

Verb.	Fp (°C)	UV λ_{\max} (nm) (log ϵ) (in n-Hexan)	NMR (τ) [a]
(1)	158–159 blaue Schuppen (Ligroin)	298 (4.67), 376 (3.79), 561 (2.69), 607 (2.56), 668 (2.07)	0.60 (H-4/s), 1.80 (H-8/d; J = 10 Hz), 1.97 (H-1, H-3/m), 2.20 (H-2/t; J = 4 Hz), 2.60 (H-7/d; J = 10 Hz), 2.40–2.65 (C ₆ H ₅ /m) (CDCl ₃)
(2b)	126 gelbe Kristalle (Petroläther)	231 (4.16), 269 (4.01), 318 (3.51), 404 (2.75)	2.42 (C ₆ H ₅ /m), 3.24 (1 H/m), 4.02 (3 H/m), 4.50 (1 H/s), 5.55 (1 H/d; J = 8 Hz), 7.34–8.92 (–(CH ₂) ₆ –/m) (CCl ₄)
(3a)	138–139 blaue Kristalle (Ligroin)	248 (4.26), 292 (4.78), 338 (3.75), 352 (3.85), 590 (2.66), 612 (2.65), 643 (2.65), 713 (2.28)	1.49 (H-4/s), 1.70 (H-8/d; J = 10 Hz), 2.10 (H-2/t; J = 4 Hz), 2.63 (H-1, H-3/d; J = 4 Hz), 2.75 (H-7/d; J = 10 Hz), 2.89 (2 C ₆ H ₅ /s) (CDCl ₃)
(3b)	56 blaue Blättchen (Petroläther)	240 (4.17), 281 (4.80), 287 (4.77), 301 (3.98), 322 (3.37), 330 (3.51), 333 (3.59), 345 (3.69), 349 (3.79), 361 (3.08), 580 (2.54), 601 (2.52), 632 (2.53), 662 (2.26), 700 (2.23)	1.83 (H-4/s), 1.95 (H-8/d; J = 10 Hz), 2.30 (H-2/t; J = 4 Hz), 2.87 (H-1, H-3/d; J = 4 Hz), 3.04 (H-7/d; J = 10 Hz), 6.83–7.17 (–(CH ₂) ₂ –/m), 7.93–8.80 (–(CH ₂) ₄ –/m) (CCl ₄)
(5a)	201–202 blaue Kristalle (Ligroin)	245 (4.41), 295 (4.79), 337 (3.74), 353 (4.81), 588 (2.73), 608 (2.71), 642 (2.70), 708 (2.32)	1.59 (H-8/d; J = 10 Hz), 2.21 (H-2/t; J = 4 Hz), 2.55 (H-1, H-3/m), 2.69 (H-7/d; J = 10 Hz), 2.88 (C ₆ H ₅ /s), 2.94 (C ₆ H ₅ /s), 3.24 (C ₆ H ₅ /s) (CDCl ₃)
(5b)	78 blaue Blättchen (Petroläther)	251 (4.41), 289 (4.75), 293 (4.76), 297 (4.75), 339 (3.63), 349 (3.73), 353 (3.72), 365 (3.29), 582 (2.68), 605 (2.66), 635 (2.64), 703 (2.27)	2.00 (H-8/d; J = 10 Hz), 2.31 (H-2/t; J = 4 Hz), 2.72 (H-1, H-3/m), 2.75 (C ₆ H ₅ /s), 3.09 (H-7/d; J = 10 Hz), 6.32–8.97 (–(CH ₂) ₆ –/m) (CCl ₄)

[a] TMS als interner Standard.

den Woodward-Hoffmann-Regeln^[5] verbotene disrotatorische thermische Valenzisomerisierung von (1) zu (7) bzw. (8) und anschließende Benzonitril- bzw. Blausäure-Abspaltung zu den Pentalenen (9) bzw. (10) — die mit Tolan gleichfalls zu (3a) bzw. (5a) weiterreagieren könnten^[6] — ließ sich experimentell ausschließen^[3]: 1-Methyl-6-phenyl-5-aza-azulen und 4-Methyl-6-phenyl-5-aza-azulen liefern mit Tolan unterschiedliche Azulene. Bei der Reaktionsfolge (1) → (7) → (9) sollte jedoch aus beiden Aza-azulenen 1-Methyl-pentalen und damit das gleiche Methyl-diphenyl-azulen oder ein identisches Isomergemisch resultieren.

