

Tabelle 1. Diels-Alder-Reaktionen von 1 und 2 [5].

| Dienophil | 1 | 2 |
|---------------------------------------|--|--|
| 4-Phenyl-1,2,4-triazolin-3,5-dion | | C ₆ H ₆ , 20 °C, 3 h, 79% |
| Hexafluor-2-butin 3 | CDCl ₃ , 20 °C, < 1 h, 100% | |
| Tetracyanethen 4 | CDCl ₃ , 20 °C, 15 min, 100% | C ₆ H ₆ , 20 °C, 20 h, 59% |
| Maleinsäureanhydrid 5 | CDCl ₃ , 20 °C, 15 min, 100% | C ₆ H ₆ , 100 °C, 10 h, 53% |
| Acetylendicarbonsäuredimethyl-ester 6 | CDCl ₃ , 20 °C, 5 h, 100% | C ₆ H ₆ , 170 °C, 1 h, 61% |
| Maleinsäuredimethylester 7 | C ₆ D ₁₂ , 65 °C, 25 h, 77% | C ₆ H ₆ , 100 °C, 10 h, 0% |
| Cyclopenten | C ₆ D ₁₂ , 80 °C, 64 h, 0% | |

In Tabelle 1 sind die Resultate der Diels-Alder-Reaktionen von 1 mit denen des reaktionsfähigen, ebenfalls nicht-anellierten Benzol-Derivates [2,1](1,2,4)Cyclophan 2^[5] verglichen. Es zeigt sich, daß 1 wesentlich reaktiver ist als 2, was besonders augenfällig durch das Verhalten gegenüber den beiden schwachen Dienophilen 6 und 7 demonstriert wird. 6 reagiert mit 1 schon bei Raumtemperatur quantitativ, während sich 2 erst bei 170 °C umsetzt. Bei 7 ist für 2 die Grenze der Reaktionsfähigkeit offenbar unterschritten, hingegen reagiert 1 bei 65 °C noch mit brauchbarer Geschwindigkeit. Erst bei Cyclopenten, das gegenüber 9,10-Dimethylanthracen in Dioxan nur ungefähr dreimal weniger reaktiv ist als 7^[9], konnte auch für 1 selbst bei 80 °C keine Reaktion mehr festgestellt werden.

Damit ist 1 von allen nichtanellierten Benzol-Derivaten bei [4+2]-Cycloadditionen das bisher reaktivste, d. h. es hat den ausgeprägtesten Cyclohexatrien-Charakter.

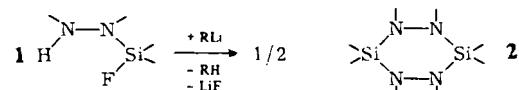
Eingegangen am 25. September 1981 [Z 37]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 744–749

- [5] A. F. Murad, J. Kleinschroth, H. Hopf, *Angew. Chem.* 92 (1980) 388; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19 (1980) 389.
- [8] J. W. van Straten, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 1977, 4667; L. A. M. Turkenburg, P. M. L. Blok, W. H. de Wolf, F. Bickelhaupt, *Tetrahedron Lett.* 22 (1981) 3317.
- [9] J. Sauer, H. Wiest, A. Mielert, *Chem. Ber.* 97 (1964) 3183.

Ein stabiles Diazasilacyclopropan**

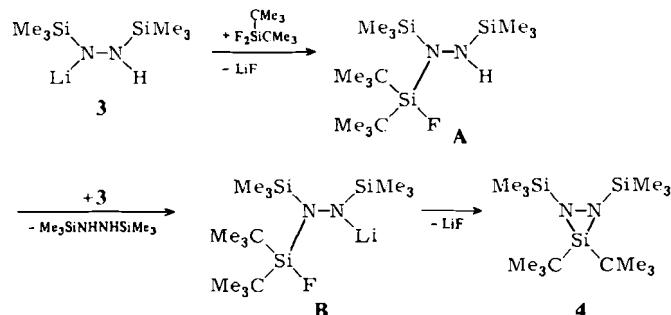
Von Johann Hluchy und Uwe Klingebiel*

Der erste dreigliedrige siliciumhaltige Ring, das Azadiazasilacyclopropan, wurde 1963 von Fink beschrieben^[1]. Inzwischen gelang auch die Synthese anderer Silicium-Element-Dreiringsysteme^[2–4]. Wir berichten nun über die Herstellung eines Diazasilacyclopropans.



