

Die Eignung der Triazol-Derivate zur Darstellung von Aza-peptiden<sup>[4]</sup> zeigt die Reaktion mit Carbonsäurehydraziden. So entstehen durch Erhitzen (3 Std.) von (2a) mit Cbo-Hydrazin in siedendem wasserfreiem Essigester und von (2d) mit Cbo-Glycin-hydrazid auf 110 °C ohne Lösungsmittel (Molverhältnis jeweils 1:1) unter aminolytischer Ab-spaltung von Triazol die Peptidanalogen (4a) (Ausb. 15 %, Fp = 139–141 °C) und (4b) (Ausb. 55 %, Fp = 79–82 °C).

Eingegangen am 6. Mai 1966 [Z 219]

[\*] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Unterstützung dieser Arbeit, Herrn Dr. Ch. Arndt (Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin) für die Aufnahme der NMR-Spektren.

[1] W. Sieffken, Liebigs Ann. Chem. 562, 105 (1949); St. Goldschmidt u. M. Wick, ibid. 575, 217 (1952).

[2] H. A. Staab, Angew. Chem. 74, 407 (1962); Angew. Chem. internat. Edit. 1, 351 (1962).

[3] J. Gante, Angew. Chem. 78, 334 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 315 (1966).

[4] Zum Begriff „Azapeptide“ vgl. J. Gante, Chem. Ber. 98, 540 (1965).

## Konformationelle Enantiomerie bei einem Derivat des Cyclotrimeratrylens<sup>[1]</sup>

Von Prof. Dr. A. Lüttringhaus und cand. chem. K. C. Peters

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Nach Lindsey<sup>[2]</sup> ist das Hauptprodukt der säurekatalysierten Kondensation von Veratrol mit Formaldehyd das „Cyclotrimeratrylen“ (1) mit neungliedrigem Ring. Als Zwischenprodukt der Kondensation in Salzsäure isolierte Lindsey das Bis-chlormethyl-Derivat (2). Wir konnten alle Ergebnisse von Lindsey sowie die Angaben von Miller und Gesner<sup>[3]</sup> über Konstitution und Konformation von (1) bestätigen.

Der Ersatz einer der sechs Methoxygruppen von (1) durch einen anderen Substituenten ließ eine Molekel, z. B. (3), mit konformationeller Enantiomerie erwarten. Wir setzten (2) mit Brenzcatechin-methyl-benzyläther in Eisessig um (8 Std. bei 120 °C) und konnten (3) mit 45 % Ausbeute gewinnen.

Die durch Chromatographie an SiO<sub>2</sub> mit Benzol/Äther (1:1) gereinigte Substanz erwies sich dünnssichtchromatographisch als einheitlich. 2-Benzoyloxy-3,7,8,12,13-pentamethoxy-tribenzo[a,d,g]cyclononatrien (3) kristallisiert aus Benzol/Petroläther (3:1), Fp = 160–162 °C (unkorr.), UV-Maxima (in Äthanol) bei 232 und 291 m $\mu$  (log ε = 4,51 und 4,01).

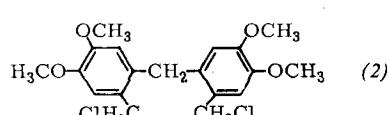
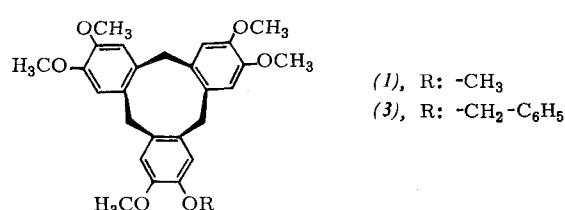
NMR-Spektrum (0,3 M in CDCl<sub>3</sub>, gegen TMS, Gerät: Varian A 60):

Aromat. H: τ = 2,55 (M, 5); τ = 3,02 bis 3,14 (M, 6).

O—CH<sub>2</sub>—Ar: τ = 4,82 (S, 2)

O—CH<sub>3</sub>: τ = 6,12 (S, 12); τ = 6,26 (S, 3)

Ar—CH<sub>2</sub>—Ar: AB-Quadruplett mit Dubletts bei τ = 5,26 und τ = 6,48; Kopplungskonstante jeweils J = 14 Hz (fast vollständiges AX-Verhalten, vgl. [3]).



An „Cellulose-2<sup>1/2</sup>-acetat“ in Benzol<sup>[4]</sup> läßt sich (3) in stabile optische Antipoden spalten. Bereits der erste Durchgang durch eine Säule (1,20 m lang, 2 cm Durchmesser) lieferte zwei Fraktionen mit Drehwerten von  $[\alpha]_{405}^{22} = +4,3^\circ$  und  $-2,5^\circ$ . Nach dem zweiten Durchgang betrugen die Drehwerte  $[\alpha]_{405}^{22} = +7,5^\circ$  und  $-5^\circ$  (gemessen an 1-proz. CHCl<sub>3</sub>-Lösung).

