

Die Eignung der Triazol-Derivate zur Darstellung von Aza-peptiden^[4] 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 „Azaeptide“ vgl. J. Gante, Chem. Ber. 98, 540 (1965).

Konformationelle Enantiomerie bei einem Derivat des Cyclotrimeratrylens^[1]

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

Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg

Nach Lindsey^[2] 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^[3] 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 SiO₂ mit Benzol/Äther (1:1) gereinigte Substanz erwies sich dünnsschichtchromatographisch als einheitlich. 2-Benzylxyloxy-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 μ (log ε = 4,51 und 4,01).

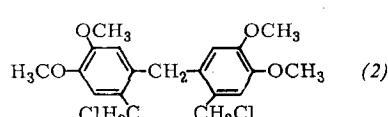
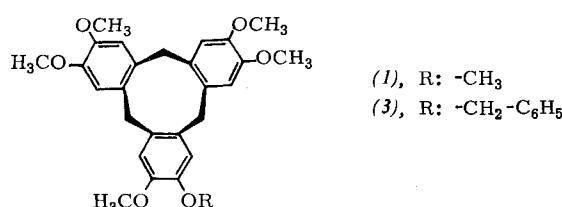
NMR-Spektrum (0,3 M in CDCl₃, gegen TMS, Gerät: Varian A 60):

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

O–CH₂–Ar: τ = 4,82 (S, 2)

O–CH₃: τ = 6,12 (S, 12); τ = 6,26 (S, 3)

Ar–CH₂–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^{1/2}-acetat“ in Benzol^[4] 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 [α]₄₀₅²² = +4,3 ° und -2,5 °. Nach dem zweiten Durchgang betrugen die Drehwerte [α]₄₀₅²² = +7,5 ° und -5 ° (gemessen an 1-proz. CHCl₃-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.

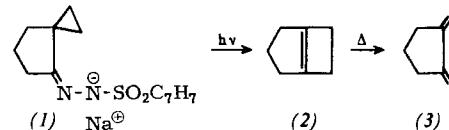
[4] A. Lüttringhaus u. G. Eyring, unveröffentlicht; G. Eyring, Dissertation, Universität Freiburg, 1961.

Synthese von $\Delta^{3a,5a}$ -Bicyclo[3.2.0]hepten und $\Delta^{4a,6a}$ -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^[1] konnten wir auf Verbindungen mit Spiran-Struktur übertragen.

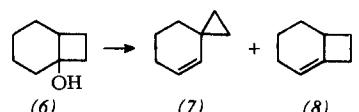
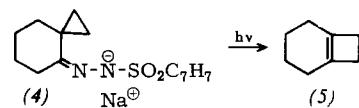
Aus Spiro[2.4]heptan-4-on^[2] wurde das p-Toluolsulfonylhydrazon (Fp = 159–160 °C) dargestellt. Photolyse (Lampe: Q 81; 4–6 Std.) des Tosylhydrazon-Natriumsalzes (1) in Diäthylenglykoldimethyläther (Diglyme) ergab mit 70 % Ausbeute eine Verbindung C₇H₁₀, Kp = 118–119 °C, n_D^{21,5} = 1,4775, welche die 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)^[3] (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⁻¹^[4] (1,2-Dimethylcyclobuten: 1689 cm⁻¹). Das NMR-Spektrum enthält Multiplets bei 7,48 τ (4 H) und 7,7–8,1 τ (6 H) (Cyclobuten-CH₂: 7,46 τ; Cyclopenten-CH₂: 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 $\Delta^{4a,6a}$ -Bicyclo[4.2.0]octen (5) aus Spiro[2.5]octan-4-on^[5] 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 $\Delta^{4,4a}$ -Bicyclo[4.2.0]octen (8)^[5a].