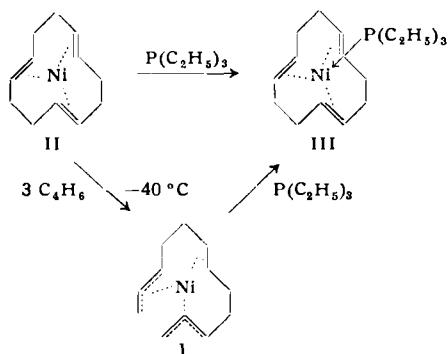


mit Butadien-(1,3) unter Aufnahme von drei Molekülen Butadien pro Nickelatom bei gleichzeitiger Verdrängung von Cyclododecatrien. Überschüssiges Butadien wird bei -40°C im Vakuum abgezogen und das abgespaltene Cyclododecatrien im Hochvakuum bei 20°C entfernt. Das zurückbleibende rotbraune Öl erstarrt unterhalb von 0°C und wird bei tiefer Temperatur aus flüssigem Butadien umkristallisiert. Analyse und Molekulargewicht stimmen auf $\text{NiC}_{12}\text{H}_{16}$. Das IR-Spektrum des Komplexes zeigt keine für freie Doppelbindungen typische Banden. Folgende Umsetzungen charakterisieren die Verbindung: 1. Schütteln mit Wasserstoff liefert n-Dodecan neben metallischem Nickel. — 2. Der Komplex reagiert bei 20°C mit CO unter Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und Cyclododecatrien. — 3. Mit $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ erhält man eine kristallisierte Komplexverbindung III, die mit dem aus II und $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ direkt gewonnenen Produkt identisch ist. — 4. Butadien wird bei Zimmertemperatur durch katalytische Mengen des Komplexes zu Cyclododecatrien trimerisiert.



Die für I vorgeschlagene Struktur ist folgendermaßen zu interpretieren: 3 Butadien-Moleküle haben sich unter Bildung einer trans-Doppelbindung und zweier endständiger π -Allyl-Gruppierungen zu einer C_{12} -Kette zusammengelagert. Sowohl die beiden π -Elektronen der Doppelbindung als auch die 6 π -Elektronen der sechs als sp^2 -Hybride³⁾ vorliegenden Allyl-C-Atome sind am Nickelatom des Komplexes anteilig geworden. Elektronendonatoren wie Butadien, CO oder $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ bewirken eine Elektronenwanderung, die zum Ringschluß führt. Wasserstoff dagegen lagert sich an die ungesättigten Systeme an und verhindert dadurch den Ringschluß bzw. die Elektronenwanderung. Es entsteht n-Dodecan.

Eingegangen am 26. Oktober 1961 [Z 154]

¹⁾ G. Wilke, E. W. Müller u. M. Kröner, Angew. Chem. 73, 33 [1961]. — ²⁾ G. Wilke, ebenda 72, 581–82 [1960]. — ³⁾ Ein π -Allylsystem wurde in der oben erwähnten Form erstmals von R. F. Heck u. D. S. Breslow, J. Amer. chem. Soc. 82, 750 [1960], für das $\text{C}_3\text{H}_5\text{Co}(\text{CO})_3$ angegeben.

Bis- π -allyl-nickel

Von Priv.-Doz. Dr. G. WILKE
und Dipl.-Chem. B. BOGDANOVIČ

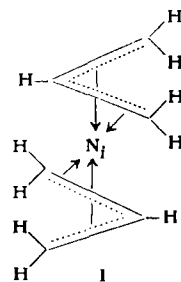
Maz-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

In dem „Zwischenprodukt“ der voranstehenden Zuschrift erreicht das Nickel eine abgeschlossene Elektronenschale mit 18 Außenelektronen. Am Beispiel des all-trans-Cyclododecatrien-(1,5,9)-nickel(0)¹⁾ wurde erstmals gezeigt, daß Nickel auch reine Olefinkomplexe mit 16 Außenelektronen aufzubauen vermag. Es war daher von Interesse zu prüfen, ob das zweifache π -Allylnickel-System des genannten Zwischenprodukts auch losgelöst vom restlichen Kohlenwasserstoffgerüst in Form des Bis- π -allyl-nickel mit 16 Außenelektronen synthetisiert werden kann²⁾.

