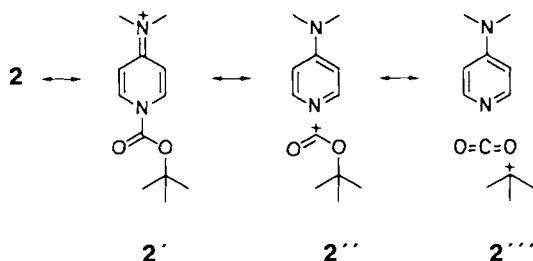


fragment O1=C11–O2–tBu weist die für solche Ester übliche Konformation auf^[6]. Die Bindungslängen im Pyridinring von **2** weichen systematisch von denen in 4-Dimethylaminopyridin^[7] ab: Die Bindungen N1–C2, N1–C6, C3–C4 und C4–C5 sind in **2** 0.031(5), 0.015(5), 0.009(5) bzw. 0.017(5) Å länger und 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 gestrichelten 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-Number:
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 *P*₂₁/*c*, *a* = 12.196(3), *b* = 15.98(1), *c* = 7.91(2) Å, β = 106.8(4)°, *V* = 1477(4) Å³, ρ_{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.

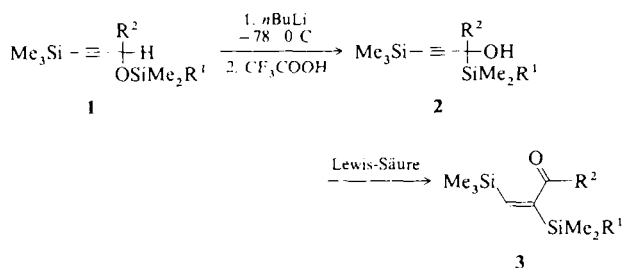
Deprotonierung der problemlos zugänglichen^[2] 2-Alkynyl(silyl)ether **1** mit *n*BuLi liefert Carbanionen, die durch 1,2-O-C-Silylwanderung (Silyl-Wittig- oder Retro-Brook-Umlagerung^[3]) sowie für R² = H auch durch 1,3-Wasserstoffverschiebung zu einem komplexen Gleichgewichtssy-

[*] 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.

stem führen^[4]. Unsere Untersuchungen ergaben, daß sich durch Zugabe von Trifluoressigsäure bei -78°C die spezifische Protonierung zu den in 1-Position silylierten β -Alkinolen **2** erreichen läßt (Tabelle 1). Diese β -Alkinsynthese ist entsprechenden Umlagerungen von Aryl-^[3b] oder Allyl(silyl)ethern ähnlich^[5] und führt hier zu sonst nur indirekt zugänglichen silylhaltigen Synthesebausteinen^[6].



a: $\text{R}^1 = \text{Me}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; b: $\text{R}^1 = t\text{Bu}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; c: $\text{R}^1 = \text{CMc}_2i\text{Pr}$, $\text{R}^2 = \text{H}$; d: $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{Me}$.

Die bis-C-silylierten β -Alkinole **2** sind trotz der Anzahl funktioneller Gruppen bei 0°C lagerfähig und auch als Lösung in Benzol stabil. Bei CH_2Cl_2 als Lösungsmittel wird dagegen eine, wahrscheinlich durch Säurespuren induzierte, interne Redoxreaktion zu den α,β -ungesättigten Carbonylderivaten **3**^[7] beobachtet, die bei den silylfreien Analoga in der Regel durch Metallkomplexe katalysiert werden muß^[8]. Bei **2** wird die Reaktion durch Lewis-Säuren (etwa 10 Mol-%) beschleunigt und ist somit präparativ interessant. Die Umwandlung von **2a-c** in **3a-c** verläuft unter TiCl_4 - und FeCl_3 -Katalyse innerhalb von Minuten, während ZnCl_2 bei längerer Reaktionszeit (≈ 10 h) die besten Ausbeuten liefert. MgCl_2 dagegen ist wenig wirksam; CeCl_3 und auch *p*-Toluolsulfonsäure führen zu Desilylierungsprodukten. **2d** wird in **3d** bei TiCl_4 - oder BF_3 -Etherat-Katalyse umgewandelt.