Eingegangen am 12. April 1966 [Z 216]

[1] 2. Mitteilung über Konformations-Enantiomerie. — 1. Mitteilung: A. Lüttringhaus, U. Hess u. H.-J. Rosenbaum, Z. Naturforsch., im Druck.

[2] A. S. Lindsey, J. chem. Soc. (London) 1965, 1685.

[3] B. Miller u. B. D. Gesner, Tetrahedron Letters 1965, 3351.

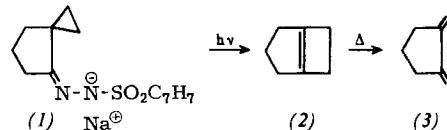
[4] A. Lüttringhaus u. G. Eyring, unveröffentlicht; G. Eyring, Dissertation, Universität Freiburg, 1961.

## Synthese von Δ<sup>3a,5a</sup>-Bicyclo[3.2.0]hepten und Δ<sup>4a,6a</sup>-Bicyclo[4.2.0]octen

Von Prof. Dr. W. Kirmse und Dipl.-Chem. K. H. Pook  
Chemisches Institut der Universität Marburg

Die mehrfach untersuchte Umlagerung von Cyclopropylcarbenen zu Cyclobutenen<sup>[1]</sup> konnten wir auf Verbindungen mit Spiran-Struktur übertragen.

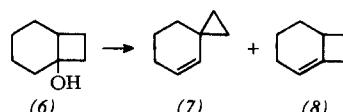
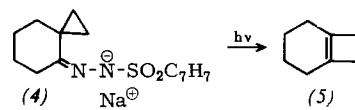
Aus Spiro[2.4]heptan-4-on<sup>[2]</sup> wurde das p-Toluolsulfonylhydrazone (Fp = 159–160 °C) dargestellt. Photolyse (Lampe: Q 81; 4–6 Std.) des Tosylhydrazone-Natriumsalzes (1) in Diäthylenglykoldimethyläther (Diglyme) ergab mit 70 % Ausbeute eine Verbindung C<sub>7</sub>H<sub>10</sub>, Kp = 118–119 °C, n<sub>D</sub><sup>21,5</sup> = 1,4775, welche die Struktur (2) hat. Die thermische Zersetzung von (1) in Diglyme (Zutropfen bei 160 °C) lieferte ein Gemisch aus (2) und 1,2-Bismethylen-cyclopentan (3)<sup>[3]</sup> (Gesamtausbeute 65 %, Molverhältnis ca. 1:1). Kontrollversuche bewiesen, daß sich (2) unter den Bedingungen der Thermolyse in (3) umwandelt.



Die Verbindung (2) zeigt im IR-Spektrum keine C=C-Schwingung, jedoch eine Raman-Bande bei 1677 cm<sup>-1</sup><sup>[4]</sup> (1,2-Dimethylcyclobuten: 1689 cm<sup>-1</sup>). Das NMR-Spektrum enthält Multiplets bei 7,48 τ (4 H) und 7,7–8,1 τ (6 H) (Cyclobuten-CH<sub>2</sub>: 7,46 τ; Cyclopenten-CH<sub>2</sub>: 7,72 und 8,10 τ).

Mit NOCl in Aceton entsteht aus (2) ein blaues unbeständiges Nitrosochlorid. Bei der Hydrierung mit Adams-Katalysator erhält man aus (2) Bicyclo[3.2.0]heptan. Die Ozonolyse von (2) liefert Cycloheptan-1,4-dion.

Analog erhielten wir Δ<sup>4a,6a</sup>-Bicyclo[4.2.0]octen (5) aus Spiro[2.5]octan-4-on<sup>[5]</sup> über das Natriumsalz (4) des Tosylhydrazons (Fp = 173–174 °C) mit 65 % Ausbeute.



Aus Bicyclo[4.2.0]octan-4a-ol (6) ist (5) nicht zugänglich; bei der Pyrolyse des Acetats von (6) entsteht überwiegend Spiro[2.5]oct-4-en (7) neben wenig Δ<sup>4,4a</sup>-Bicyclo[4.2.0]-octen (8)<sup>[5a]</sup>.

