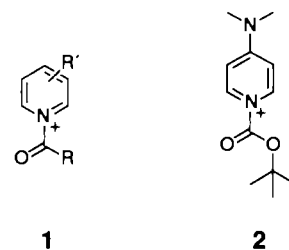
Von Christian Lohse, Sandro Hollenstein und Thomas Laube*

Die Katalyse von Acylierungen durch Pyridine (Einhorn-Verfahren, eine Variante der Schotten-Baumann-Reaktion) wird unter anderem auf die intermediäre Bildung von *N*-

[*] Priv.-Doz. Dr. T. Laube, Dipl.-Chem. C. Lohse, Dipl.-Chem. S. Hollenstein, Laboratorium für Organische Chemie der Eidgenössischen Technischen Hochschule, ETH-Zentrum, Universitätstrasse 16, CH-8092 Zürich (Schweiz)

[**] Aus der Diplomarbeit von C. L. Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung und vom Fonds der Chemischen Industrie (Dozentenstipendium für T. L.) gefördert.

Acylpyridinium-Ionen 1, die dann nucleophil von einem Alkohol oder Amin angegriffen werden, zurückgeführt^[1]. Die Existenz derartiger Ionen wurde durch NMR-Spektroskopie von Olah et al.^[2] und durch eine Kristallstrukturanalyse von Jones et al.^[3] nachgewiesen. Die Molekülstruktur und die Kristallpackung von 2-BF₄, über die hier berichtet wird, lassen Rückschlüsse auf die Ladungsdelokalisierung und die beiden Hauptreaktionen von 2 (nucleophiler Angriff auf das Carbonyl-C-Atom und Fragmentierung) zu.



Bei Versuchen, Kristalle von Salzen des Typs 1-X zu erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet sind, waren wir mit dem nach Guibé-Jampel und Wakselman^[4] hergestellten *N*-Boc-4-dimethylaminopyridinium-tetrafluoroborat 2-BF₄ (einem Reagens zur Übertragung von Boc-Gruppen; Boc = *tert*-Butyloxycarbonyl) erfolgreich: Durch isotherme Destillation mit Acetonitril/Ether bei Raumtemperatur, wobei sich 2 teilweise unter Gasentwicklung vermutlich zu 4-Dimethylaminopyridinium-Tetrafluoroborat zersetzte, erhielten wir Kristalle von 2-BF₄ und vom Zersetzungsprodukt.

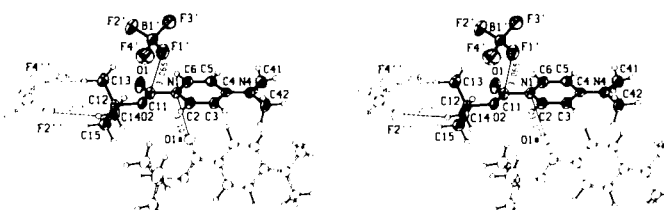


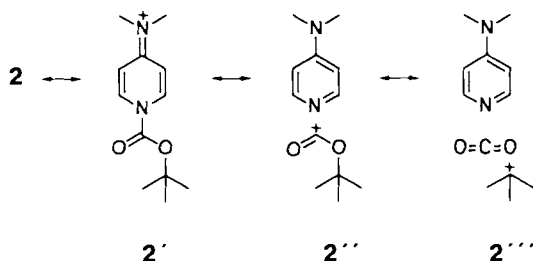
Abb. 1. ORTEP-Stereoezeichnung der Struktur von 2-BF₄ im Kristall. Die Ellipsoide sind auf dem 50%-Niveau gezeichnet, die H-Atome durch Kugeln mit dem Radius 0.1 Å dargestellt. Ein Ionenpaar bildet die asymmetrische Einheit. Symmetrieoperationen: ' = 1 - x, 2 - y, - z; ' = x - 1, y, z - 1; * = x, 1.5 - y, z + 0.5.

Abbildung 1 zeigt die Struktur von 2-BF₄ im Kristall^[5]. Im Kation 2, das formal ein Urethanfragment enthält, sind die Carbonylgruppe, der Pyridinring und die Dimethylaminogruppe nahezu coplanar angeordnet, so daß eine π -Wechselwirkung möglich ist (siehe Tabelle 1). Das *tert*-Butylester-

Tabelle 1. Ausgewählte Abstände [Å], Winkel und Torsionswinkel [°] von 2-BF₄ im Kristall.

