

R ¹	R ²	Ausb. [%]	(4) Kp[°C/Torr] Fp[°C]	(5) Kp[°C/Torr] Fp[°C]
a	H C ₆ H ₅	74	142–143/0.05	76 49
b	—(CH ₂) ₅ —	44	119/0.01	39 107/0.01
c	C ₆ H ₅ C ₆ H ₅	88	85–86	85 110–112
d	H C ₆ H ₅ —CH=CH	—	—	40 62–63

N,N-Bis(methoxymethyl)formamid (1a)

Zur Suspension von 24 g (1 mol) Natriumhydrid in 400 ml Tetrahydrofuran tropfte man unter Rühren die Lösung von 22.5 g (0.5 mol) frisch destilliertem Formamid in 50 ml Tetrahydrofuran so zu, daß die Temperatur nicht über 30°C stieg. Nach 10 min Rühren bei Raumtemperatur wurden bei dieser Temperatur in 30 min 80.5 g (1 mol) Chlormethyl-methylether eingetropft. Man rührte 12 h, filtrierte (unter Stickstoff) und destillierte im Rotationsverdampfer bei 14 Torr (Badtemperatur 50°C) das Solvens ab. Man erhielt 43.3 g (65%) (1a), Kp = 58–59°C/0.1 Torr (20-cm-Vigreux-Kolonnen). Mitunter ist (1a) durch wenig Formaldehyd verunreinigt. ¹H-NMR (CCl₄): τ = 1.72 (s, CHO), 5.33 (d, N—CH₂—O, Koaleszenztemperatur 130°C), 6.78 (s, CH₃). — (1b) wurde mit 59 g (1 mol) N-Methylformamid dargestellt; Ausbeute 80.5 g (78%), Kp = 73–75°C/15 Torr.

N,N-Bis(methoxymethyl)-1-hydroxycyclohexancarboxamid (4b)

Zur Lösung von 5.3 g (40 mmol) (1a) und 3.93 g (40 mmol) Cyclohexanon in 100 ml Tetrahydrofuran tropfte man bei –75°C in 20 min unter Rühren die (auf –60°C gekühlte) Lösung von 40 mmol Lithium-diisopropylamid (aus 25 ml 1.6 N Butyllithium-Lösung und 4.04 g Diisopropylamin in 40 ml Tetrahydrofuran bei 0°C dargestellt). Nach 3 h bei –75°C ließ man auf Raumtemperatur kommen, goß in 200 ml gesättigte Ammoniumchlorid-Lösung, trennte die organische Phase ab und trocknete über Natriumsulfat. Man destillierte im Rotationsverdampfer bei 14 Torr (Badtemperatur 60°C) das Solvens ab. Zur Reinigung wurde das rohe (4b) an ca. 500 g Kieselgel (Merck; 0.2–0.5 mm) mit Ether als Eluens chromatographiert. Man erhielt 4.1 g (44%) (4b). ¹H-NMR (CDCl₃): τ = 5.05 (s, N—CH₂—O), 6.37 (s, OH, mit D₂O austauschbar), 6.7 (s, O—CH₃), 8.0–8.8 (m, —CH₂—).

N-Methyl-mandelsäureamid (7a) aus (5a)

Zur Lösung von 3 g (5a) in 50 ml Ethanol tropfte man 1 g konz. Salzsäure, rührte 12 h bei Raumtemperatur, engte im Rotationsverdampfer (Badtemperatur 60°C) ein, nahm in Ether auf, wusch mit Natriumhydrogencarbonat-Lösung und arbeitete die Etherphase wie üblich auf. Man erhielt 2.18 g (92%) (7a), Fp = 97–98°C.

Eingegangen am 28. November 1975 [Z 349]
 Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 57675-06-6 / (1b): 5129-79-3 / (2a): 57675-07-7 /
 (2b): 57675-08-8 / (3), R¹ = H, R² = C₆H₅: 100-52-7 /
 (3), R¹R² = —(CH₂)₅—: 108-94-1 / (3), R¹ = R² = C₆H₅: 119-61-9 /
 (3), R¹ = H, R² = C₆H₅—CH=CH: 104-55-2 / (7a): 2019-72-9.

[1] Die Methoxymethyl-Schutzgruppe ist alkalistabil und säurelabil.

[2] Zur Methodik vgl. B. Banhidai u. U. Schöllkopf, Angew. Chem. 85, 861 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 836 (1973); R. R. Fraser u. P. R. Hubert, Can. J. Chem. 52, 185 (1974).