Mit diesem Ziel wurde wasserfreies Nickelbromid in Äther mit Allylmagnesiumchlorid umgesetzt. Bei -10°C setzte augenblicklich eine Reaktion ein und man erhielt eine gelborange-farbige Lösung. Äther und Reaktionsprodukt wurden im Vakuum in eine auf -80°C gekühlte Vorlage abgezogen. Bereits mit den ersten Äthermengen ging eine hellgelbe Verbindung über. Vom Kondensat wurde der Äther bei 200 mm Hg an einer Tieftemperaturkolonne (Kp 3 bis 5°C) abdestilliert. Im Rückstand reicherte sich eine kristallisierte Verbindung an, die im Hochvakuum bei -80°C von restlichem Äther befreit und dann bei tiefer Temperatur aus Pentan umkristallisiert wurde. Die gelborange-farbenen Kristallnadeln, deren Zusammensetzung auf $\text{NiC}_6\text{H}_{10}$ stimmt, schmelzen bei etwa $+1^{\circ}\text{C}$. Sie entzündeten sich an der Luft sofort, während sie von Wasser nur sehr langsam angegriffen werden. Die Verbindung ist in Kohlenwasserstoffen leicht löslich.

Das Massenspektrum³⁾ des flüchtigen Stoffes zeigt die für $\text{NiC}_6\text{H}_{10}$ zu erwartenden Molekülpeaks 140 und 142 im Intensitätsverhältnis 2,5:1 entsprechend der Isotopenzusammensetzung von

^{58}Ni und ^{60}Ni . Im IR-Spektrum des Komplexes sind keine für freie Doppelbindungen charakteristischen Banden zu erkennen. Das Protonenresonanzspektrum³⁾ steht im Einklang mit der Struktur eines Bis- π -allylnickels, es zeigt drei im Verhältnis 1:2:2 stehende Signale, die den beiden an die mittleren C-Atome gebundenen H-Atomen sowie den zu diesen in syn- bzw. anti-Stellung stehenden H-Atomen der CH_2 -Gruppen zuzuordnen sind⁴⁾. Die Formel I soll keine endgültige Aussage über die räumliche Anordnung der Liganden machen.



Folgende Umsetzungen charakterisieren das Bis- π -allyl-nickel: 1. Schütteln mit Wasserstoff liefert Propan neben metallischem Nickel. — 2. I reagiert mit CO unter Bildung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ und Diallyl. — 3. Mit 1 Mol $\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ erhält man ein noch nicht identifiziertes rotgefärbtes Reaktionsprodukt, während mit überschüssigem Phosphin Diallyl neben $[\text{P}(\text{C}_2\text{H}_5)_3]_4\text{Ni}$ entsteht. — 4. Butadien reagiert bei Zimmertemperatur mit I und wird katalytisch zu Cyclododecatrien trimerisiert. — Das Verhalten des Bis- π -allyl-nickels bei diesen Reaktionen weist eine klare Analogie zur Reaktionsweise des oben besprochenen Zwischenkomplexes bei gleichartigen Umsetzungen auf.

Eingegangen am 26. Oktober 1956 [Z 155]

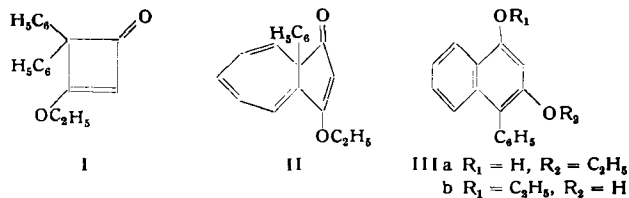
¹⁾ G. Wilke, Angew. Chem. 72, 581 [1960]. — ²⁾ Die Dimeren von π -Allyl-nickelbromid bzw. -jodid wurden kürzlich von E. O. Fischer u. G. Bürger, Z. Naturforsch. 16b, 77 [1961] bzw. Chem. Ber. 94, 2409 [1961], beschrieben. — ³⁾ Dr. D. Henneberg sowie Dr. E. G. Hoffmann danken wir für die Aufnahme und Diskussion des Massenspektrums bzw. des NMR-Spektrums. — ⁴⁾ NMR-Spektren vergleichbarer π -Allylverbindungen findet man bei W. R. McClellan, H. H. Hoehn, H. N. Cripps, E. L. Muettteries u. B. W. Howk, J. Amer. chem. Soc. 83, 1601 [1961].