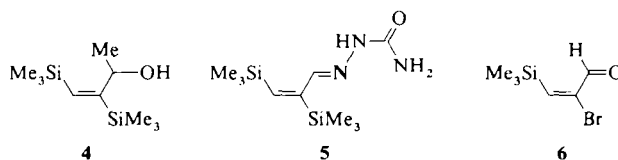
Tabelle 1. Ausbeuten, physikalische Daten sowie ausgewählte spektroskopische Daten der erhaltenen Produkte.

Produkt	Ausb. [a]	Kp/p [Fp] [t]	IR $\tilde{\nu}$ [c]	$^1\text{H-NMR}$ $\delta(\text{CH}\equiv\text{C}-\text{CH})$ [d]	$^{13}\text{C-NMR}$ $\delta(\text{C}\equiv\text{C}-\text{C})$ [e]
2a [6b]	78	80 - 83/10	3393, 2157	3.95 (s)	108.1, 91.7, 56.9
2b	84	100 - 104/10	3417, 2157	4.12 (s)	108.6, 92.2, 55.4
2c	88	140 - 142/10	3436, 2157	4.15 (s)	108.9, 92.1, 56.2
2d	54	195 (11 - 13)	3435, 2152		111.6, 90.0, 61.3
3a	41	76 - 78/10 (28 - 30)	1677	10.18 (s), 7.37 (s)	195.8, 165.7, 163.4
3b	58	105/10	1680	10.17 (s), 7.36 (s)	195.8, 167.8, 161.3
3c	75	115/10	1681	10.22 (s), 7.43 (s)	196.0, 167.4, 163.1
3d	74	95/20	1686	6.31 (s)	206.9, 168.7, 146.3
4	74	102/10	3426, 1249, 839	6.15 (d, $^4J = 1$), 4.76 (dq, $^3J = 6.5$, $^4J = 1$)	169.8, 140.5, 73.3
5	92	(191)	3481, 3148, 1695, 1672, 1250, 837	8.22 (breites s), 6.74 (d, $J = 0.9$)	159.2 oder 157.5, 152.1, 146.9
6	68	95/10	1713	9.08 (s), 7.56 (s)	186.3, 155.0, 139.0

[a] Ausbeute [%]. [b] Kp/p [C/Torr]; Fp [$^{\circ}\text{C}$]. [c] IR-Spektrum als Film oder in KBr aufgenommen. $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}]. [d] $^1\text{H-NMR}$ (250 MHz, C_6D_6 $\delta = 7.16$), J [Hz]. [e] $^{13}\text{C-NMR}$ (100 MHz, C_6D_6 $\delta = 128.0$).

In allen Fällen wird nur ein Diastereomer von **3** gebildet, wobei die $\text{C}=\text{C}$ -Einheit nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse des Derivats **5**^[9] *E*-konfiguriert ist.

Versuche zum Reaktionsverhalten von **3** zeigen, daß bei der Reaktion mit Methylmagnesiumiodid oder Semicarbazid die Carbonylgruppe angegriffen wird, wobei **4** bzw. **5** entstehen, während durch Brom die α -Silylgruppe substituiert wird unter Bildung von **6** (Tabelle 1).



Arbeitsvorschriften

Silyl-Wittig-Umlagerung zu **2a-c**: Zu einer auf -78°C gekühlten *n*BuLi-Lösung (2.3 M Lösung in Hexan, 87 mL, 200 mmol) in Tetrahydrofuran (200 mL) wird **1** (200 mmol; auf Temperaturen unterhalb -50°C gekühlt) getropft. Danach wird noch 30 min bei -78°C gerührt und anschließend vorsichtig mit Trifluoressigsäure (15.3 mL, 200 mmol) neutralisiert. Man verdünnt mit Diethylether (200 mL), wäscht zügig einmal mit gesättigter NH_4Cl -Lösung, einmal mit gesättigter NaCl -Lösung sowie fünfmal mit H_2O zur vollständigen Abtrennung von THF, trocknet mit MgSO_4 , engt die Lösung im Wasserstrahlvakuum ein und reinigt durch Kugelrohr-Destillation am besten in Gegenwart von Hydrochinon. Die Verbindungen **2a-c** werden als leicht gelb gefärbte Flüssigkeit erhalten (Tabelle 1). Zur Herstellung von **2d** muß THF durch Ether ersetzt und vor der Säurezugabe (bei -78°C) ca. 15 h bei Raumtemperatur gerührt werden.