Oxidation von Alkyliden-triphenylphosphoranen mit Phosphit-Ozon-Addukten

Von Hans Jürgen Bestmann, Lothar Kisielowski und Werner Distler^(*)

Alkyliden-triphenylphosphorane (1) und (8) werden von Phosphit-Ozon-Addukten^[1], z. B. (2a) und (2b), oxidiert. Ausgehend von Yliden der allgemeinen Struktur (1) lassen sich Olefine (7), Phosphate (3) und Triphenylphosphanoxid (4) isolieren, während der Typ (8), R¹, R² ≠ H Ketone (9) ergibt. Die Reaktion von (1) mit (2) verläuft vermutlich über Aldehyde (5) (Tabelle 1).

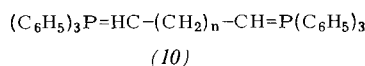
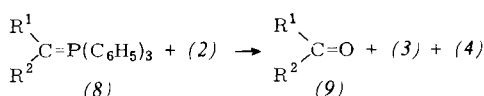
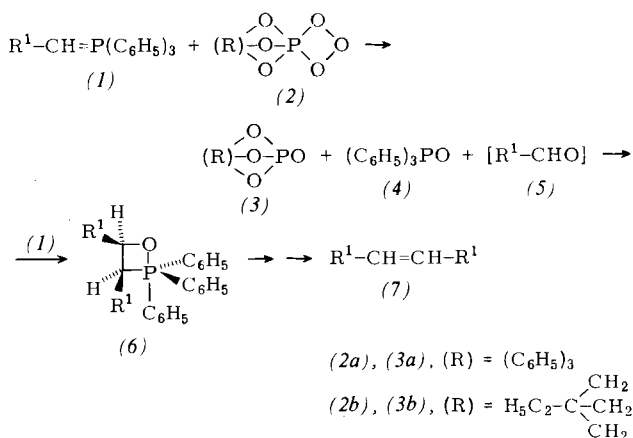


Tabelle 1. Olefine (7) und Ketone (9) aus den Yliden (1) bzw. (8) und dem Triphenylphosphit-Ozon-Addukt (2a).

R ¹	R ²	(7) oder (9)	Ausb. [%]
n-C ₁₁ H ₂₃		12-Tetracosen	61
C ₆ H ₅		Stilben	89
p-CH ₃ O—C ₆ H ₄		4,4'-Dimethoxystilben	48
p-NO ₂ —C ₆ H ₄		4,4'-Dinitrostilben	72
C ₁₉ H ₂₇ [a]		β-Carotin	75
CH ₃ —CO		1,2-Diacetylen	87
C ₆ H ₅ —CO		1,2-Dibenzoylen	62
CH ₃ O—CO		Fumarsäuredimethylester	83
C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	Benzophenon	73
C ₆ H ₅	CH ₃	Acetophenon	77
C ₆ H ₅ CO	CH ₃	Methyl-phenyldiketon	81
C ₆ H ₅ CO	C ₆ H ₅	Benzil	46

[a] R¹—CH₃ = Axerophthen.

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann, Dipl.-Chem. L. Kisielowski und Dr. W. Distler
 Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
 Henkestraße 42, 8520 Erlangen

Bifunktionelle Ylide (10), $n > 4$, setzen sich mit (2) zu makrocyclischen Polyolefinen um; so liefert das aus 1,10-Dibromdecan erhältliche Bis(alkylen-triphenylphosphoran) (10), $n=8$ ein Gemisch 20-, 30-, 40-, 50- und 60-gliedriger Ringe mit zwei bis sechs Doppelbindungen^[2].

Die präparativen Vorteile der neuen Oxidationsmethode gegenüber der Autoxidation^[3] liegen a) in der genauen Dosierbarkeit des Oxidationsmittels, b) in den wesentlich milderen Reaktionsbedingungen (Reaktionstemperatur -75°C), c) in der Möglichkeit, auch stabile Ylide, die von Sauerstoff nicht angegriffen werden, in 1,4-Diacylethylene oder 1,2-Diketone überführen zu können und d) in den höheren Ausbeuten; so entsteht aus dem von Axerophthen abgeleiteten Ylid mit (2a) in 75% Ausbeute β -Carotin^[4].

