

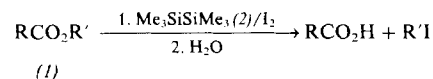
Hexamethyldisilan/Iod: Bequeme Erzeugung von Iodtrimethylsilan in situ^[**]

Von George A. Olah, Subhash C. Narang, B. G. Balaram Gupta und Ripudaman Malhotra^[*]

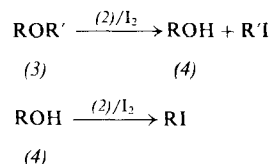
Iodtrimethylsilan^[1] hat sich für organische Synthesen bewährt, ist aber recht schwierig zu synthetisieren und empfindlich gegenüber Wasser und Licht. Deshalb wurde versucht, Reagentien zu entwickeln, aus denen es sich in situ freisetzen läßt. Die bisher gefundenen Reagentien – Trimethyl(phenyl)silan/Iod^[2], Allyltrimethylsilan/Iod und 3,6-Bis(trimethylsilyl)-1,4-cyclohexadien/Iod^[3] – führen aber entweder zu unerwünschten Nebenprodukten oder sind selbst nicht leicht zu erhalten; das kürzlich eingeführte Chlortrimethylsilan/Natriumiodid kann im wesentlichen nur in Acetonitril als Lösungsmittel verwendet werden^[4].

Wir berichten hier über Hexamethyldisilan/Iod [(2)/I₂], ein überaus nützliches und mildes Reagens, mit dem sich Iodtrimethylsilan in situ ohne Nebenprodukte erzeugen läßt. (2)/I₂ kann vorteilhaft für die milde Spaltung von Estern (1), Carbamaten (5), Ethern (3) und Sulfoxiden sowie für die Umwandlung von Alkoholen (4) in Alkyljodide verwendet werden.

Das Reagens (2)/I₂ spaltet Ester (1) in sehr hohen Ausbeuten zu Säuren. Die Reaktion gelingt bei Methyl-, Ethyl- und Benzylestern von aliphatischen und aromatischen Carbonsäuren gleichermaßen gut.



Aliphatische Ether (3) können zu den Alkoholen gespalten oder – durch Variation der Reaktionsbedingungen – in Alkyljodide umgewandelt werden. So ergab Cyclohexylmethylether (3d) mit (2)/I₂ in Chloroform bei Raumtemperatur Cyclohexanol in ausgezeichneter Ausbeute. Beim Erhitzen ohne Lösungsmittel unter Rückfluß entstand dagegen ausschließlich Cyclohexyljodid. Auch andere Alkohole (4) lassen sich glatt zu Iodiden umsetzen.



Die Spaltung von Estern (1) und Ethern (3) wird durch überschüssiges Iod katalysiert (siehe Tabelle 1)^[5].

Das neue Reagens setzt sich auch mit Carbamaten (5) um und ermöglicht die selektive Spaltung häufig verwendeter Peptid-Schutzgruppen. So werden z. B. Carbamat-Funktionen wie in (5d) vorzugsweise in Gegenwart von Benzylestergruppen glatt gespalten.

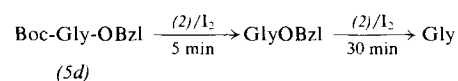
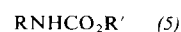
Tabelle 1. Reaktionen von Estern (1), Ethern (3), Alkoholen (4) und Carbamaten (5) mit Hexamethyldisilan (2)/I₂. IR- und NMR-Spektren sowie Schmelzpunkte oder Siedepunkte der Produkte stimmen mit denen der authentischen Verbindungen überein.