Ungewöhnliche Substitutionsreaktion an einem Phenylkern mit nachfolgender Ringerweiterung

Von Doz. Dr. E. F. JENNY, Dr. K. SCHENKER
und Prof. Dr. R. B. WOODWARD

Forschungslaboratorien der Pharma-wiss. Abteilung der CIBA A.-G.,
Basel, und Department of Chemistry, Harvard University,
Cambridge, Mass. (USA)

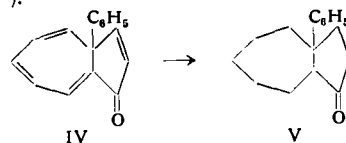
Aus der Reaktion von Äthoxyacetylen und Diphenylketen isolierten Nieuwenhuis und Arens¹⁾ ein gelbliches Produkt A vom Fp 160°C und der Summenformel $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_2$, dem sie die Struktur I zuschrieben. Wir fanden, daß das chemische und physikalische Verhalten der Verbindung A mit der Formel I nicht zu vereinbaren ist. Dieser Verdacht wurde später von Arens²⁾ selbst ausgesprochen.



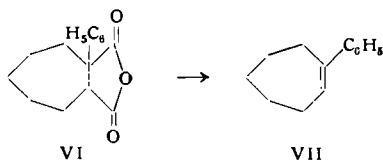
Wir erhielten aus Diphenylketen und Äthoxyacetylen in Nitromethan oder Petroläther bei -25°C neben der Verbindung A jeweils etwa gleich viel eines isomeren Körpers B vom Fp 93°C . Dagegen entstanden unter diesen Bedingungen keine Naphthole. Nach Analyse, UV- und IR-Spektren ist die Substanz B höchstwahrscheinlich das Cyclobutenon-Derivat I. Beim gelinden Erwärmen lagert sie sich unter Rotfärbung in das α -Naphthol IIIa um.

Auf Grund der Protonenresonanz-, UV- und IR-Spektren sowie des chemischen Verhaltens der Verbindung A und ihrer Tetra- und Hexahydro-Derivate postulierten wir für A die Struktur eines 1-Äthoxy-3-oxo-3a-phenyl-3,3a-dihydroazulens (II)³⁾. Die chemische Strukturklärung von II gründeten wir auf den Nachweis des Fünf- und Siebenrings sowie der Anordnung der Substituenten:

Fünfring: II wurde mit Natriumborhydrid zum Alkohol reduziert und dieser zum ungesättigten Keton IV hydrolysiert, dessen katalytische Hydrierung zum gesättigten Fünfringketon V führte (IR 1737 cm^{-1}).

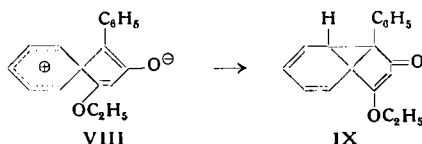


Siebenring: die drei Doppelbindungen im siebengliedrigen Ring wurden katalytisch hydriert, die Enoläther-Gruppierung verseift und das resultierende enolisierte β -Diketon oxydativ in das Anhydrid VI verwandelt. Seine pyrolytische Decarboxylierung mit Bariumhydroxyd ergab ein Gemisch, das nach gaschromatographischer Analyse 23 % VII und 11 % Phenylcycloheptan enthielt⁴⁾.



Anordnung der Substituenten: erhitzt man II 1 h auf 300 °C, so entsteht quantitativ das β -Naphthol IIIb³⁾. Damit ist die 1,2-Beziehung zwischen Phenyl- und Oxo- sowie die 1,4-Beziehung zwischen Phenyl- und Äthoxy-Gruppe bewiesen.

Der Mechanismus für die Entstehung von II umfaßt möglicherweise die normale Addition des nucleophilen Äthoxyacetyls an die Carbonyl-Gruppe des Diphenylketens und anschließende Verbrückung zum Zwischenprodukt VIII, das sich interessanterweise nicht zum β -Naphthol IIIb, sondern über das Norcaradien IX zum Dihydroazulen II umlagert⁵⁾.



Wir danken Dr. H. Abegg, Dr. K. Heusler, Dr. J. Kalvoda und Dr. R. Zürcher für ihre wertvolle Mithilfe bei der Lösung des Problems.