Einen Beweis für die Bildung von 1,4-Addukten bei der Umsetzung von (1) mit Acetylenen erbrachte die Reaktion von (1) mit Cyclooctin^[7] im Molverhältnis 1 : 4 bei 170 °C (Reaktionszeit: 15 s). Dabei kann man 25 % des 1,4-Adduktes (2b) isolieren, dessen Alder-Rickert-Spaltung (250 °C; 30 s) 60 % des 5,6,7,8,9,10-Hexahydrocycloocta[7]azulens (3b) und eine geringe Menge 3-Phenyl-5,6,7,8,9,10-hexahydrocycloocta[c]pyridin (6b) liefert. Im Gegensatz zu (2b) zerfällt das gleichfalls zu erwartende gespannte Spiro-Addukt (4b) bereits unter den Reaktionsbedingungen unter Bildung von 30 % des 6-Phenyl-7,8,9,10,11,12-hexahydrocycloocta[e]-azulens (5b).

Das Heteroatom im siebengliedrigen Ring des 5-Aza-azulensystems verändert die Elektronenverteilung und vermindert die π -Elektronendelokalisierung gegenüber dem Azulensystem^[8]. Dies dürfte für die 1,4-Addition des α,β -ungesättigten Azomethinteilstücks in (1) an die Alkine verantwortlich sein. Als mechanistische Alternativen bieten sich die Diels-Alder-Reaktion „mit inversem Elektronenbedarf“^[9] sowie eine zweistufige Cycloaddition an. Der Zerfall der 1,4-Addukte (2) und (4) zum carbocyclischen Azulenderivat (3) und zum Pyridin (6) bzw. zum carbocyclischen Azulenderivat (5) profitiert von dem mit der Bildung cyclischer konjugierter Systeme verbundenen Energiegewinn.

Eingegangen am 29. November 1969 [Z 128]

[*] Prof. Dr. K. Hafner, cand. chem. J. Häring und Dr. W. Jäkel
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] W. Treibs, Naturwissenschaften 47, 156 (1960); K. Hafner u. K. L. Moritz, Liebigs Ann. Chem. 650, 92 (1961). Nach V. Orfanos (Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1968) vereinigt sich 4,8-Bis(dimethylamino)azulen-5,6-dicarbonsäure-dimethylester mit Acetylendicarbonsäure-dimethylester zu einem orangeroten 1:1-Addukt vom Fp = 126–128 °C, dessen Konstitution noch nicht endgültig geklärt werden konnte. Aceheptylene (Cyclohept[cd]azulene) sind zu Diels-Alder-Reaktionen mit Maleinsäureanhydrid und Tetracyanäthylen befähigt: K. Hafner u. J. Schneider, Liebigs Ann. Chem. 624, 37 (1959); K. Hafner u. G. Schneider, ibid. 672, 194 (1964).

[2] K. Hafner u. M. Kreuder, Angew. Chem. 73, 657 (1961); K. Hafner, K. H. Häfner, C. König, M. Kreuder, G. Ploss, G. Schulz, E. Sturm u. K. H. Vöpel, ibid. 75, 35 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 123 (1963).

[3] W. Jäkel, Dissertation, Technische Hochschule Darmstadt 1968. Die bisherigen Ergebnisse einer massenspektroskopischen Untersuchung der Gasphasenpyrolyse von (1) schließen dessen Zerfall in (9) und Benzonitril nicht aus.

[4] Von allen beschriebenen Verbindungen wurden korrekte Analysendaten erhalten.

[5] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).

[6] E. Le Goff, J. Amer. chem. Soc. 84, 3975 (1962).

[7] G. Wittig u. H. L. Dorsch, Liebigs Ann. Chem. 711, 46 (1968).

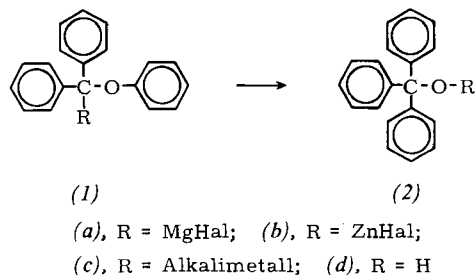
[8] U. Müller-Westerhoff u. K. Hafner, Tetrahedron Letters 1967, 4341; H. J. Lindner, Chem. Ber. 102, 2464 (1969).

[9] J. Sauer, Angew. Chem. 79, 76 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 16 (1967).