	Substrat	Substrat: (2):I ₂ (Molverhältnis)	T [°C]	t [h]	Produkt(e)	Ausb. [%] [a]
(1a)	Ethylbenzoat	1:0.66:0.66 1:0.6:0.7	61 25	48 48	Benzoesäure	80 98
(1b)	Benzylbenzoat	1:0.55:0.55	25	3	Benzoesäure Benzyljodid	94 78
(1c)	Methyl-1-adamantancarboxylat	1:0.55:0.55 1:0.9:1.05	61 25	16 10	1-Adamantancarbonsäure	95 95
(1d)	Methylcinnamat	1:0.55:0.55	61	16	Zimtsäure	92
(1e)	Ethylphenylacetat	1:0.6:0.7 1:0.9:1.05	61 25	24 10	Phenyllessigsäure	95 95
(3a)	Anisol	1:0.66:0.66	61	48	Phenol	95
(3b)	Phenetol	1:0.66:0.66 1:1:2	61 61	124 16	Phenol Phenol	(30) [b] 98
(3c)	Benzylmethylether	1:1:2	61	2	Benzyljodid	87
(3d)	Cyclohexylmethylether	1:0.66:0.66 1:1:2	25 ≈ 100	16 4	Cyclohexanol Cyclohexyljodid	95 98
(3e)	Cyclohexylethylether	1:1:2	61	3	Cyclohexyljodid	98
(4a)	Cyclohexanol	1:1:2	61	5	Cyclohexyljodid	86
(4b)	1-Nonanol	1:1:2	61	2	Nonyljodid	98
(4c)	1-Adamantanol	1:1:2	61	2	Adamantyljodid	98
(4d)	Benzylalkohol	1:1:2	61	2	Benzyljodid	98
(5a)	N-Phenylmethylcarbamate	1:0.55:0.55	61	20	Anilin	64
(5b)	Z-Glycin	1:0.55:0.55	50	0.1	Benzyljodid Glycin	100 [b] 100 [b]
(5c)	Boc-Glycin	1:0.55:0.55	50	0.1	tert-Butyljodid Glycin	100 [b] 100 [b]
(5d)	Boc-Gly-OBzl	1:1.1:1.1 1:1.1:1.1	50 50	0.1 0.5	tert-Butyljodid Benzyljodid Glycin	100 [b] 100 [b] 100 [a]

[a] Isolierte Ausbeuten. [b] NMR-spektroskopisch bestimmte Produktzusammensetzung.

[*] Prof. Dr. G. A. Olah, Dr. S. C. Narang, B. G. B. Gupta, R. Malhotra
Hydrocarbon Research Institute, Department of Chemistry
University of Southern California
University Park, Los Angeles, California 90007 (USA)

[**] Synthetische Methoden und Reaktionen. 74. Mitteilung. Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation und den National Institutes of Health unterstützt. – 73. Mitteilung: G. A. Olah, Y. D. Vankar, M. Arvanaghi, Tetrahedron Lett., im Druck.



Sulfoxide, auch Dibenzyl-, Diphenyl-, Dibutyl- und Tetramethylsulfoxid, werden von (2)/I₂ schnell und quantitativ zu den Sulfiden desoxygeniert.

Allgemeine Arbeitsvorschrift

Eine Lösung von Hexamethyldisilan (2)^[6] und Iod (Mengen siehe Tabelle 1) in 15 ml Chloroform (N₂-Atmosphäre) wird unter Rühren mit 5 mmol Substrat [Ester (1), Ether (3) oder Carbamat (5)] versetzt. Die Mischung wird unter Rückfluß erhitzt und der Reaktionsverlauf durch Dünnschichtchromatographie und ¹H-NMR-Spektroskopie (vgl. [4]) verfolgt. Nach üblichem Aufarbeiten reinigt man die Produkte durch Kristallisation oder Destillation. – Bei der Umwandlung von Alkoholen (4) in Iodide und der Desoxygenierung von Sulfoxiden zu Sulfiden wird ähnlich verfahren.