C11-N1 1.463(5)	C11-O1 1.191(5)	C11-O2 1.293(5)
O2-C12 1.523(5)	N1-C2 1.367(5)	C2-C3 1.347(5)
C3-C4 1.413(5)	C4-C5 1.421(6)	C5-C6 1.347(6)
C6-N11 1.351(5)	C4-N4 1.346(5)	
O1-C11-N1 119.6(4)	C11-O2-C12 121.1(3)	C11-N1-C2 122.3(4)
O1-C11-O2 130.9(4)	O2-C12-C13 109.7(3)	C11-N1-C6 118.1(4)
N1-C11-O2 109.5(4)	O2-C12-C14 100.4(3)	C2-N1-C6 119.6(4)
	O2-C12-C15 108.0(4)	
O1-C11-O2-C12 - 2.5(7)	O1-C11-N1-C2 - 176.7(4)	C3-C4-N4-C41 + 179.9(5)
C11-O2-C12-C13 - 50.9(5)	O1-C11-N1-C6 + 3.0(6)	C3-C4-N4-C42 + 4.1(6)
C11-O2-C12-C14 - 167.6(4)	O2-C11-N1-C2 + 3.3(6)	C5-C4-N4-C41 - 0.9(7)
C11-O2-C12-C15 + 73.0(5)	O2-C11-N1-C6 - 177.0(4)	C5-C4-N4-C42 - 176.7(4)

fragment O1=C11–O2–*t*Bu weist die für solche Ester übliche Konformation auf^[6]. Die Bindungslängen im Pyridinring von **2** weichen systematisch von denen in 4-Dimethylaminopyridin^[7] ab: Die Bindungen N1–C2, N1–C6, C3–C4 und C4–C5 sind in **2** 0.031(5), 0.015(5), 0.009(5) bzw. 0.017(5) Å länger und die Bindungen C2–C3, C5–C6 und C4–N4 0.031(5), 0.032(6) bzw. 0.021(5) Å kürzer. Dies deutet auf eine Ladungsdelokalisierung im π -System gemäß der Grenzstruktur **2'** hin^[8].



Auffälliger sind die Abweichungen im urethanartigen Teil von **2**, wenn man zum Vergleich den Mittelwert von vier *O*-*tert*-Butylurethanen, die am Stickstoff mit zwei sp^2 -C-Atomen substituiert sind^[9], heranzieht: Die Abstände N1–C11 und O2–C12 sind 0.055(8) bzw. 0.035(9) Å länger, der Abstand C11–O2 ist 0.025(6) Å kürzer und der Winkel O1–C11–O2 4.3(6)° größer als erwartet. Diese Abweichungen können als Hinweis auf einen Beitrag der Resonanzformeln **2'** und **2''** an der Beschreibung von **2** interpretiert werden, der einer Konjugation im σ -System entspricht (Hyperkonjugation 2. Ordnung). Außerdem sind die Abweichungen in Einklang mit der Tatsache, daß **2** leicht Boc-Gruppen überträgt und daß diese unter geeigneten Bedingungen CO₂ und Isobutylen liefern^[10].

Das mit den einfach gestrichenen Atombezeichnungen versehene Gegenion (in Abb. 1 oben) befindet sich in einer Lage, die für einen nucleophilen Angriff auf C11 im Verlauf einer Acylierungsreaktion mit **2** günstig ist^[11–13]: Der Abstand C11–F1' beträgt 3.065(5) Å (d. h. 0.085 Å weniger als die Summe der van-der-Waals-Radien) und der Winkel O1–C11–F1' 109.1(3)°. Die andere Seite des Carbonyl-C-Atoms tritt nicht mit einem potentiellen Nucleophil in Wechselwirkung, aber ein Carbonyl-O-Atom eines anderen Kations **2** (O1*) scheint eine rein elektrostatische Wechselwirkung mit N1 einzugehen (N1–O1* = 3.107(5) Å). Die *tert*-Butylgruppe ist im Kristall von insgesamt vier BF₄-Ionen umgeben (kürzester H–F-Abstand: H132–F2' = 2.5 Å), von denen sich eines in einer Lage befindet, die für eine Deprotonierung der *tert*-Butylgruppe günstig ist (antiperiplanare Anordnung von N1–C11, O2–C12 und C–H; H143–F2'' = 2.7, H133–F4'' = 2.6 Å). Somit kann **2** als ein Modell für **1** und als ein weiteres Beispiel für Hyperkonjugation^[14, 15] und die Korrelation zwischen chemischer Reaktivität und Kristallpackung^[13] angesehen werden.

Eingegangen am 23. Juli 1991 [Z 4820]

CAS-Registry-Nummer:
2, 65422-03-9.

- [1] G. Höfle, W. Steglich, H. Vorbrüggen, *Angew. Chem.* 90 (1978) 602–615; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978) 569.
- [2] G. A. Olah, P. J. Szilagyi, *J. Am. Chem. Soc.* 91 (1969) 2949–2955.
- [3] P. G. Jones, K. Linoh, A. Blaschette, *Z. Naturforsch. B45* (1990) 267–270.
- [4] E. Guibé-Jampel, M. Wakselman, *Synthesis* 1977, 772.
- [5] Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer, MoK α -Strahlung, Graphit-Monochromator, Meßtemperatur – 30 °C, Raumgruppe P2₁/c, $a = 12.196(3)$, $b = 15.98(1)$, $c = 7.91(2)$ Å, $\beta = 106.8(4)^\circ$, $V = 1477(4)$ Å³, $\rho_{\text{ber}} =$