Ionisation und Umlagerung von Diphenylphenoxy-methylmagnesiumchlorid^[**]

Von H. F. Ebel, V. Dörr und B. O. Wagner^[*]

Bei einer früheren^[1] Untersuchung der Umlagerung metallierter Äther (Wittigsche Ätherumlagerung) wurde der Eigenschaftssprung zwischen den Magnesium- und Zinkderivaten (1a) und (1b) des Diphenylphenoxy-methyls einerseits und den Alkalimetallderivaten (1c) andererseits betont. Während (1a) und (1b) farblos sind und sich nicht in die Triphenylmethanolate (2a) bzw. (2b) umlagern, gehen die tiefroten Alkalimetallderivate (1c) langsam in die Triphenylmethanolate (2c) über.



Spektrale Eigenschaften und Umlagerungstendenz hängen von dem (in den Formeln nicht spezifizierten) Charakter der am Metall angreifenden Bindungen ab: Farblos und zur Umlagerung bereit sind nur die Derivate (1) mit C–R-Ionen-

bindung. Wir haben jetzt gefunden, daß Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT), dessen überragendes Solvationsvermögen für Organomagnesium^[2,3]- und andere Organometall-Verbindungen^[3] bereits vielfach belegt ist und das kürzlich das „Supersolvens“ der Carbanionchemie genannt wurde^[4], die Eigenschaften von (1a) entscheidend zu ändern vermag.

Tropft man bei 65 °C eine Lösung von Isopropylmagnesiumchlorid [mindestens 2 Äquiv., bezogen auf (1d)] in THF zu Diphenylphenoxymethan (1d), so entsteht eine farblose Lösung. Gibt man jetzt HMPT (30 Äquiv.) zu, so erwärmt sich die Mischung bis zum Sieden und färbt sich langsam tiefrot. Nach 96 Std. enthält das Hydrolysat kein (1d) mehr (Gaschromatographie: 10 m SE 30-Säule, 5% auf Chromosorb W, 24 ml N₂/min, 250 °C), und das Produkt zeigt nach einmaliger Umkristallisation den Schmelzpunkt des Triphenylmethanols (2d) (Fp = 161–161,4 °C). In reinem HMPT bei 110 °C ist die Umlagerung nach 30 min vollständig (s. Arbeitsvorschrift).

Eine 0.13 N Lösung von (1d) in Äther wurde mit überschüssigem Isopropylmagnesiumchlorid in Gegenwart von HMPT mehrere Std. zum Sieden erhitzt und dann in einer geschlossenen Apparatur im Verhältnis 1 : 1000 bis 1 : 125 mit THF verdünnt. Die Lösungen zeigten eine wohlausgeprägte Absorptionsbande, $\lambda_{\max} = 461$ nm, die das Lambert-Beer-Gesetz befolgte. Die Bande ist bis auf eine Verschiebung um 12 nm nach längeren Wellen identisch mit der früher^[1] für (1c) gemessenen. Wahrscheinlich bildet (1a), Hal = Cl, in Gegenwart von HMPT solvensgetrennte Ionenpaare; zu analogen Ergebnissen führen unsere Messungen an den Magnesiumchloridderivaten des Diphenylmethans, Triphenylmethans und Fluorens^[5].

Wir haben an einem einfachen Modell auf chemischem und spektroskopischem Wege gezeigt, daß Organomagnesium-Verbindungen ausgeprägt carbanionoid^[6] Eigenschaften annehmen können.

Arbeitsvorschrift:

Zu 100 ml einer ätherischen Lösung von 0.097 mol Isopropylmagnesiumchlorid tropft man unter Argon 0.60 mol HMPT. In die nach Abdestillieren des Äthers erhaltene blaßgelbe, viskose Lösung werden 0.04 mol (1d) bei 110 °C eingetragen. Unter Gasentwicklung (Propan!) und Rotfärbung tritt Auflösung ein. Nach 30 min kühlt man im Eisbad und versetzt mit dem doppelten Volumen 5 N HCl. Das in farblosen Kristallen ausfallende (2d) (Ausbeute 95% nach Absaugen, Waschen mit Wasser und Trocknen) schmilzt nach einmaliger Kristallisation aus Äthanol bei 161–161.5 °C, Reinausbeute 83%.

Eingegangen am 17. Dezember 1969 [Z 131]

[*] Priv.-Doz. Dr. Hans F. Ebel, Dipl.-Chem. V. Dörr und Dr. B. O. Wagner
Organisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Wirtschaftsministerium/Landesgewerbeamt Baden-Württemberg unterstützt.

[1] G. Wittig u. E. Stahnecker, Liebigs Ann. Chem. 605, 69 (1957).

[2] H. F. Ebel u. R. Schneider, Angew. Chem. 77, 914 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 878 (1965).