Eingegangen am 9. Mai 1979 [Z 252a]

CAS-Registry-Nummern:

(1a): 93-89-0 / (1b): 120-51-4 / (1c): 711-01-3 / (1d): 103-26-4 / (1e): 101-97-3 / (2): 1450-14-2 / (3a): 100-66-3 / (3b): 103-73-1 / (3c): 538-86-3 / (3d): 931-56-6 / (3e): 932-92-3 / (4a): 108-93-0 / (4b): 143-08-8 / (4c): 768-95-6 / (4d): 100-51-6 / (5a): 2603-10-3 / (5b): 17136-36-6 / (5c): 4530-20-5 / (5d): 54244-69-8 / Benzoesäure: 65-85-0 / Benzylidiod: 620-05-03 / 1-Adamantancarbonsäure: 828-51-3 / Zimtsäure: 621-82-9 / Phenyllessigsäure: 103-82-2 / Phenol: 108-95-2 / Cyclohexanol: 108-93-0 / Cylohexylidiod: 626-62-0 / Nonylidiod: 4282-42-2 / 1-Adamantylidiod: 768-93-4 / Anilin: 62-53-3 / Glycin: 56-40-6 / *tert*-Butylidiod: 558-17-8.

- [1] T. L. Ho, G. A. Olah, *Angew. Chem.* 88, 847 (1976); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 15, 774 (1976); G. A. Olah, B. G. B. Gupta, S. C. Narang, *Synthesis* 1977, 583; M. E. Jung, M. A. Lyster, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1978, 315, zit. Lit.
- [2] T. L. Ho, G. A. Olah, *Synthesis* 1977, 417.
- [3] M. E. Jung, T. A. Blumenkopf, *Tetrahedron Lett.* 1978, 3657.
- [4] G. A. Olah, S. C. Narang, B. G. B. Gupta, R. Malhotra, *J. Org. Chem.* 44, 1247 (1979).
- [5] Benkeser et al. haben eine ähnliche Katalyse beobachtet: R. A. Benkeser, persönliche Mitteilung.
- [6] (2) ist kommerziell erhältlich (PCR Research Chemicals, Inc.) und kann auch leicht aus Chlortrimethylsilan und Lithium hergestellt werden; siehe H. Sakurai, A. Okada, *J. Organomet. Chem.* 36, C13 (1972); D. A. Seitz, L. Ferreira, *Synth. Commun.* 9, 451 (1979).

Ameisensäureanhydrid^[**]

Von George A. Olah, Yashwant D. Vankar, Massoud Arvanaghi und Jean Sommer^[*]

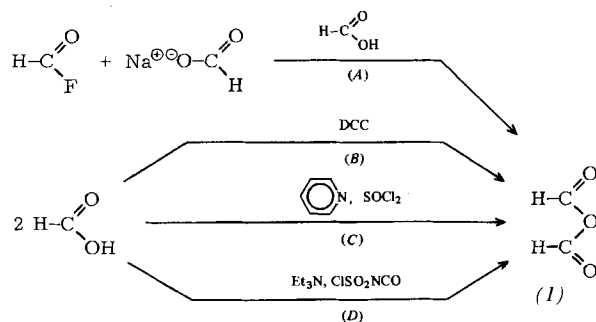
Ameisensäureanhydrid (1), die Stammverbindung der Carbonsäureanhydride, blieb lange Zeit unbekannt. Olah et al.^[1] berichteten 1955 über die mögliche Bildung von (1) aus Formylfluorid und Metallformiaten bei tiefer Temperatur; spektroskopische oder physikalische Daten wurden jedoch nicht erhalten. 1964 diskutierten Muramatsu et al.^[2] die intermediäre Entstehung von (1) bei der Formylierung von *p*-Nitrophenol und L-Leucin mit einer etherischen Lösung von Ameisensäure und Dicyclohexylcarbodiimid (DCC); Isolierung und Messung physikalischer Daten wurden nicht versucht. Stevens et al.^[3] berichteten ebenfalls 1964 über die thermische Entstehung von (1) aus Ameisensäure-essigsäureanhydrid sowie aus Ameisensäure und Carbonsäureanhydriden; als Beweis für die Bildung von (1) wurde ein ¹H-NMR-Singulett bei $\delta = 9.0$ angesehen, das aber auch von einem gemischten Anhydrid oder einer anderen Spezies stammen könnte.