Wie das Fehlen von Spiro[2.4]hept-4-en und Spiro[2.5]oct-4-en (7) unter den Reaktionsprodukten von (1) bzw. (4)<sup>[6]</sup> zeigt, wird die Cyclopropylcarben-Umlagerung gegenüber der Wasserstoff-Verschiebung<sup>[7]</sup> bevorzugt. Spiro-olefine wurden als Hauptprodukte aus Spiro[m,n]keton-tosylhydrazonen mit m,n ≥ 3 erhalten<sup>[8]</sup>.

Eingegangen am 18. April 1966 [Z 215]

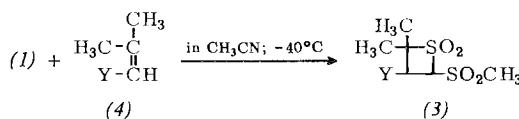
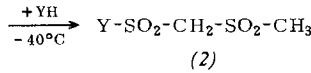
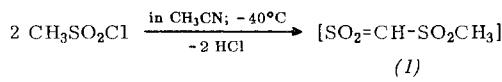
- [1] L. Friedmann u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 82, 1002 (1960); J. A. Smith, H. Shechter, J. Bayless u. L. Friedman, ibid. 87, 659 (1965); P. K. Freeman u. D. G. Kuper, J. org. Chemistry 30, 1047 (1965); J. W. Wilt, J. M. Kosturik u. R. C. Orlowski, ibid. 30, 1052 (1965); W. Kirmse u. K. H. Pook, Chem. Ber. 98, 4022 (1965).
- [2] R. Mayer u. H. J. Schubert, Chem. Ber. 91, 768 (1958); D. E. Applequist u. J. A. Landgrebe, J. Amer. chem. Soc. 86, 1543 (1964).
- [3] A. T. Blomquist, J. Wolinsky, Y. A. Meinwald u. D. T. Longone, J. Amer. chem. Soc. 78, 6057 (1956).
- [4] Herrn Dr. B. Schrader, Dortmund, danken wir für die Aufnahme des Raman-Spektrums.
- [5] M. Hanack u. H. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 686, 8 (1965).
- [5a] M. Hanack, Angew. Chem. 77, 624 (1965), Angew. Chem. internat. Edit. 4, 603 (1965); M. Hanack, persönliche Mitteilung.
- [6] Mit Hilfe authentischer Präparate stellten wir fest, daß nach der katalytischen Hydrierung kein Spiro[2.4]heptan bzw. Spiro[2.5]octan vorlag.
- [7] Wasserstoff-Verschiebung unter Bildung von Olefinen ist eine Hauptreaktion von Alkyl- und Dialkylcarbenen; vgl. W. Kirmse: Carbene Chemistry. Academic Press, New York 1964, Kap. 3.
- [8] A. P. Krapcho u. R. Donn, J. org. Chemistry 30, 641 (1965).

## Über ein bei -40 °C haltbares Sulfen

Von Prof. Dr. G. Opitz, Dr. M. Kleemann,  
cand. chem. D. Bücher, Dipl.-Chem. G. Walz  
und cand. chem. K. Rieth

Chemisches Institut der Universität Tübingen

Versetzt man die Lösung von 0,15 Mol Triäthylamin in 150 ml Acetonitril bei -40 °C innerhalb von 30 min mit 0,10 Mol Methansulfonsäurechlorid, so fällt reines Triäthylaminhydrochlorid (nach 60 min zu 99 %) aus. Aus dem farblosen Filtrat erhält man nach 15 min bei -40 °C mit Dimethylamin, Pyrrolidin, Anilin oder p-Nitrophenol die Methansulfonylmethansulfonsäure-Derivate (2). Das NMR-Spektrum von (2d) in Perdeuteroaceton: 2 H (ortho zu NO<sub>2</sub>) als Dublett (J = 4,5 Hz) bei 1,6 τ, 2 H (meta zu NO<sub>2</sub>) als Dublett



	Y	Fp I [°C]	Ausb. [%]
(2a)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	113–114	60
(2b)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	176	62
(2c)	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH	155–156	63
(2d)	p-O <sub>2</sub> N—C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> —O	123–124	61
(3a)	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> N	114–116	61
(3b)	(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> N	138–139	63 [a]

[a] Ausb. 35 % mit Methansulfonsäureanhydrid anstelle von Methansulfonsäurechlorid.

(J = 4,5 Hz) bei 2,3 τ, 2 H (CH<sub>2</sub>) als Singulett bei 4,5 τ und 3 H (CH<sub>3</sub>) als Singulett bei 6,7 τ. Mit YH = p-O<sub>2</sub>N—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—OD entsteht p-O<sub>2</sub>N—C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>—O—SO<sub>2</sub>—CHD—SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>, welches mit H<sub>2</sub>O raschen D—H-Austausch erfährt. Danach scheidet für das Eliminierungsprodukt (1) eine diketenanaloge Disulfenstruktur mit zwei Methylengruppen aus.