1.395 g cm^{–3}, $Z = 4$, 2982 gemessene Reflexe mit $\theta < 25^\circ$, davon 1285 mit $I > 3\sigma$. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst (SHELXS-86, G. Sheldrick, Universität Göttingen 1986) und nach dem Vollmatrix-Verfahren zuerst mit Einheitsgewichten, zum Schluß mit $w = \sigma_F^{-2}$ verfeinert (SHELXL-76, G. Sheldrick, University of Cambridge 1976), wobei die H-Atome an C5, C14 und C41 frei, alle anderen auf ihrem Schweratom reitend verfeinert wurden (H-Atome an C42 mit fixiertem $U' = 0.08$ Å²; insgesamt 227 Parameter, 5.7 Reflexe pro Parameter); $R = 0.048$, $R_w = 0.043$. Die Abbildung wurde mit ORTEP-II (C. K. Johnson, Oak Ridge National Laboratory, TN, USA 1976) angefertigt. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.

- [6] W. B. Schweizer, J. D. Dunitz, *Helv. Chim. Acta* 65 (1982) 1547–1554.
- [7] U. Ohms, H. Guth, *Z. Kristallogr.* 166 (1984) 213–217. Wir verwenden hier die durch Mittelung gemäß der C_{2v}-Symmetrie erhaltenen Parameter.
- [8] Andere Dimethylaminopyridinium-Ionen weisen ähnliche Abweichungen auf: siehe beispielsweise S. G. DiMaggio, K. C. Waterman, D. V. Speer, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* 113 (1991) 4679–4681; S. Munavelli, E. J. Pozioemek, C. S. Day, *Acta Crystallogr. Sect. C44* (1988) 272–275; M. Chao, E. Schempp, R. D. Rosenstein, *Acta Crystallogr. Sect. B33* (1977) 1820–1823.
- [9] A. I. Meyers, D. G. Wettlaufer, *J. Am. Chem. Soc.* 106 (1984) 1135–1136; D. Dhanak, S. Neidle, C. B. Reese, *Tetrahedron Lett.* 26 (1985) 2017–2020; J. Symersky, P. Malon, L. Grehn, U. Ragnarsson, *Acta Crystallogr. Sect. A46* (1990) 683–686.
- [10] Im Cambridge File (F. H. Allen, O. Kennard, R. Taylor, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 146–153) findet man ein weiteres Urethan, das **2** sehr ähnlich ist (1-Boc-5-brom-2-methyl-4-nitro-1*H*-imidazol; J. D. Albright, D. B. Moran, *J. Heterocycl. Chem.* 23 (1986) 913–919). Möglicherweise kann dieses Molekül wie **2** durch eine Heterolyse zerfallen; für die Reaktivität von heterocyclischen Amiden siehe H. A. Staab, *Angew. Chem.* 74 (1962) 407–432; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1 (1962) 351.
- [11] C11 ist im Rahmen der Meßgenauigkeit planar koordiniert (Winkelsumme 360°).
- [12] H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.* 16 (1983) 153–161.
- [13] Für andere Beispiele von Wechselwirkungen zwischen Carbokationen und Gegenionen siehe T. Laube, *J. Am. Chem. Soc.* 111 (1989) 9224–9232.
- [14] T. Laube, *Angew. Chem.* 98 (1986) 368–369; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 25 (1986) 349–350.
- [15] Die hier beobachtete σ -Konjugation kann als ein weiterer stereoelektronischer Effekt bei Estern des speziellen Typs X–COOR (X = Abgangsgruppe) bezeichnet werden.

Tandem-Silylwanderungen zu α,β -bissilylierten Enalen und Enonen**

Von Bernd Mergardt, Klaus Weber, Gunadi Adiwidjaja und Ernst Schaumann*

Professor Michael Hanack zum 60. Geburtstag gewidmet

Ein α -Silylrest macht α,β -ungesättigte Carbonylverbindungen zu vielseitig abwandelfähigen Michael-Acceptoren und verhindert gleichzeitig die sonst leicht eintretende Polymerisation^[1]. Wir berichten hier über die ergiebige Synthese α,β -bissilylierter Verbindungen durch zwei aufeinanderfolgende, mechanistisch bemerkenswerte Silylwanderungen.

Deprotonierung der problemlos zugänglichen^[2] 2-Alkynyl(silyl)ether **1** mit *n*BuLi liefert Carbanionen, die durch 1,2-O-C-Silylwanderung (Silyl-Wittig- oder Retro-Brook-Umlagerung^[3]) sowie für R² = H auch durch 1,3-Wasserstoffverschiebung zu einem komplexen Gleichgewichtssy-

[*] Prof. Dr. E. Schaumann [*], Dr. B. Mergardt, Dipl.-Chem. K. Weber
Institut für Organische Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, W-2000 Hamburg 13
Dr. G. Adiwidjaja
Mineralogisch-Petrographisches Institut der Universität Hamburg

[*] Neue Anschrift:
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Clausthal
Leibnizstraße 6, W-3392 Clausthal-Zellerfeld

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