

Tabelle I. Ausbeuten der einzelnen Kondensationsschritte [a], bezogen auf die vorhergehende Stufe.

(pdT) ₂	(pdT) ₃	(pdT) ₄	(pdT) ₅	(pdT) ₆
35%	50%	78%	33%	38%

[a] Reaktionszeit 15 Std., fünf- bis zehnfacher Überschuß an Phosphatkomponente.

Eingegangen am 24. Februar 1970 [Z 174]

[*] Dr. W. Freist und Prof. Dr. F. Cramer
Max-Planck-Institut für experimentelle Medizin
34 Göttingen, Hermann-Rein-Straße 3

[**] Wir nehmen an, daß sich bevorzugt die Methylgruppe umsetzt.

[***] Die tertiäre OH-Gruppe der Benzhydrol-Gruppierung bildet unter diesen Bedingungen keine Phosphorsäureester.

[1] H. Hayatsu u. H. G. Khorana, J. Amer. chem. Soc. 88, 3182 (1966); 89, 3880 (1967); F. Cramer u. H. Köster, Angew. Chem. 80, 488 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 473 (1968); L. R. Melby u. D. R. Strobach, J. Amer. chem. Soc. 89, 450 (1967); J. org. Chemistry 34, 421 (1969).

[2] G. M. Blackburn, M. J. Brown u. M. R. Harris, J. chem. Soc. (London) C 1967, 2438.

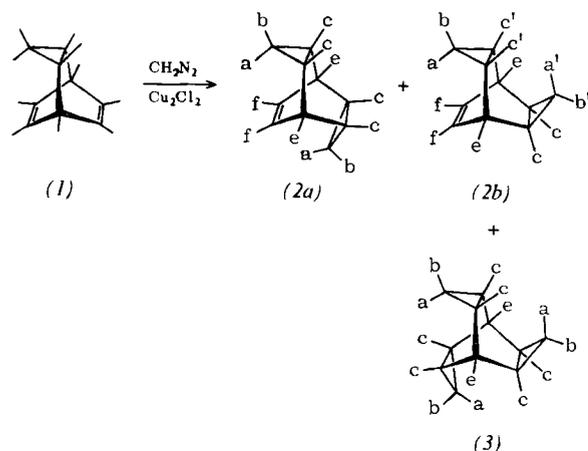
[3] Vgl. W. Freist, R. Helbig u. F. Cramer, Chem. Ber., 103, 1032 (1970).

„Trishomobarrelen“ und „Trishomobullvalen“

Von Armin de Meijere und Christian Weitmeyer^[*]

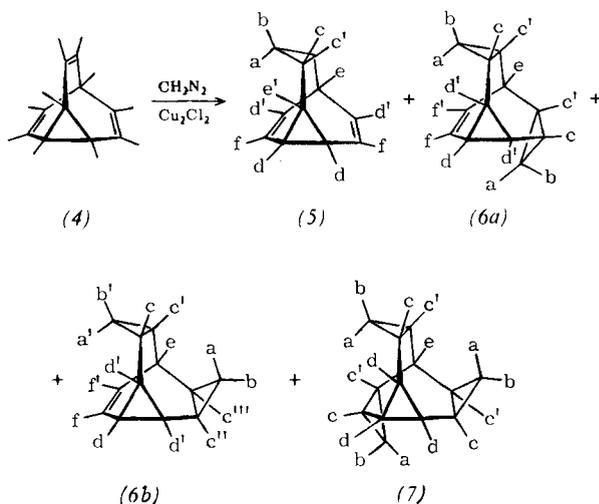
Die Stabilisierung eines Carboniumions durch α -ständige Cyclopropylgruppen ist vielfach belegt^[1]. In diesem Zusammenhang verdienen die hochsymmetrischen Verbindungen „Trishomobarrelen“ (3)^[2a] und „Trishomobullvalen“ (7)^[2b] Interesse, weil sie ringfixierte Tricyclopropylmethyl-Systeme^[3] sind. Ihre Brückenkopf-Reaktivitäten sollten demzufolge eine Sonderstellung einnehmen^[4]. Die Synthese dieser neuartigen Kohlenwasserstoffe möchten wir mitteilen^[5].

„Homobarrelen“ (1)^[6] wurde mit Diazomethan in Gegenwart von Kupfer(I)-chlorid umgesetzt. Durch präparative Gaschromatographie konnten neben (1) (1%) die isomeren „Bishomobarrelene“ (2a) (46%) und (2b) (25%) sowie das „Trishomobarrelen“ (3) (27%) isoliert werden.



Analog lieferte die durch Kupfer(I)-chlorid katalysierte Umsetzung von Bullvalen^[7] (4) mit Diazomethan ein Gemisch von (4) (14%), „Homobullvalen“ (5) (33%), zwei isomeren „Bishomobullvalenen“ (6a) (15%) und (6b) (27%) sowie „Trishomobullvalen“ (7) (10%).

Die Zuordnung der Strukturen stützt sich im wesentlichen auf die spektroskopischen Befunde. Eine Unterscheidung von (2a) und (2b) ist nach den NMR-Spektren aufgrund des weitreichenden Abschirmungseffektes der Cyclopropanringe auf die olefinischen Protonen^[8] möglich. In (2a) wirken zwei Cyclopropanringe in dieser Weise auf die olefinischen Protonen; dementsprechend erscheint ihr Signal nach $\tau = 4.73$ verschoben gegenüber $\tau = 4.06$ bei (2b) und $\tau = 3.54$ für die nicht zusätzlich abgeschirmten olefinischen Protonen in (1)^[6].