Fluorsilylsubstituierte Hydrazine 1 reagieren mit Basen wie Butyllithium bevorzugt zu sechsgliedrigen Heterocyclen 2^[7]. Das die sperrige Di-*tert*-butyl(fluor)silylgruppe enthaltende Hydrazin-Derivat A, das durch Umsetzung

von einfach lithiiertem *N,N'*-Bis(trimethylsilyl)hydrazin 3 mit Di-*tert*-butyldifluorsilan entsteht, reagiert mit überschüssigem 3 unter Bildung des Diazasilacyclopropan 4.



Das Zwischenprodukt A wird nicht isoliert, es reagiert mit 3 unter Ummetallierung über das Lithiumsalz B zum Produkt 4. Oberhalb +80 °C und bei Versuchen zur destillativen oder gaschromatographischen Reinigung entsteht aus 4 Di-*tert*-butyl-bis(trimethylsilylamino)silan (Me₃SiNH)₂Si(CMe₃)₂. Das Diazasilacyclopropan 4 läßt sich durch mehrmaliges Umkristallisieren bei –15 °C aus n-Hexan reinigen.

Die bei siliciumhaltigen Kleinring-Verbindungen auftretende starke Hochfeldverschiebung des ²⁹Si-NMR-Signals ist auch bei 4 (in C₆F₆, TMS int.: δ = –30.73) zu beobachten^[2,4].

Eingegangen am 29. Mai 1981 [Z 38]
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 750–754

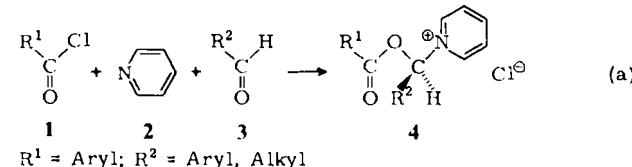
- [1] W. Fink, *Helv. Chim. Acta* 79 (1963) 720.
- [2] D. Seyerth, *J. Organomet. Chem.* 100 (1975) 237; D. Seyerth, D. C. Annarelli, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2273.
- [3] R. T. Conlin, P. P. Gaspar, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 3715; D. Seyerth, D. C. Annarelli, S. C. Vick, *ibid.* 98 (1976) 6382.
- [4] M. Baudler, H. Jongbloed, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 458 (1979) 9.
- [7] U. Klingebiel, G. Wendenburg, A. Meller, *Z. Naturforsch. B* 32 (1977) 1482.

Synthese und Eigenschaften von *N*-[1-(Arylcarbonyloxy)alkyl]pyridiniumsalzen**

Von Ernst Anders* und Thomas Gaßner

Über die Reaktion von Carbonylverbindungen mit Acylchloriden in Pyridin ist wenig bekannt. Ketone wie Acetophenon reagieren mit Benzoylchlorid in Pyridin nur langsam und mit schlechten Ausbeuten zu speziellen 4-substituierten 1-Acyl-1,4-dihydropyridinen sowie teerartigen Nebenprodukten^[1]. Von einigen Aldehyden wurden nicht näher untersuchte Additionsprodukte beschrieben^[2].

Wir fanden, daß aus Aldehyden 3 und Arenkarbonsäurechloriden 1 in Pyridin 2 bei Raumtemperatur in 75–90% Ausbeute die *N*-[1-(Arylcarbonyloxy)alkyl]pyridiniumchloride 4 entstehen (Beispiele: 4b, R¹=R²=C₆H₅, Fp=169 °C, ν(CO)=1740 cm^{–1}; 4d, R¹=C₆H₅, R²=n-



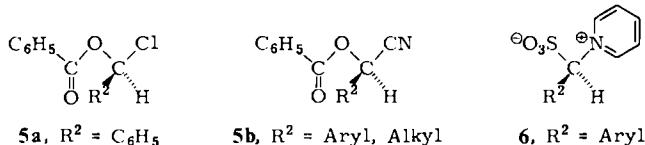
R¹ = Aryl; R² = Aryl, Alkyl

- [*] Dr. E. Anders, T. Gaßner
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen
- [**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

C_3H_7 , $Fp = 90^\circ C$, $\nu(CO) = 1730 \text{ cm}^{-1}$). Einige Chloride **4** sind hygroskopisch und lassen sich häufig nur als Monohydrat analysenrein herstellen. Diese Eigenschaft haben die durch Anionenaustausch leicht erhältlichen Salze **4** mit BF_4^- , $SbCl_6^-$ und FSO_3^- statt Cl^- nicht.