Im Gegensatz zu anderen Oxidationen mit (2)^[1b,c] wird der Sauerstoff von (2) auf (1) oder (8) nicht als Singulett-sauerstoff ($^1\text{O}_2$) übertragen^[5]. Der Zerfall von (2a) in Triphenylphosphat (3a) und $^1\text{O}_2$ beginnt, wie man ^{31}P -kernresonanzspektroskopisch verfolgen kann, mit merklicher Geschwindigkeit erst ab -30°C ^[1c], der des Adduktes (2b) aus Ozon und 4-Ethyl-2,6,7-trioxa-1-phosphabicyclo[2.2.2]octan bei 0°C ^[1c] [^{31}P -NMR (Toluol): (2a): $\delta = +63.0$, (2b): $+42.5$, (3a): $+18.1$, (3b): $+9.5$, (4): $\delta = 24.1$ ppm]^[6].

Vereinigt man bei -75°C eine salzfreie Lösung von Butylen-triphenylphosphoran (1), $\text{R}^1 = \text{C}_3\text{H}_7$ mit (2a) oder (2b), so findet man im ^{31}P -Kernresonanzspektrum bei dieser Temperatur kein Signal für (2a) bzw. (2b). Stattdessen erscheinen die Signale des Phosphates (3a) bzw. (3b) und des Triphenylphosphanoxids (4) neben denen einer neuen Verbindung mit pentavalentem Phosphor bei $\delta = +59.5$ ppm^[6], die wir für das primär bei der Wittig-Reaktion zwischen (1) und (5) (jeweils $\text{R}^1 = \text{C}_3\text{H}_7$) entstehende Cycloaddukt halten^[7] und der wir die Struktur des Oxaphosphetans (6) zuordnen. In Übereinstimmung mit diesem Postulat tritt ein Signal an der gleichen Stelle auf, wenn man bei -75°C (1), $\text{R}^1 = \text{C}_3\text{H}_7$ und Butyraldehyd (5), $\text{R}^1 = \text{C}_3\text{H}_7$ zur Reaktion bringt. In beiden Fällen nimmt die Intensität dieses Signals bei langsamer Temperatursteigerung ab, bis es bei 0°C ganz verschwunden ist. Gleichzeitig wächst das Signal von (4).

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Zu einer vorzugsweise lithiumsalfreien Lösung der Ylide (1) oder (8) in Toluol^[8] (stark basische Ylide mit $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3 = \text{Alkyl- oder Aryl-}$ oder Dichlormethan „stabile“ Ylide mit R^1, R^2 oder $\text{R}^3 = \text{COR}^4$) tropft man unter Rühren bei -70 bis -80°C eine auf die gleiche Temperatur gekühlte Lösung von (2a)^[1a] in Toluol bzw. Dichlormethan. Anschließend läßt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur kommen, saugt eventuell ausgefallenes Natriumhalogenid ab und destilliert das Lösungsmittel ab. Die weitere Aufarbeitung richtet sich nach den Eigenschaften der Olefine (7) oder Ketone (9).

Eingegangen am 3. Februar 1976 [Z 404]

CAS-Registry-Nummern:

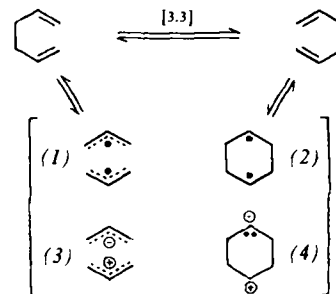
(1), $\text{R}^1 = n\text{-C}_1, \text{H}_{23}$: 54208-04-7 / (1), $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5$: 16721-45-2 / (1), $\text{R}^1 = p\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4$: 21960-26-9 / (1), $\text{R}^1 = p\text{-NO}_2\text{-C}_6\text{H}_4$: 6933-17-1 / (1), $\text{R}^1 = \text{C}_9\text{H}_{21}$: 51283-60-4 / (1), $\text{R}^1 = \text{CH}_3\text{-CO}$: 1439-36-7 / (1), $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}$: 859-65-4 / (1), $\text{R}^1 = \text{CH}_3\text{O-CO}$: 2605-67-6 / (2a): 29833-83-8 / (2b): 58594-17-5 / (3a): 115-86-6 / (3b): 1005-93-2 / (4): 13360-92-4 / (8), $\text{R}^1 = \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$: 4214-38-4 / (8), $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5, \text{R}^2 = \text{CH}_3$: 58594-19-7 / (8), $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}, \text{R}^2 = \text{CH}_3$: 1450-07-3 / (8), $\text{R}^1 = \text{C}_6\text{H}_5\text{-CO}, \text{R}^2 = \text{C}_6\text{H}_5$: 30416-76-3 / 12-Tetracosen: 58594-18-6 / Stilben: 588-59-0 / 4,4'-Dimethoxystilben: 4705-34-4 / 4,4'-Dinitrostilben: 2501-02-2 / β -Carotin: 7235-40-7 / 1,2-Diacetylen: 4436-75-3 / 1,2-Dibenzoylthylen: 4070-75-1 / Fumarsäuredimethylester: 624-49-7 / Benzophenon: 119-61-9 / Acetophenon: 98-86-2 / Methyl-phenyldiketon: 579-07-7 / Benzil: 134-81-6.

