

- 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. Uychara, 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. Greenhalgh, 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. Orthorombisch, Raumgruppe $P2_12_12_1$ (19), $a = 6.005(2)$, $b = 13.958(2)$, $c = 17.282(1)$ Å, $V = 1448.5$ Å 3 , $M_{\text{ber}} = 325.2$, $Z = 4$, $F(000) = 664$, $\rho_{\text{ber}} = 1.491$ g cm $^{-3}$, $\mu = 30.11$ cm $^{-1}$ (sphärische Absorptionskorrektur), Enraf-Nonius-Vierkreisdiffraktometer, $\omega/2\theta$ -Scans, 20°C , Mo $K\alpha$ -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 Schwermethode unter Verwendung des XTAL2.6-Programmpakets^[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. Bernardelli, H. D. Flack, *Acta Crystallogr. Sect. A41* (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**

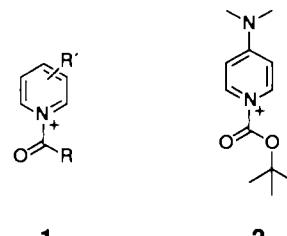
Von Christian Lohse, Sandro Hollenstein und Thomas Laube*

Die Katalyse von Acylierungen durch Pyridine (Einhorn-Verfahren, eine Variante der Schotten-Baumann-Reaktion) wird unter anderem auf die intermediente 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.

Acylypyridinium-Ionen **1**, die dann nucleophil von einem Alkohol oder Amin angegriffen werden, zurückgeführt^[11]. Die Existenz derartiger Ionen wurde durch NMR-Spektroskopie von Olah et al.^[12] und durch eine Kristallstrukturanalyse von Jones et al.^[13] 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 Zersetzungspraktikum.

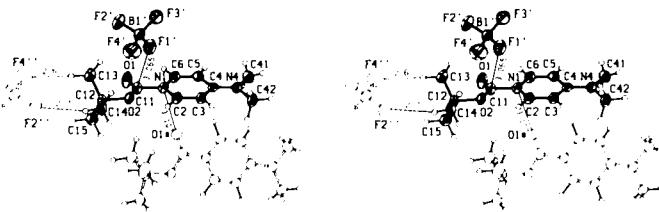


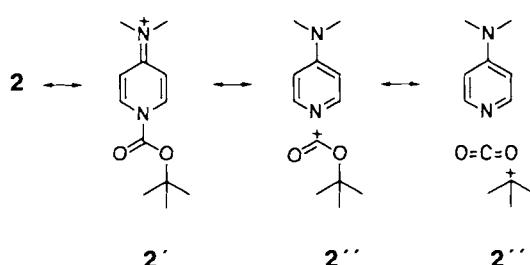
Abb. 1. ORTEP-Stereozeichnung der Struktur von **2**-BF₄ im Kristall. Die Ellipsoide sind auf dem 50%-Niveau gezeichnet, die H-Atome durch Kugeln mit dem Radius 0.1 Å dargestellt. Ein Ionenpaar bildet die asymmetrische Einheit. Symmetrieroberungen: ' = 1 - x, 2 - y, -z; " = x - 1, y, z - 1; * = x, 1.5 - 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 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)	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 CO_2 und Isobutlen 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 BF_4^- -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, Mo $K\alpha$ -Strahlung, Graphit-Monochromator, Metztemperatur = 30 °C, Raumgruppe $P2_1/c$, $a = 12.196(3)$, $b = 15.98(1)$, $c = 7.91(2)$ Å, $\beta = 106.8(4)$ °, $V = 1477(4)$ Å 3 , $\rho_{\text{ber}} =$

1.395 g cm $^{-3}$, $Z = 4$, 2982 gemessene Reflexe mit $\theta < 25$ °, davon 1285 mit $\theta > 3 \sigma_F$. 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 (SHELX-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 $U = 0.08$ Å 2 ; insgesamt 227 Parameter, 5.7 Reflexe pro Parameter): $R = 0.048$, $R_s = 0.043$. 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 CB21EW, 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. Poziomek, C. S. Day, *Acta Crystallogr. Sect. C* **44** (1988) 272–275; M. Chao, E. Schempp, R. D. Rosenstein, *Acta Crystallogr. Sect. B* **33** (1977) 1820–1823.
- [9] A. I. Meyers, D. G. Wetzlaufer, *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. A* **46** (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 abwandelbaren 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-Alkinyl(silyl)ether **1** mit *n*BuLi liefert Carbanionen, die durch 1,2-O-C-Silylwanderung (Silyl-Wittig- oder Retro-Brook-Umlagerung^[3]) sowie für $R^2 = H$ auch durch 1,3-Wasserstoffverschiebung zu einem komplexen Gleichgewichtssystem

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

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

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