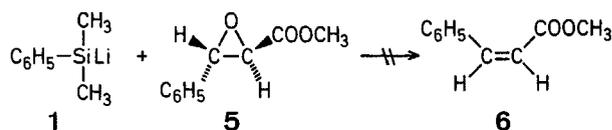


Zusatz von Hexamethylphosphorsäuretriamid als Lösungsmittel sowie längere Reaktionszeiten nötig⁴. Wie bei anderen Verfahren² führt die Anwesenheit von Carbonylgruppen im Epoxidsubstrat zu Schwierigkeiten. So ergibt z. B. der Umsatz des Glycidesters **5** keine präparativ brauchbaren Mengen von dem gewünschten Ester **6**. Wahrscheinlich erfolgt hier der Angriff des Silylanions bevorzugt an der Esterfunktion.



Während die Vedejs-Methode höhere Ausbeuten liefert, liegt möglicherweise der Wert unseres Verfahrens in der einfachen Durchführung.

trans-Stereospezifische Desoxygenierung von Epoxiden mittels Dimethylphenylsilyllithium

M. T. REETZ*, M. PLACHKY

Fachbereich Chemie der Universität, D-3550 Marburg, Lahnberge

Desoxygenierungsreaktionen von Epoxiden unter Bildung von Olefinen haben in jüngster Zeit an Interesse gewonnen¹. Unter den verschiedenen Verfahren, Epoxide *stereospezifisch* zu desoxygenieren, hat sich in erster Linie die Phosphor-Betain-Methode (1. LiP(C₆H₅)₂+2. CH₃J) von Vedejs bewährt². Wir beschreiben hier ein einfaches Eintopfverfahren, wonach Epoxide ebenfalls stereospezifisch in Olefine umgewandelt werden. Setzt man sie mit Dimethylphenylsilyllithium um, so lassen sich in guten bis mäßigen Ausbeuten die entsprechenden Olefine herstellen (Tabelle). Wie die Versuche mit *trans*- und *cis*-Stilbenoxid zeigen, vollzieht sich die Sauerstoffextrusion *trans*-stereospezifisch (laut G.L.C.-Analyse weniger als 3% des „falschen“ Isomeren). Mechanistisch plausibel ist der unter Inversion der Konfiguration verlaufende nucleophile Angriff des Silylanions von **1** am Epoxid **2** unter Ringsprengung bzw. Bildung des β-Silylalkohols **3**. Rotation um die mittlere C—C-Bindung ermöglicht eine Peterson-Eliminierung³, die zum Olefin **4** führt.

Kontrollversuche zeigen, daß die Ringöffnung in allen Fällen den raschen bzw. die Eliminierung den langsamen Schritt darstellt. So ist bei den nicht konjugierten Olefinen der

Tabelle. Desoxygenierung von Epoxiden

Epoxid	Olefin	Ausbeute (%)	Stereospezifität ^d
<i>trans</i> -Stilbenoxid	<i>cis</i> -Stilben	75 ^a	>97
<i>cis</i> -Stilbenoxid	<i>trans</i> -Stilben	83 ^a	>99
Styroloxid	Styrol	— ^b	
1-Pentenoxid	1-Penten	60 ^c	
1-Octenoxid	1-Octen	64 ^c	

^a Bezogen auf isoliertes Produkt (s. unten).

^b Größtenteils als polymere Form, Ausbeute: 59%.

^c Nach einer Reaktionszeit von 1 h wurde das Reaktionsvolumen mit HMPT verdoppelt und weitere 4 h unter Rückfluß gerührt. Ausbeute wurde gaschromatographisch bestimmt [G.L.C.-Bedingungen: 5% SE 52 auf Chromosorb G AW DMCS, 40° (1-Penten) bzw. 100° (1-Octen), 2,8 m × 3,2 mm, 45 ml N₂/min (1-Penten) bzw. 100 ml N₂/min (1-Octen)].

^d Stereospezifität wurde gaschromatographisch bestimmt (G.L.C.-Bedingungen: 5% SE 30 auf Chromosorb G AW DMCS, 190°, 1,6 m × 25 mm, 550 ml N₂/min).

Herstellung von *cis*-Stilben aus *trans*-Stilbenoxid:

Zu *trans*-Stilbenoxid (4,9 g, 25 mmol) in abs. Tetrahydrofuran (35 ml) tropfte man eine frisch dargestellte 1,3 M Lösung von Dimethylphenylsilyllithium⁵ (19,5 ml) in Tetrahydrofuran. Man rührte 4 h bei Raumtemperatur, versetzte mit einer 10% Ammoniumchlorid-Lösung (15 ml), verdünnte mit Äther (25 ml), trocknete die organische Phase über Magnesiumsulfat und engte ein.

Die gaschromatographische Analyse des Rohproduktes (SE-30 Säule) zeigte die Anwesenheit von *cis*- und *trans*-Stilben im Verhältnis 97:3. Das Rohprodukt wurde mit Tetrachloromethan über Kieselgel (150 g) chromatographiert: Ausbeute: 3.4 g (75%) *cis*-Stilben.

Eingang: 11. November 1975

- ¹ Übersicht über stereospezifische Olefinsynthesen:
J. Reucroft, P. G. Sammes, *Q. Rev. Chem. Soc.* **25**, 135 (1971).
A. S. Arora, I. K. Ugi, *Houben-Weyl Methoden der Organischen Chemie*, E. Müller (Herausg.), Band 5/1b, Georg Thieme Verlag, Stuttgart, 1972, S. 728.
- ² E. Vedejs, P. L. Fuchs, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 822 (1973).
- ³ D. J. Peterson, *J. Org. Chem.* **33**, 780 (1968).
- ⁴ Die Chan-Variante der Peterson-Eliminierung, wonach β -Silylalkohole vor der Eliminierung acetyliert werden, wurde nicht angewandt, dürfte jedoch unter milderer Bedingungen ablaufen; vgl. T. H. Chan, E. Chang, *J. Org. Chem.* **39**, 3264 (1974).
- ⁵ H. Gilman, G. D. Lichtenwalter, *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 608 (1958).
Neuere Übersicht: N. S. Vyazankin, G. A. Razuvaev, O. A. Kruglaya, in *Organometallic Reactions*, E. I. Becker, M. Tsutsui, (Herausg.), Wiley-Interscience, N.Y. 1975, S. 101.