

Verb. [a]	Fp (°C)	NMR [b]	IR (CCl ₄)	UV (λ _{max})
(3)	165–167 (Zers.)	8.41 (s), 8.83 (s) 1:1	1676 [c] 1610 [d]	—
(4)	169–172 (Zers.)	—	1608 [d]	239 nm (ε = 5200)
(5)	165–166 (Zers.)	8.42 (s), 8.68 (s) 1:1	1610 [d]	—
(6)	56–57	8.22 (s)	1680 [c] 1600 [d]	240 nm (ε = 2700)
(7)	225–226	7.55 (s)	—	—

[a] Alle Substanzen geben befriedigende Elementaranalysen. [b] In CCl₄, TMS als innerer Standard, τ-Skala. [c] 1,2-Dimethyl-cyclobuten-Valenzschwingung. [d] 1,2-Dichlor-cyclobuten-Valenzschwingung.

1,2,3,4-Tetrachlor-5,6-dimethyl-Dewar-Benzol (6)

Zu einer stark gerührten unter Rückfluß siedenden Lösung von 9.6 g (2a) und 21.2 g (2b) in 50 ml wasserfreiem Äther gibt man 528 g 0.67-proz. Lithiumamalgam und tropft innerhalb von 3 Std. eine Lösung von 33.4 g (1) in 200 ml wasserfreiem Äther zu. Nach 2 weiteren Std. wird filtriert und der zurückbleibende Hg-Schlamm viermal mit je 100 ml heißem Chloroform gewaschen. Filtrat und Extrakte werden von den Lösungsmitteln befreit; der Rückstand wird in 200 ml Cyclohexan gelöst und durch 400 g Aluminiumoxid filtriert. Nachwaschen des Adsorbens mit 1.5 l Pentan, Abziehen der Lösungsmittel und Waschen mit kaltem Methanol ergibt ein farbloses Kristallgemisch aus 8–9 g (3) und 2–3 g (4). Eine Trennung läßt sich durch präparative Dünnschichtchromatographie an Kieselgel erreichen.

10.0 g des Gemisches von (3) und (4) in 200 ml Pentan werden bei Raumtemperatur mit überschüssigem Ozon behandelt, wobei ein farbloses Kristallisat entsteht. Man gibt Kristallisat und Mutterlauge auf eine mit 400 g Kieselgel gefüllte Säule und wäscht mit 1 l Pentan [aus dem Pentan-Eluat kann man 2–3 g (4) isolieren]. Das Ozonid (5) wird mit Äther/Pentan (1:5) von der Säule eluiert und fällt beim Abziehen des Lösungsmittels in Blättchen an, Ausbeute 8–9 g.

917 mg (5) in 7 ml CCl₄ werden in einer Glasampulle unter Stickstoff bei –20 °C 15–20 Std. belichtet. Der Ampulleninhalt wird an 30 g Kieselgel chromatographiert und mit 500 ml Pentan eluiert. Nach dem Verdampfen hinterbleiben 578 mg Kristalle, aus denen durch Sublimation bei 30 Torr (Bad 75 °C) 534 mg (82%) (6) gewonnen werden, während 44 mg (7%) (7) zurückbleiben.

Eingegangen am 30. Juni 1969 [Z 59]

[*] Prof. Dr. R. Criegee und Dipl.-Chem. R. Huber
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[1] W. C. Solomon, L. A. Dee u. D. W. Schultz, J. org. Chemistry 31, 1551 (1966).

[2] Die Ausbeute ist am besten bei Verwendung eines Gemisches von Dichlor- und Dibrom-Verbindung.

[3] Von K. V. Scherer u. T. J. Meyers [J. Amer. chem. Soc. 90, 6253 (1968)] auf andern Wege erhalten.

[4] (5) kann auch direkt aus dem Gemisch von (3) und (4) erhalten werden, da (4) unter den Reaktionsbedingungen nicht mit Ozon reagiert.

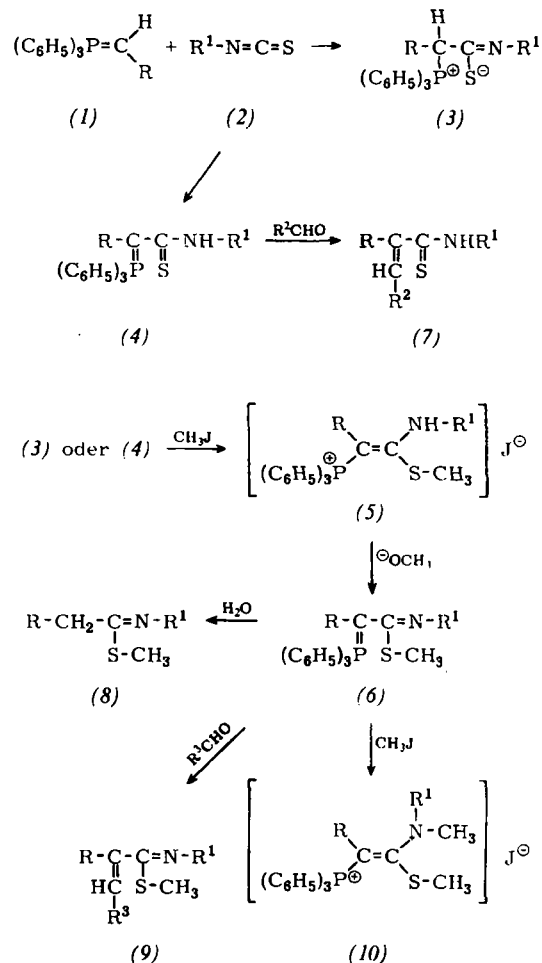
[5] P. R. Story, W. H. Morrison, T. K. Hall, J. C. Farine u. C. E. Bishop, Tetrahedron Letters 1968, 3291; R. P. Story, T. K. Hall, W. H. Morrison u. J. C. Farine, ibid. 1968, 5397.

