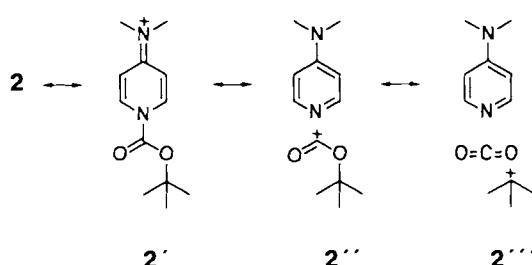


fragment O1=C11—O2—*t*Bu weist die für solche Ester übliche Konformation auf<sup>[6]</sup>. Die Bindungslängen im Pyridinring von **2** weichen systematisch von denen in 4-Dimethylaminopyridin<sup>[7]</sup> ab: Die Bindungen N1-C2, N1-C6, C3-C4 und C4-C5 sind in **2** 0.031(5), 0.015(5), 0.009(5) bzw. 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  $\pi$ -System gemäß der Grenzstruktur **2'** hin<sup>[8]</sup>.



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<sup>[9]</sup>, 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  $\sigma$ -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<sup>[10]</sup>.

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<sup>[11–13]</sup>: 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<sup>[14, 15]</sup> und die Korrelation zwischen chemischer Reaktivität und Kristallpackung<sup>[13]</sup> 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  $\theta > 3 \sigma$ . 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, 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. 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  $\sigma$ -Konjugation kann als ein weiterer stereoelektronischer Effekt bei Estern des speziellen Typs X-COOR (X = Abgangsgruppe) bezeichnet werden.

## Tandem-Silylwanderungen zu $\alpha,\beta$ -bissilylierten Enalen und Enonen\*\*

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

Professor Michael Hanack zum 60. Geburtstag gewidmet

Ein  $\alpha$ -Silylrest macht  $\alpha,\beta$ -ungesättigte Carbonylverbindungen zu vielseitig abwandelbaren Michael-Acceptoren und verhindert gleichzeitig die sonst leicht eintretende Polymerisation<sup>[1]</sup>. Wir berichten hier über die ergiebige Synthese  $\alpha,\beta$ -bissilylierter Verbindungen durch zwei aufeinanderfolgende, mechanistisch bemerkenswerte Silylwanderungen.

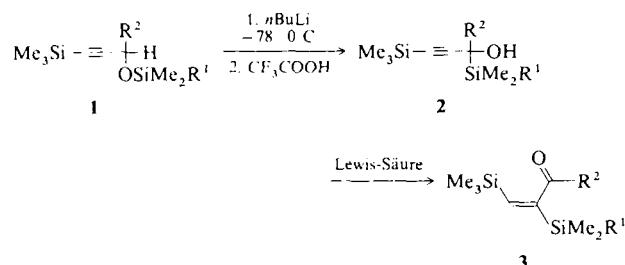
Deprotonierung der problemlos zugänglichen<sup>[2]</sup> 2-Alkinyl(silyl)ether **1** mit *n*BuLi liefert Carbanionen, die durch 1,2-O-C-Silylwanderung (Silyl-Wittig- oder Retro-Brook-Umlagerung<sup>[3]</sup>) sowie für  $R^2 = H$  auch durch 1,3-Wasserstoffverschiebung zu einem komplexen Gleichgewichtssystem

[\*] 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.

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



**a:**  $R^1 = Me$ ,  $R^2 = H$ ; **b:**  $R^1 = tBu$ ,  $R^2 = H$ ; **c:**  $R^1 = CMc_2iPr$ ,  $R^2 = H$ ;  
**d:**  $R^1 = R^2 = Me$ .

Die bis-*C*-silylierten  $\beta$ -Alkinole **2** sind trotz der Anzahl funktioneller Gruppen bei 0°C lagerfähig und auch als Lösung in Benzol stabil. Bei  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Lösungsmittel wird dagegen eine, wahrscheinlich durch Säurespuren induzierte, interne Redoxreaktion zu den  $\alpha,\beta$ -ungesättigten Carbonylderivaten **3**<sup>[7]</sup> beobachtet, die bei den silylfreien Analoga in der Regel durch Metallkomplexe katalysiert werden muß<sup>[8]</sup>. Bei **2** wird die Reaktion durch Lewis-Säuren (etwa 10 Mol-%) beschleunigt und ist somit präparativ interessant. Die Umwandlung von **2a–e** in **3a–c** verläuft unter  $\text{TiCl}_4$ - und  $\text{FeCl}_3$ -Katalyse innerhalb von Minuten, während  $\text{ZnCl}_2$  bei längerer Reaktionszeit ( $\approx 10$  h) die besten Ausbeuten liefert.  $\text{MgCl}_2$  dagegen ist wenig wirksam;  $\text{CeCl}_3$  und auch *p*-Toluolsulfonsäure führen zu Desilylierungsprodukten. **2d** wird in **3d** bei  $\text{TiCl}_4$ - oder  $\text{BF}_3$ -Etherat-Katalyse umgewandelt.