- [1] a) Q. E. Thompson, J. Am. Chem. Soc. 83, 845 (1961); b) R. W. Murray u. M. C. Kaplan, *ibid.* 91, 5358 (1969); c) M. E. Brennan, Chem. Commun. 1970, 956; d) A. P. Schaap, A. L. Thayer, G. R. Faler, K. Goda u. T. Kimura, J. Am. Chem. Soc. 96, 4025 (1974).
- [2] Vgl. dazu H. J. Bestmann u. H. Pfüller, Angew. Chem. 84, 528 (1972); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 11, 508 (1972).
- [3] H. J. Bestmann u. O. Kratzer, Chem. Ber. 96, 1899 (1963).
- [4] Vgl. dazu H. J. Bestmann u. O. Kratzer, Angew. Chem. 73, 757 (1961); H. J. Bestmann, O. Kratzer, R. Armsen u. E. Maekawa, Justus Liebigs Ann. Chem. 1973, 760.
- [5] Vgl. dazu die in die gleiche Richtung deutenden Befunde von P. D. Bartlett u. G. D. Mendenhall, J. Am. Chem. Soc. 92, 210 (1970); A. P. Schaap u. P. D. Bartlett, *ibid.* 92, 6055 (1970).
- [6] 100-MHz-Puls-Fourier-Transform-Spektren, aufgenommen von -90 bis 0°C mit Triphenylphosphanoxid als innerem Standard und umgerechnet auf 85% H_3PO_4 als externen Standard, ohne Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der chemischen Verschiebung (± 0.3 ppm).
- [7] E. Vedejs u. K. A. J. Snoble, J. Am. Chem. Soc. 95, 5778 (1973); H. J. Bestmann u. W. Downey, unveröffentlicht; W. Downey, Diplomarbeit, Universität Erlangen-Nürnberg 1975; M. Schlosser, A. Piskala, C. Tarchini u. H. B. Tuong, Chimia 29, 341 (1975).
- [8] Darstellungsmethoden vgl. H. J. Bestmann, Angew. Chem. 77, 651 (1965); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 4, 583 (1965); H. J. Bestmann, W. Stransky u. O. Vostrowsky, Chem. Ber., im Druck.

Cope-Umlagerungen mit dipolaren Zwischenprodukten^[**]

Von Rudolf Gompper und Wolf-Rüdiger Ulrich^[*]

Die Cope-Umlagerung kann entweder als konzentrierte sigmatrope [3,3]-Umlagerung^[1] oder als Zweistufenprozess mit den Zwischenstufen (1)^[2], (2)^[3], (3)^[4] oder (4) beschrieben werden.



Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen über dipolare Zwischenprodukte (5) bei Cycloadditionen^[5] haben wir versucht, Zwischenstufen des Typs (4) bei Cope-Umlagerungen durch Donor- und Acceptor-Reste zu stabilisieren und sie in Form der Derivate (6) durch Reaktionen nachzuweisen (vgl. Schema 1 b), wie sie von den (isolierbaren) Zwischenprodukten (5) bei [2+2]-Cycloadditionen bekannt sind (vgl. Schema 1 a). Polare Cope-Umlagerungen gemäß Schema 1 b würden einen weiteren Zugang zu 1,4-Dipolen eröffnen und im übrigen die Bedeutung von Substituenteneffekten durch das Auftreten von Zwischenprodukten auch bei symmetrieeerlaubten pericyclischen Prozessen dokumentieren. Die α, α' -Anellierung von cyclischen Ketonen^[6] läßt sich mit dem intermediären Auftreten von Zwitterionen des Typs (6) erklären.

Durch Umsetzung von *N*-(1-Cyclohexenyl)pyrrolidin (7) mit β -Brom- α -benzylidenpropionphenon (8) entsteht das Salz (9) (Fp = $186\text{--}187^{\circ}\text{C}$). Behandlung von (9) mit Triethylamin (Verfahren A) ergibt in 80% Ausbeute das bicyclische Imoniumsalz (12) (es enthält 1 mol CH_2Cl_2 ; Fp = $237\text{--}239^{\circ}\text{C}$).

[*] Prof. Dr. R. Gompper und Dipl.-Chem. W.-R. Ulrich
Institut für Organische Chemie der Universität
Karlstraße 23, 8000 München 2

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.