Eingegangen am 27. Oktober 1961 [Z 160]

¹⁾ J. Nieuwenhuis u. J. F. Arens, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 77, 1153 [1958]. — ²⁾ J. F. Arens, in „Advances in Organic Chemistry“ Bd. II, S. 193, Interscience Publishers, Inc., New York 1960. — ³⁾ Über physikalische und chemische Daten dieser und anderer Reduktions-, Oxydations- und Hydrolyseprodukte und die Überführung einzelner Vertreter in Naphthalin-Abkömmlinge wird demnächst eine ausführliche Publikation in Helv. chim. Acta erscheinen. — ⁴⁾ Der oxydative Abbau von VI mit Bleitetraacetat (nach E. Grovenstein jr., D. V. Rao u. J. W. Taylor, J. Amer. chem. Soc. 83, 1705 [1961]) oder der entsprechenden Dicarbonsäure (nach C. A. Grob, M. Ohta u. A. Weiss, Angew. Chem. 70, 343 [1958]) lieferte interessanterweise kein Olefin VII. — ⁵⁾ Das Zwischenprodukt VIII hat eine gewisse Ähnlichkeit mit den von S. Winstein und Mitarbeitern postulierten Tetramethylen-2,4-dimethoxy-phenonium-Ionen, die sich zu Tetrahydronaphthalinen stabilisieren (J. Amer. chem. Soc. 79, 756, 3105, 3114, 4238 [1957]).

Peptid-Synthesen mit Acylaminosäure-vinylestern

Von Prof. Dr. F. WEYGAND und Dr. W. STEGLICH

Organisch-chemisches Institut der T. H. München

Um bei Peptidsynthesen mit aktivierten Estern von Acylaminosäuren die sterische Hinderung möglichst gering zu halten, haben wir die Vinylester nach Jürgen Smidt und A. Sabel¹⁾ durch Umvinylie- rung mit Vinylacetat und Palladiumchlorid hergestellt. Bekannt- lich werden Amino durch Isopropenylacetat²⁾ oder Vinylacetat³⁾ leicht acetyliert. Die bisher neben Carbobenzoxy- und Phthalyl- aminosäure-vinylestern vorzugsweise dargestellten N-Trifluor- acetyl-aminosäure-vinylester lassen sich unzersetzt destillieren und sind haltbar, z.B. N-TFA-Gly-OV⁴⁾, Kp₁₂ 106–107 °C, Fp 42,5 °C, N-TFA-L-Val-OV, Kp_{0,05} 63 °C, kristallisiert im Eis- schrank. Die für die Vinylestergruppe charakteristischen IR-Ban- den bei 1650, 942 und 883 cm⁻¹ sind vorhanden. Die Ausbeuten sind, bezogen auf umgesetzte Acylaminosäure, sehr hoch.

Bei der Peptid-Synthese mit Aminosäureestern wird zur Ver- meidung der Blockierung eines Teiles des Aminosäureesters durch den frei werdenden Acetaldehyd sowie dessen Polykondensation zu tiefenfarbigen Produkten die Reaktion in Malonester oder besser in Cyanessigester ausgeführt. Es können auch andere Lösungs- mittel unter Zusatz dieser Ester (die Acetaldehyd durch Kondens- ation abfangen) verwendet werden. Die Peptid-Bildung aus Acyl- aminosäurevinylestern und Aminosäureestern verläuft schnell. In Cyanessigester erhält man z.B. N-TFA-Gly-Gly-OC₂H₅ in 86 % Ausb. sofort analysenrein. Hierbei spielte es keine Rolle, ob die Reaktion 10 h bei Raumtemperatur oder 40 min bei 65 °C ausge- führt wurde oder ob man den freien Aminosäureester oder sein Hydrochlorid unter Zusatz von Triäthylamin verwendete. N-TFA-

Gly-L-Val-OCH₃ und N-TFA-Gly-L-Phe-OCH₃ wurden nach Stehen über Nacht in 80 % Ausb. erhalten. N-TFA-L-Valin-ben- zylamid begann nach dem Zusammengeben der Komponenten in Cyanessigester bei Zimmertemperatur bereits nach 10 min auszu- kristallisieren, Ausb. nach Stehen über Nacht 73 %, Fp 173 °C, [α]_D²⁰ = –62,5° (c = 2,7 in abs. Äthanol).

Die Methode wurde auf ihre Brauchbarkeit bei der Synthese ster- isch stark gehinderter Peptide hinsichtlich der möglichen Race- misierung zunächst am N-TFA-L-Val-L-Val-OCH₃ geprüft. Weder N-TFA-L-Val-OV noch L-Valinmethylester-hydrochlorid wurden vorher gereinigt. Nach Kondensation bei 80 °C (3 1/2 h) in Malon- ester wurde das Lösungsmittel im Hochvakuum abdestilliert und der Rückstand gaschromatographisch untersucht⁵⁾. Gefunden wurden insgesamt 2,2 % an LD- und/oder DL-Verbindung.