[3] H. Normant, Angew. Chem. 79, 1029 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1046 (1967).

[4] S. J. Rhoads u. R. W. Holder, Tetrahedron 25, 5443 (1969).

[5] H. F. Ebel (Vortr.), B. O. Wagner u. V. Dörr, Vortrag auf der Chemiesozientagung, Karlsruhe 1969.

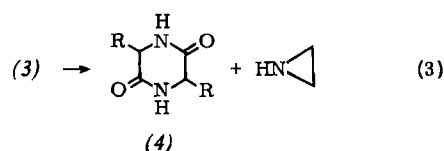
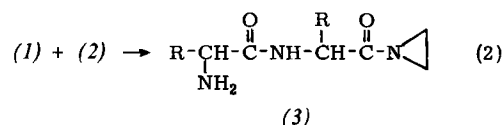
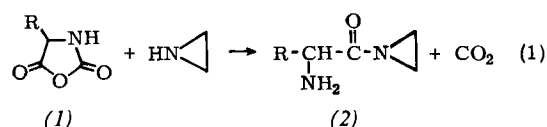
[6] H. F. Ebel, Fortschr. chem. Forsch. 12, 387 (1969).

Diketopiperazine aus Leuchsschen Anhydriden^[1] [**]

Von P. Rosenmund und K. Kaiser^[*]

Leuchssche Anhydride (1,3-Oxazolidin-2,5-dione) (1) aus DL-Aminosäuren reagieren augenblicklich bei Raumtemperatur in Gegenwart von Aziridin unter CO₂-Entwicklung in hohen Ausbeuten und großer Reinheit zu Diketopiperazinen (Piperazin-2,5-dionen) (4). Als Lösungsmittel dienten wasserfreies THF sowie wasserfreies und 95-proz. Äthanol. Die Ausbeuten an (4) waren am größten, wenn die Leuchsschen Anhydride in kleinen Portionen zu einem Überschuß Aziridin gegeben wurden. Bei Parallelversuchen ohne Aziridin und in Gegenwart anderer Amine wie Triäthylamin oder Diäthylamin bildeten sich keine Diketopiperazine.

Unter Berücksichtigung der Lösungsmittelunabhängigkeit und der Tatsache, daß Aziridin offensichtlich katalytisch wirkt, halten wir den abgebildeten Reaktionsablauf für wahrscheinlich.



	R	(4), Ausb. (%)	(4), Fp (°C)
(a)	C ₆ H ₅ CH ₂	80	297–300
(b)	C ₆ H ₅	75	260
(c)	CH ₃	78	270
(d)	C ₆ H ₅ CH ₂ OCONH(CH ₂) ₄	73	205

Reaktion (1) ist wegen der verhältnismäßig geringen Nucleophilie des Aziridins langsam, so daß die Konzentration an (2) klein bleibt. Die Reaktion von (2) mit (1) ergibt das Di-peptid-azirid (3), welches unter sehr schneller Cyclisierung zu (4) Aziridin freisetzt, das erneut reagieren kann. Hierdurch wird die sonst sehr leicht eintretende Polymerisation — besonders in Gegenwart überschüssiger Base — weitgehend verhindert. Daß Reaktion (3) schnell verläuft, führen wir darauf zurück, daß (3) den Charakter eines aktivierten Carbonsäurederivates hat.

Dies haben wir durch folgende Beobachtungen erhärten können: Behandelt man N-Trifluoracetyl-phenylalanyl-azirid (erhalten aus Trifluoracetyl-phenylalanin und Aziridin nach der Anhydridmethode in 72-proz. Ausbeute, Fp = 107 bis 108 °C) zur Abspaltung des Trifluoracetylrestes mit 0.2 N NaOH bei Raumtemperatur^[2], so bildet sich ausschließlich Phenylalanin; der Aziridinrest ist also mindestens ebenso labil wie die Trifluoracetylgruppe gebunden. Die Verseifung mit halbkonzentriertem wäßrigem Ammoniak liefert Phenylalanylamid (87%). Außerdem setzt Na-Äthanolat in Äthanol aus N-Trifluoracetyl-phenylalanyl-azirid Aziridin frei.

Allgemeine Arbeitsvorschrift:

In eine Lösung von 0.3 ml Aziridin in 3 ml Äthanol (THF) wird das Leuchssche Anhydrid (1) bei Raumtemperatur unter gutem Rühren in kleinen Portionen (10 mg) eingetragen und abgewartet, bis das Eingetragene sich jeweils unter CO₂-Entwicklung klar gelöst hat. Man beendet das Eintragen,