Wir haben Ameisensäureanhydrid (1) jetzt in etherischer Lösung auf vier unabhängigen Wegen (A–D) erhalten und es

[*] Prof. Dr. G. A. Olah, Dr. Y. D. Vankar, M. Arvanaghi
Hydrocarbon Research Institute, Department of Chemistry
University of Southern California
University Park, Los Angeles, California 90007 (USA)
Prof. Dr. J. Sommer
Institute de Chimie, Université Louis Pasteur, Strasbourg (Frankreich)

[**] Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health und der National Science Foundation unterstützt. G. A. O. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für einen Senior U.S. Scientist Award.

¹H-NMR-, ¹³C-NMR- sowie IR-spektroskopisch charakterisiert. Das auf den vier Wegen synthetisierte (1) ließ sich mit *p*-Nitrophenol jeweils in gleich guten Ausbeuten zu *p*-Nitrophenylformiat umsetzen.



Bei der Formylierungsmethode (Weg A) wird Formylfluorid in wasserfreiem Ether gelöst und bei -78°C mit überschüssigem Natriumformiat in Gegenwart von Ameisensäure umgesetzt. Bei den drei Dehydratationsmethoden (Weg B–D) versetzt man Ameisensäure, in wasserfreiem Ether gelöst, bei -78°C mit einer Base (Weg B: keine Base erforderlich) und fügt dann das dehydratisierende Agens zu (Molverhältnis 2:2:1).

Das auf diesen vier Wegen erhaltene (1) zeigt im ¹H-NMR-Spektrum (-40°C) ein Singulett bei $\delta = 8.45$ (TMS extern). Im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (-40°C) wird ein Singulett bei $\delta = 158.54$ beobachtet, das bei Kopplung ein Dublett mit $J_{13\text{CH}} = 242.8$ Hz ergibt. Für Ameisensäure liegen die entsprechenden Signale bei $\delta = 8.83$ bzw. 163.38 ($J_{13\text{CH}} = 216.3$ Hz); demnach sind C- und H-Atome im Anhydrid (1) wie erwartet stärker abgeschirmt als in der Säure. Im IR-Spektrum von (1) – bei -78°C in einer Tieftemperaturzelle (Beckman Instruments) aufgenommen – wurden starke Carbonyl-Streckfrequenzen bei 1795 und 1775 cm^{-1} beobachtet, die charakteristisch für Säureanhydride sind.

Versuche zur Isolierung von (1) durch Destillation, auch bei tiefer Temperatur, führten stets zu Produkten, die mit Ameisensäure verunreinigt waren.

Eingegangen am 7. Juni 1979 [Z 252b]

CAS-Registry-Nummern:

(1): 1558-67-4 / Formylfluorid: 1439-02-3 / Ameisensäure: 64-18-6.

- [1] G. A. Olah, A. Pavlath, S. Kuhn, G. Varsanyi in: *Elektronentheorie der homöopolaren Bindung*. Akademie-Verlag, Berlin 1955, S. 79 ff.; G. A. Olah, S. J. Kuhn in G. A. Olah: *Friedel-Crafts and Related Reactions*. Wiley-Interscience, New York 1964, Vol. III, Teil II, S. 1154.
- [2] I. Muramatsu, M. Itoi, M. Tsuji, A. Hagitani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 37, 756 (1964).
- [3] W. Stevens, A. Van Es, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* 83, 863 (1964); R. Schiff, J. W. Scheeren, A. Van Es, W. Stevens, *ibid.* 84, 594 (1965).

[2 + 2]-Cycloaddition eines Vinylkations^[**]

Von Günter Hammen und Michael Hanack^[*]

Kürzlich wurde über die Umsetzung von Propargylhalogeniden und Cyclopentadien in Pentan mit Silber-trifluoracetat berichtet^[1]. Die dabei erhaltenen Allenylkationen ergeben durch 1,4-Addition an Cyclopentadien (nach Hydrolyse

[*] Prof. Dr. M. Hanack, Dipl.-Chem. G. Hammen
Institut für Organische Chemie der Universität
Lehrstuhl für Organische Chemie II
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.