Umsetzung von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Isothiocyanaten und Folgereaktionen

Von H. J. Bestmann und S. Pfohl[*]

Alkyliden-triphenylphosphorane (1) bilden mit Isothiocyanaten (2) entweder Betaine (3) (wenn R einen +I-Effekt ausübt) oder Ylide (4) (für Gruppen R mit –I-Effekt und R = H), deren Folgereaktionen neue präparative Möglichkeiten eröffnen.

Die Wittig-Reaktion von (4) mit Aldehyden liefert N-substituierte Thiocarbonsäureamide (7) α,β-ungesättigter Säuren. Sowohl (3) als auch (4) werden von Methyljodid S-methyliert. Man kann Phosphoniumsalze (5) isolieren, die sich mit Natriummethanolat in die Ylide (6) überführen lassen. Ausgehend von (6) erhält man durch Hydrolyse Thioimidsäurederivate (8), durch Wittig-Reaktion derartige Derivate (9) α,β-ungesättigter Säuren und durch Umsetzung mit Methyljodid die substituierten Vinylphosphoniumsalze (10).



Thiozimtsäureanilid

Zu einer salzfreien benzolischen Lösung von 50 mmol Methylen-triphenylphosphoran (1), R = H⁽¹⁾, tropft man langsam 6.75 g (50 mmol) Phenylisothiocyanat (2), R¹ = C₆H₅, gelöst in 50 ml wasserfreiem Benzol. Nach 12 Std. Rühren ist das zunächst ausgefallene Öl kristallin geworden. Man saugt ab und fällt aus Chloroform-Essigester um. Fp = 203 °C, Ausbeute 17.0 g (85%) (4), R = H, R¹ = C₆H₅. — Zu einer Suspension von 8.2 g (20 mmol) dieses Ylids in 150 ml Benzol gibt man 2.1 g (20 mmol) Benzaldehyd und rührt 48 Std. bei Zimmertemperatur, wobei Lösung eintritt. Anschließend wird das Benzol abdestilliert und der Rückstand aus Isoopropanol umkristallisiert. Fp des Thiozimtsäureanilids (7), R = H, R¹ = R² = C₆H₅, Fp = 136 °C (128–129 °C⁽²⁾), Ausbeute 3.5 g (73%).

R	R ¹	(3) oder (4), Fp in °C (Ausb. in %)	R ²	(5), Fp in °C (Ausb. in %)	(6), Fp in °C (Ausb. in %)	(7) Fp in °C (Ausb. in %)	(8), Kp in °C/Torr (Ausb. in %)	R ³	(9), Kp in °C/Torr (Ausb. in %)	(10), Fp in °C (Ausb. in %)
H	C ₆ H ₅	(4), 203 (85)	C ₆ H ₅	215 (98)	162 (71)	136 (73)		C ₆ H ₅	Fp = 89 °C (70)	
H	CH ₃	(4), 203 (80)	C ₆ H ₅ —CH=CH cyclo-C ₆ H ₁₁	167 (99)		155 (46) 104 (33) 117 (43) 66 (45)		C ₆ H ₅	107/0.01 (51)	185 (45)
CH ₃	C ₆ H ₅	(3), 137 (78)	C ₆ H ₅ cyclo-C ₆ H ₁₁	185 (95)	148 (35)		137/20 (40)	C ₆ H ₅	160/0.2 (53)	
C ₆ H ₅	CH ₃	(4), 153 (75)		215 (99)	138 (60)		75/0.1 (30)			252 (75)
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	(4), 140 (80)			181 (90)		Fp = 60 °C (40)			
CO ₂ CH ₃	C ₆ H ₅	(4), 175 (85)		168 (98)	185 (85)					175 (70)

Eingegangen am 10. März 1969,
ergänzt am 27. Juni 1969 [Z 61a]

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und Dipl.-Chem. S. Pfohl
Institut für Organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

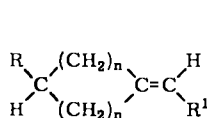
[1] H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 609, 651, 850 (1965);
Angew. Chem. internat. Edit. 4, 583, 645, 830 (1965).

[2] N. Pravdic u. V. Hahn, Croatica chim. Act. 34, 85 (1962).