Für das Vorliegen des Methansulfonyl-sulfens (1) sprechen die glatt verlaufenden 1,2-1',2'-Cycloadditionen an Enamine (4) zu (3). Ferner spricht für (1), daß die Produkte (2) und (3) auch bei der Umsetzung von Methansulfonylmethansulfonsäurechlorid<sup>[11]</sup>/Triäthylamin mit YH bzw. einem Enamin in Tetrahydrofuran bei 20 °C entstehen.

Das H—NMR-Spektrum von (3a) in CDCl<sub>3</sub> zeigt Signale bei 4,6 (d, J = 8 Hz, SO<sub>2</sub>CHSO<sub>2</sub>), 6,6 (d, J = 8 Hz, NCH), 6,7 (s, SO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 7,6 (s, N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) und 8,35 τ (s, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>) im Intensitätsverhältnis 1:1:3:6:6. Die Doublets der Ringprotonen von (3b) erscheinen in Aceton bei 4,3 und 6,6 τ, in Pyridin verschiebt sich das erstere Signal nach 3,3 τ; ähnliche Verschiebungen nach tieferem Feld haben wir bei anderen 1,3-Disulfonen beobachtet. Aus (3a) erhält man durch Quaternierung mit Methyljodid und Erhitzen mit wäßrig-alkoholischer Natronlauge Isopropyl-methansulfonylmethyl-sulfon (Fp = 101–102 °C).

Durch Abfangen mit N-Isobut-1-enyl-pyrrolidin zeigte sich, daß (1) in Acetonitril bei -40 °C tagelang haltbar ist (nach 90 Std. bei -38 °C 52-proz. Ausb. an (3b)), sich aber beim Erwärmen ab etwa -30 °C unter Rotbraunfärbung zersetzt. Bei der Gefriertrocknung verbleibt als farbloses Pulver ein Additionsprodukt aus Triäthylamin und (1), dessen Konstitutionsaufklärung im Gange ist.

Eingegangen am 26. April 1966 [Z 208]

- [1] G. Opitz u. G. Walz, unveröffentlicht.

## trans,trans- und cis,cis-1,6-Cyclodecadien aus cis,trans-1,5-Cyclodecadien

Von Dr. P. Heimbach

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung, Mülheim/Ruhr

1,3-Cyclooctadien entsteht aus 1,5-Cyclooctadien mit Fe(CO)<sub>5</sub> bei 7-stdg. Erhitzen auf 115 °C<sup>[1]</sup>. Unter gleichen Bedingungen bildet sich aus cis,trans-1,5-Cyclodecadien (1)<sup>[2]</sup> praktisch ausschließlich cis-1,2-Divinylcyclohexan (2). Diese Valenzisomerisierung<sup>[3]</sup> verläuft wesentlich schneller als die Isomerisierung der Doppelbindungen in (1).

Bei zusätzlicher UV-Bestrahlung ist Fe(CO)<sub>5</sub> bereits bei 20–50 °C als Isomerisierungskatalysator wirksam<sup>[4]</sup>. Wir haben daher eine Lösung von 3 ml Fe(CO)<sub>5</sub> in 400 g (1) bei etwa 60 °C mit einer Hg-Niederdrucktauchlampe (Firma Gräntzel, Karlsruhe) bestrahlt. Dabei bilden sich ohne Valenzisomerisierung cis,cis-1,6-Cyclodecadien (3) und trans,trans-1,6-Cyclodecadien (4).

Reaktionszeit [Std.]	Umsatz [a] von (1) [%]	Ausbeuten [%] [a]		
		(3)	(4)	andere Olefine
0,5	21,4	84	16	—
1	36,3	84	16	—
4	65,7	85,9	13,8	0,3 %
21	86,5	90,3	9,4	0,3 % [b]
48	90,4	92,0	7,5	0,4 % [b]

[a] Umsätze und Ausbeuten wurden gaschromatographisch bestimmt (50 m V<sub>2</sub>A-Kapillarsäule, Siliconöl DC 200, 120 °C, 1 atm Argon, Retentionszeit für (3): 12,3 min, für (4): 13,4 min).

[b] Zwei Verbindungen im Mengenverhältnis 1:1.

(3): Kp = 67 °C/11 Torr; Fp = 28–28,5 °C aus Äthanol (Lit.: 21–22,8 °C<sup>[5]</sup>, 22 °C<sup>[6]</sup>); n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4964 (Lit.: n<sub>D</sub><sup>25</sup> = 1,4972<sup>[5]</sup>); IR-Banden der cis-Doppelbindungen bei 707 cm<sup>-1</sup> (s) und 1655 cm<sup>-1</sup> (m).