Redoxreaktion zu **3**: Eine Mischung aus **2** (120 mmol) und ZnCl_2 (1.36 g, 10 mmol; für **3a-c**) oder TiCl_4 (1.90 g, 10 mmol; für **3d**) in Dichlormethan (120 mL) wird bei Raumtemperatur gerührt, wobei ausgehend von **2a-c** eine Farbänderung von Gelb nach Tiefbraun zu beobachten ist. Nach Beendigung der Reaktion (IR-Kontrolle, etwa 10 h, siehe Tabelle 1) wird wie oben aufgearbeitet und destilliert. Man erhält leicht gelb gefärbte Flüssigkeiten, die nach Drehband-Destillation analysenrein anfallen.

Eingegangen am 27. Juni 1991 [Z 4750]

- [1] G. Stork, B. Ganem, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 6152; G. Stork, J. Singh, *ibid.* **96** (1974) 6181; R. K. Boeckman, Jr., *ibid.* **95** (1973) 6867; *ibid.* **96** (1974) 6179; *Tetrahedron* **39** (1983) 925.
- [2] L. Brandsma, H. D. Verkruysse, *Synthesis of Acetylenes, Allenes and Cumulenes*, Elsevier, Amsterdam 1981, S. 58; H. Wetter, K. Oertle, *Tetrahedron Lett.* **26** (1985) 5515.
- [3] a) T. Nakai, K. Mikami, *Chem. Rev.* **86** (1986) 885; M. Schlosser, S. Strunk, *Tetrahedron* **45** (1989) 2649; b) R. J. Linderman, A. Ghannam, *J. Am. Chem. Soc.* **112** (1990) 2392.
- [4] H. J. Reich, M. J. Kelly, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1119; K. J. H. Kruit-hof, G. W. Klumpp, *Tetrahedron Lett.* **23** (1982) 3101.
- [5] J. S. Panek, M. A. Sparks, *Tetrahedron Lett.* **28** (1987) 4649; R. L. Danheiser, D. M. Fink, K. Okano, Y.-M. Tsai, S. W. Szczepanski, *J. Org. Chem.* **50** (1985) 5393; W. C. Still, T. L. Macdonald, *J. Am. Chem. Soc.* **96** (1974) 5561.
- [6] a) I. Kuwajima, M. Kato, *Tetrahedron Lett.* **21** (1980) 623; M. Kato, A. Mori, H. Oshino, J. Enda, K. Kobayashi, I. Kuwajima, *J. Am. Chem. Soc.* **106** (1984) 1773; M. E. Jung, B. Gaede, *Tetrahedron* **35** (1979) 621; b) R. J. Linderman, Y. Suhr, *J. Org. Chem.* **53** (1988) 1569.
- [7] Ähnliche Verbindungen wurden durch Hydrosilylierung der entsprechenden Alkinole als *E/Z*-Gemisch erhalten: V. B. Pukhnarevich, I. I. Tsykhan-skaya, M. G. Voronkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1984**, 427; *Chem. Abstr.* **100** (1984) 209970.
- [8] D. Ma, X. Lu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1989**, 890; *Tetrahedron Lett.* **30** (1989) 2109; A. Arcadi, S. Cacchi, F. Marinelli, D. Misiti, *ibid.* **29** (1988) 1457; vgl. auch E. J. Corey, S. Terashima, *ibid.* **1972**, 1815.
- [9] Kristallstrukturanalyse: Enraf-Nonius-CAD4-SDP-Diffraktometer, monochromatisierte $\text{CuK}\alpha$ -Strahlung, Meßbereich $2 \leq \theta \leq 65^{\circ}$; Raumgruppe *Pna*2₁ (Nr. 33), $a = 2068.6(2)$, $b = 1200.3(2)$, $c = 2053.1(1)$ pm; $\rho_{\text{ber}} = 1.01$ g cm $^{-3}$; $Z = 12$; 2682 Reflexe. Lösungsmethode: MULTAN, Differenz-Fourier-Synthese; $R = 0.071$, $R_w = 0.069$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55789, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.