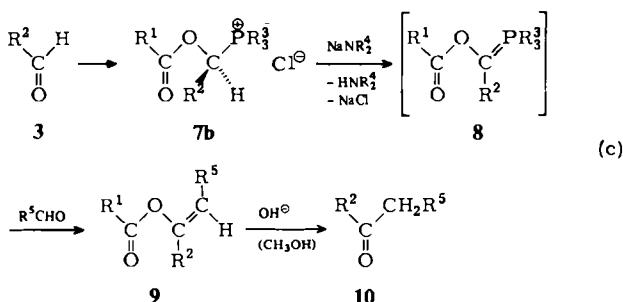
Die Salze **4** sind bei Raumtemperatur monatelang haltbar. Im wäßrig-salzauren Milieu sind sie gut löslich und stabil. Im wäßrig-alkalischen Milieu (bereits in wäßriger $NaHCO_3$ -Lösung bei Raumtemperatur) zerfallen sie in die Ausgangsverbindungen; die Aldehyde **3** lassen sich in guten Ausbeuten zurückgewinnen. Folgereaktionen der Aldehyde wurden dabei nicht beobachtet. Die Umsetzung (a) bietet also eine einfache Möglichkeit, um die Aldehydgruppe säurestabil zu schützen.

Bei höherer Temperatur gelingt der Austausch des Pyridinrings in **4** ($R^1 = C_6H_5$) durch das Chlorid-Ion; der entstehende Benzoësäure- α -chlorbenzylester **5a**^[6] wird im Vakuum aus dem Reaktionsgemisch abdestilliert. Unter wesentlich mildereren Bedingungen ($25^\circ C$, in Wasser) lassen sich mit KCN O -acylierte Cyanhydrine **5b** und mit $KCN/NaHSO_3$ spezielle neuartige Betaine **6** herstellen.



Mit Tributyl- oder Triphenylphosphoran statt Pyridin erhielten wir nach Gl. (a) die bisher nicht näher untersuchten Phosphoniumsalze **7** (**7a**, $R^1 = p\text{-CH}_3OC_6H_4$, $R^2 = p\text{-CH}_3C_6H_4$, $R^3 = n\text{-C}_4H_9$, $\nu(CO) = 1730 \text{ cm}^{-1}$; **7b**, $R^1 = R^2 = R^3 = C_6H_5$, $\nu(CO) = 1740 \text{ cm}^{-1}$). Beispielsweise lässt sich **7a** mit Cyanid in ein Analogon von **5b** umwandeln.

Diese von Aldehyden abgeleiteten Salze **7** sind unter schonenden Bedingungen (**7b** z. B. bei $-55^\circ C$ in Tetrahydrofuran) mit Natriumbis(trimethylsilyl)amid zum Phosphoran **8** deprotonierbar. **8** reagiert in situ mit Aldehyden



sofort zum Enolester **9**, der erwartungsgemäß leicht zum Keton **10** verseift werden kann. Die Reaktionsfolge (c) beschreibt somit eine neue, einfache Methode zur Umpolung^[12] des Carbonylkohlenstoffatoms in Aldehyden.

Eingegangen am 12. August 1980,
ergänzt am 22. Februar 1982 [Z 48]

Auf Wunsch der Autoren erst jetzt in erweiterter Form veröffentlicht
Das vollständige Manuskript dieser Zuschrift erscheint in:
Angew. Chem. Suppl. 1982, 675–685

- [1] W. von E. Doering, W. E. McEven, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 2104.
[2] H. E. French, R. Adams, *J. Am. Chem. Soc.* **43** (1921) 651; L. H. Ulrich, R. Adams, *ibid.* **43** (1921) 662.