Partielle asymmetrische Synthese von substituierten Benzylidencycloalkanen^[1]

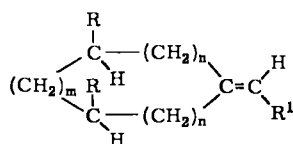
Von H. J. Bestmann und J. Lienert^[*]

Cycloalkane mit exocyclischer Doppelbindung und gerader Anzahl von C-Atomen im Ring, die einen Substituenten in der am weitesten möglichen Entfernung vom Ausgangspunkt der Doppelbindung im Ring tragen, sind chirale Moleküle [Typ (1)]. Das Gleiche gilt für alle *cis*-disubstituierten Cycloalkane mit exocyclischer Doppelbindung, die zwei gleiche Substituenten tragen, die gleich weit vom Ausgangspunkt der Doppelbindung entfernt sind [Typ (2)]. In beiden Fällen ist Voraussetzung, daß R und R¹ ≠ H ist, jedoch kann R = R¹ sein.



(1)

n = 0, 1, 2, 3, ...
n = 0 = Allen



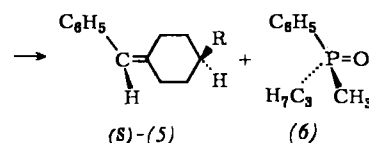
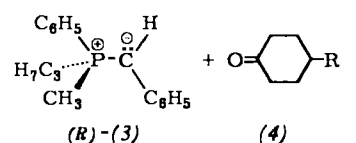
(2)

n = 0, 1, 2, 3, ...
m = 0, 1, 2, 3, ...

Wir haben optisch aktive Moleküle vom Typ (1) und (2) durch partielle asymmetrische Synthese erhalten und zwar durch Wittig-Reaktion der entsprechenden Ketone mit optisch aktiven Alkyliden-phosphoranen. Als optisch aktives Ylid wählten wir Benzyliden-methyl-phenyl-n-propyl-phosphoran (3), da die absolute Konfiguration des Phosphoniumbromides aus dem man (3) durch HBr-Abspaltung mit Natriumamid erhält, bekannt ist^[2].

Die Reaktion von (3) mit 4-substituierten Cyclohexanonen (4) führt zu optisch aktiven 4-substituierten Benzylidencyclohexanen (5), die dem Typ (1) angehören. Für (5a) wurde schon früher die absolute Konfiguration bestimmt^[3]. Es zeigte sich, daß aus dem (R)-Ylid (3) [Konfiguration wie in (3) abgebildet], das man ausgehend vom (S)-(+)-Benzyliden-methyl-phenyl-propyl-phosphoniumbromid gewinnt^[4], und

4-Methylcyclohexanon (4a) mit einer optischen Ausbeute von 43% das (S)-(+)-Benzyliden-4-methyl-cyclohexan (5a) entsteht.



(a), R = CH₃ (c), R = C(CH₃)₃ (e), R = OC₂H₅
(b), R = C₂H₅ (d), R = OCH₃

Ylid	Produkt	[α] _D von (5) (°)
(R)–(3)	(S)–(5a)	+25.8
(S)–(3)	(R)–(5a)	–25.4
(R)–(3)	(S)–(5b)	+20.1
(S)–(3)	(R)–(5b)	–19.9
(R)–(3)	(S)–(5c)	+21.8
(S)–(3)	(R)–(5c)	–21.1
(R)–(3)	(S)–(5d)	+ 4.5
(R)–(3)	(S)–(5e)	+ 5.9

Alle Verbindungen (5), die man aus (R)–(3) erhält, zeigen in der ORD-Kurve einen negativen Cotton-Effekt. Der Verlauf der CD-Kurve ist ebenfalls gleich. Daraus schließen wir, daß allen diesen Verbindungen die (S)-Konfiguration zukommt, während aus (S)–(3) mit den Cyclohexanonen (4) das (R)-Enantiomere von (5) bevorzugt gebildet wird.

Bei allen Umsetzungen wurden die Ylide (3) aus den optisch reinen Phosphoniumsalzen gewonnen. Da die Verbindungen (5b)–(5e) in optisch aktiver Form bisher unbekannt sind und die Trennung in reine Enantiomere bisher nicht gelang, kann die optische Ausbeute nicht angegeben werden.

In allen Fällen entsteht neben (5) ausgehend vom (S)–(+)-Phosphoniumsalz das (R)–(+)-Methyl-phenyl-propyl-phosphinoxid (6), dessen absolute Konfiguration bekannt ist^[5,6]. Die gefundene spezifische Drehung für (6) mit [α]_D = +18.4 bis +18.8° zeigt an, daß die Wittig-Reaktion in bekannter Weise unter vollständiger Retention am Phosphoratom abgelaufen ist^[6,7].

Aus Tropinon (7) und Pseudopelletierin (8) erhält man durch Umsetzung mit (R)–(3) die optisch aktiven Verbindungen (9) bzw. (10), die dem Typ (2) angehören.

Über die optische Ausbeute von (9) und (10) sowie deren absolute Konfiguration kann bisher nichts ausgesagt werden.