Eingegangen am 30. Oktober 1961 [Z 158]

¹⁾ J. Smidt, Vortrag auf der GDCh-Hauptversammlung in Aachen, Sept. 1961; DBP.-Anmeldung des Consortiums f. Elektrochem. Indus- trie, München. — ²⁾ H. J. Hagemeyer jr. u. D. C. Hall, Ind. Engng. Chem. 41, 2920 [1949]. — ³⁾ A. N. Kost u. A. M. Yurkevich, J. allg. Chem. (russ.) 23, 1738 [1953]; (C. A. 49, 5232 [1955]). — ⁴⁾ V = –CH=CH₂. — ⁵⁾ F. Weygand u. Mitarb., Hoppe-Seylers Z. physiol. Chem. 322, 38 [1960]. Die gaschromatographische Diastereoisome- rentrennung von N-TFA-Dipeptid-methylestern wurde inzwischen mit Hilfe von Golay-Säulen weitgehend verallgemeinert und erwies sich als elegante und schnelle Methode zur Prüfung auf Racemisie- rungen bei Peptid-Synthesen (F. Weygand u. A. Prox).

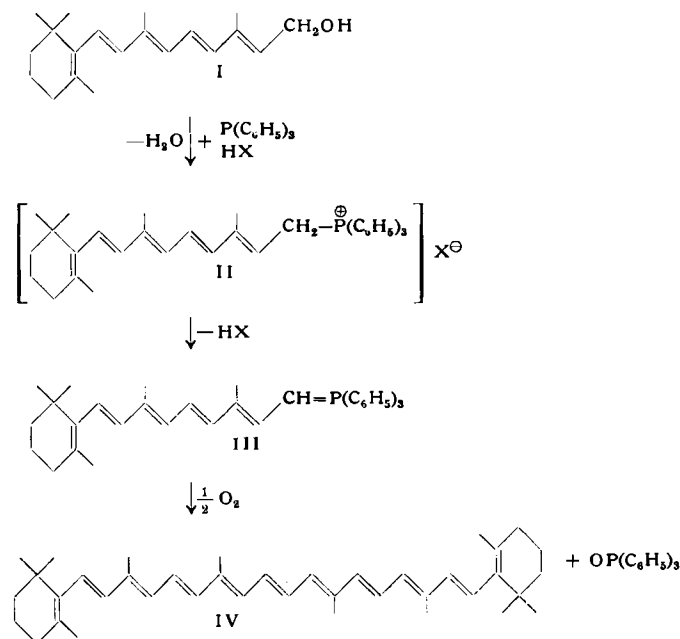
Synthese des β -Carotins aus Vitamin A

Von Priv.-Doz. Dr. H. J. BESTMANN

und Dipl.-Chem. O. KRATZER

Institut für Organische Chemie der T. H. München

Die Olefinbildung bei der Autoxydation von Phosphinalkylidenen¹⁾ ermöglicht die Synthese des β -Carotins aus 2 Molekülen Vitamin A (I):



Aus I läßt sich nach der Methode von H. Pommer und W. Sar- necki²⁾ das Phosphoniumsalz II in praktisch quantitativer Aus- beute gewinnen, das nach den bekannten Methoden der Ylid-Bil- dung in das Triphenylphosphin-axerophyten (III) überführt wer- den kann²⁾. Unterwirft man eine Lösung von III der Autoxyda- tion mit Sauerstoff, so erhält man bei der Aufarbeitung sofort kri- stallisiertes β -Carotin in einer Rohausbeute von 35 % (Fp 168 °C). Nach einmaligem Umkristallisieren liegt reines all-trans- β -Carotin vom Fp 176 °C vor (Ausb. 28 %).

Mit der Synthese weiterer Carotinoide nach dem hier beschrie- benen Prinzip der spiegelsymmetrischen Synthese sind wir be- schäftigt.

Eingegangen am 2. November 1961 [Z 161]

¹⁾ H. J. Bestmann, Angew. Chem. 72, 34 [1960]. — ²⁾ H. Pommer u. W. Sarnecki, DBP. 1068709; H. Pommer, Angew. Chem. 72, 911 [1960].