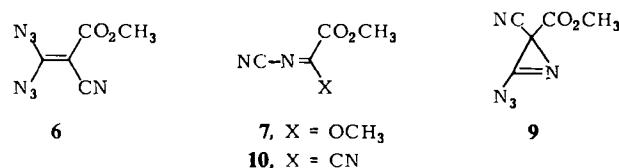
- [6] P. Bigler, M. Neuenschwander, *Helv. Chim. Acta* **61** (1978) 2381, zit. Lit.
[9] Tributylphosphoran wird unter den Bedingungen der **4**-Synthese umgesetzt, Triphenylphosphoran in CH_2Cl_2 mit Zinkchlorid als Katalysator [6].
[12] D. Seebach, *Angew. Chem.* **81** (1969) 690; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **8** (1969) 639, zit. Lit.

Geminale Vinyldiazide: Potentielle Vorstufen funktionalisierter Alkylidencarbene; Synthese und Umsetzungen von 3,3-Diazido-2-cyanacrylsäuremethylester**

Von Robert Carrié, Daniel Danion, Erich Ackermann und Rolf W. Saalfrank*

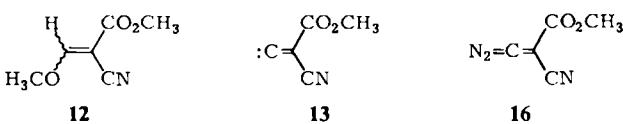
Bisher ist sehr wenig über heterosubstituierte^[4] oder funktionalisierte^[5] ungesättigte Carbene bekannt. Wir haben nun 3,3-Diazido-2-cyanacrylsäuremethylester **6** als potentielle Vorstufe von Cyan(methoxycarbonyl)vinyliden **13** untersucht.

Eine Lösung von 0.5 g 3,3-Dichlor-2-cyanacrylsäuremethylester^[9] in wenig Aceton wird bei $-15^\circ C$ zu Natriumazid im Überschuß, gelöst in Aceton/Wasser (1:1), gegeben. Aus der klaren Lösung fallen nach einigen Sekunden spektroskopisch reine, blaß gelb-grüne Kristalle des Esters **6** aus [UV (CH_3OH): $\lambda_{max} = 304, 244 \text{ nm}$ ($lg \epsilon = 4.34, 4.10$)].



6 zerstetzt sich beim Eintragen in nahezu siedendes Methanol unter heftiger N_2 -Entwicklung, und man erhält aus Diethylether den farblosen, kristallinen 2-(*N*-Cyanimino)-2-methoxyessigsäuremethylester **7** (Ausb. 75%; $Fp = 54^\circ C$); 1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 3.96, 4.00$ (s, 6 H, CH_3); ^{13}C -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 54.36, 57.94$ (q, CH_3 ; $^1J_{CH} = 150$ Hz), 110.23 (s, CN), 155.38, 164.57 (q, $C=N$ – bzw. $C=O$, $^3J_{CH} = 4$ Hz).

Wir nehmen an, daß **6** thermisch zunächst einen 3,5-Ringschluß unter N_2 -Eliminierung eingeht^[13]. Das so entstandene Azidoazirin **9** bildet unter weiterer N_2 -Abspaltung und Umlagerung den Ester **10**^[15], der durch Addition von Methanol und Eliminierung von Cyanwasserstoff **7** ergibt. Die Zwischenstufe **10** kann mit 2,3-Dimethylbutadien in einer Diels-Alder-Reaktion als Tetrahydropyridin-Derivat abgefangen werden.



- [*] Prof. Dr. R. W. Saalfrank, E. Ackermann
Institut für Organische Chemie der Universität Erlangen-Nürnberg
Henkestraße 42, D-8520 Erlangen
Prof. Dr. R. Carrié, Dr. D. Danion
Groupe de Recherches de Physicochimie Structurale
Faculté des Sciences de l'Université
B.P. 25 A, F-35042 Rennes (Frankreich)

- [**] Geminale Vinyldiazide, I. Mitteilung (Teil der Dissertation von E. A. (1981)). Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. R. W. S. dankt der Universität Rennes für eine Gastprofessur.