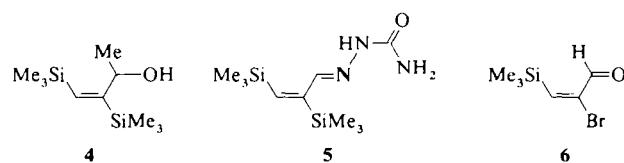
Tabelle 1. Ausbeuten, physikalische Daten sowie ausgewählte spektroskopische Daten der erhaltenen Produkte.

Produkt	Ausb.	Kp/p (Fp)	IR ν [cm <sup>-1</sup> ]	<sup>1</sup> H-NMR δ(CH≡C—CH <sub>2</sub> )	<sup>13</sup> C-NMR δ(C≡C—C) [ppm]
	[a]	[t]		[d]	[e]
<b>2a</b> [6 b]	78	80 - 83/10	3393, 2157	3.95 (s)	108.1, 91.7, 56.9
<b>2b</b>	84	100 - 104/10	3417, 2157	4.12 (s)	108.6, 92.2, 55.4
<b>2c</b>	88	140 - 142/10	3436, 2157	4.15 (s)	108.9, 92.1, 56.2
<b>2d</b>	54	195 (11 13)	3435, 2152		111.6, 90.0, 61.3
<b>3a</b>	41	76 - 78, 10 (28 30)	1677	10.18 (s), 7.37 (s)	195.8, 165.7, 163.4
<b>3b</b>	58	105/10	1680	10.17 (s), 7.36 (s)	195.8, 167.8, 161.3
<b>3c</b>	75	115/10	1681	10.22 (s), 7.43 (s)	196.0, 167.4, 163.1
<b>3d</b>	74	95/20	1686	6.31 (s)	206.9, 168.7, 146.3
<b>4</b>	74	102/10	3426, 1249, 839	6.15 (d, <sup>4</sup> J = 1), 4.76 (dq, <sup>3</sup> J = 6.5, <sup>4</sup> J = 1)	169.8, 140.5, 73.3
<b>5</b>	92	(:91)	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
<b>6</b>	68	95/10	1713	9.08 (s), 7.56 (s)	186.3, 155.0, 139.0

[a] Ausbeute [%]. [b] Kp/p [ C/Torr]; Fp [ C]. [c] IR-Spektrum als Film oder in KBr aufgenommen,  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>]. [d] <sup>1</sup>H-NMR (250 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>  $\delta$  = 7.16), J [Hz]. [e] <sup>13</sup>C-NMR (100 MHz, C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>  $\delta$  = 128.0).

In allen Fällen wird nur ein Diastereomer von **3** gebildet, wobei die C=C-Einheit nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse des Derivats **5<sup>19</sup>** *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  $\alpha$ -Silylgruppe substituiert wird unter Bildung von 6 (Tabelle 1).



## *Arbeitsvorschriften*

Silyl-Wittig-Umlagerung zu **2a–c**: Zu einer auf  $-78^{\circ}\text{C}$  gekühlten  $n\text{BuLi-Lösung}$  (2.3 M Lösung in Hexan, 87 mL, 200 mmol) in Tetrahydrofuran (200 mL) wird **1** (200 mmol; auf Temperaturen unterhalb  $-50^{\circ}\text{C}$  gekühlt) getropft. Danach wird noch 30 min bei  $-78^{\circ}\text{C}$  gerüttelt und anschließend vorsichtig mit Trifluoressigsäure (15.3 mL, 200 mmol) neutralisiert. Man verdünnt mit Diethylether (200 mL), wäscht zügig einmal mit gesättigtem  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , einmal mit gesättigter  $\text{NaCl-Lösung}$  sowie fünfmal mit  $\text{H}_2\text{O}$  zur vollständigen Abtrennung von THF, trocknet mit  $\text{MgSO}_4$ , 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  $-78^{\circ}\text{C}$ ) ca. 15 h bei Raumtemperatur gerüttelt werden.

**Redoxreaktion zu 3:** Eine Mischung aus **2** (120 mmol) und  $\text{ZnCl}_2$  (1.36 g, 10 mmol; für **3a–c**) oder  $\text{TiCl}_4$  (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. Verkruyssse: *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. Kruithof, 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. Tsykhanskaya, M. G. Voronkov, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* 1984, 427; *Chem. Abstr.* 100 (1984) 20970.

[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 Cu<sub>Kα</sub>-Strahlung, Meßbereich  $2 \leq \theta \leq 65^\circ$ ; Raumgruppe *Pna*<sub>2</sub>1, (Nr. 33),  $a = 2068.6(2)$ ,  $b = 1200.3(2)$ ,  $c = 2053.1(1)$  pm;  $\rho_{ber} = 1.01$  g cm<sup>-3</sup>;  $Z = 12$ ; 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.