Das „Homobullvalen“ (5)^[9] ist wegen seines Homotropiliden-Systems ein Molekül mit fluktuierenden Bindungen, wie durch das NMR-Spektrum bestätigt wird. Die Isomeren (6a) und (6b) können analog (2a) und (2b) unterschieden werden. Wegen der gegenüber dem Barrelen-System „einseitig aufgeweiteten“ Struktur dieser Moleküle wirken die beiden Cyclopropanringe in (6a) nur auf eines der beiden olefinischen Protonen abschirmend ($\tau = 5.00$ für H^f und $\tau = 4.32$ für $H^{f'}$), während in (6b) dieser Effekt wiederum wesentlich kleiner ist ($\tau = 4.32 - 4.72$ für H^f und $H^{f'}$).

Die gleichsinnige Anordnung aller drei Cyclopropanringe in (3)^[9] und (7)^[9] wird bereits durch die Betrachtung von Molekülmodellen nahegelegt. Sie wird bewiesen durch die Verhältnisse der NMR-Signalintensitäten [(3): $H^a:H^c:H^b = 3:6:3$; (7): $H^a:(H^c + H^d):H^b = 3:9:3$], für (3) zusätzlich durch das relativ linienarme IR-Spektrum, das nur mit der hochsymmetrischen Struktur [Punktgruppe C_{3h} für (3)] vereinbar ist.

Eingegangen am 2. März 1970 [Z 180]

[*] Dr. A. de Meijere und cand. chem. C. Weitmeyer
Organisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Windausweg 2

[1] Literaturhinweise hierzu s. in [4a].

[2] Systematischer Name: a) Pentacyclo[3.3.3.0^{2,4}.0^{6,8}.0^{9,11}]-undecan; b) Hexacyclo[4.4.3.0^{2,4}.0^{5,7}.0^{8,10}.0^{11,13}]tridecan.

[3] H. A. Hart u. J. M. Sandri, J. Amer. chem. Soc. 81, 320 (1959); H. A. Hart u. P. A. Law, ibid. 84, 2462 (1962); 86, 2957 (1964); H. S. Tremper u. D. D. Shillady, ibid. 91, 6341 (1969).

[4] a) P. von R. Schleyer u. V. Buss, J. Amer. chem. Soc. 91, 5880 (1969); b) J. C. Martin u. B. R. Ree, ibid. 91, 5882 (1969).

[5] Über ein mehrfach substituiertes Derivat des „Trishomobarrelen“ berichteten H. Prinzbach, M. Klaus u. W. Mayer, Angew. Chem. 81, 902 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 883 (1969).

[6] J. Daub u. P. von R. Schleyer, Angew. Chem. 80, 446 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 468 (1968).

[7] G. Schröder, Chem. Ber. 97, 3140 (1964).

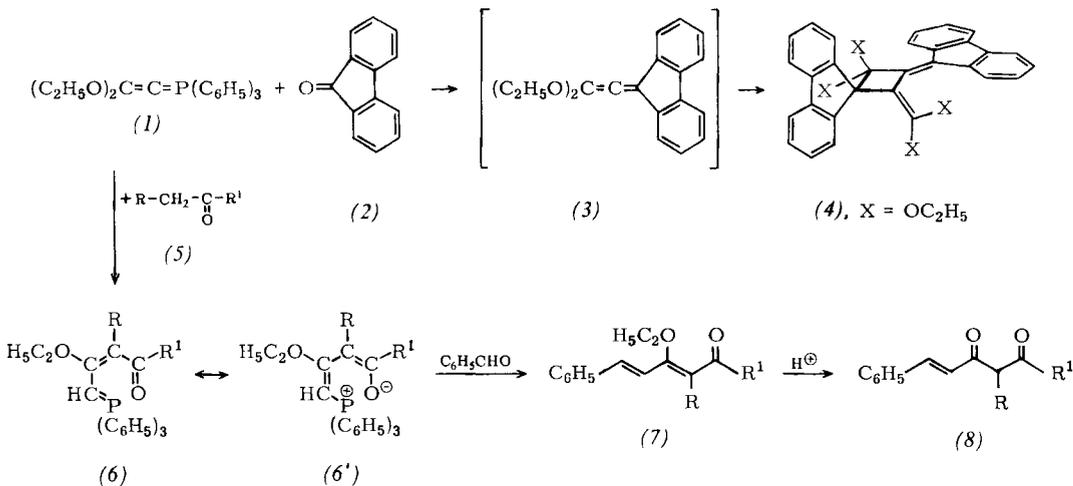
[8] K. Tori u. K. Kitahonoki, J. Amer. chem. Soc. 87, 386 (1965).

[9] Von dieser Verbindung wurden befriedigende C,H-Analysenwerte erhalten.

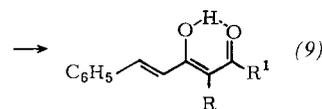
Reaktionen von 2,2-Diäthoxyvinyliden-triphenylphosphoran mit Ketonen. Synthese von 1,3-Dioxo-4-penten und deren Enoläthern

Von Hans-Jürgen Bestmann und Rolf W. Saalfrank^[*]

2,2-Diäthoxyvinyliden-triphenylphosphoran (1)^[1] reagiert mit Fluorenon (2) in einer Wittig-Reaktion zum Allen (3), das sofort zu (4) dimerisiert (Fp = 184°C, Ausb. 65%). Die Struktur von (4) wurde durch Abbau-Reaktionen gesichert.



	R	R ¹	(6)		(7)		(8)	
			Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a)	H	C ₆ H ₅	174	65	85	57	111	95
(b)	H	CH ₃	146	55	50	53	86	94
(c)	-(CH ₂) ₄ -		177	69	51	51	93	81
(d)	H	OC ₂ H ₅	166	74	55	66		



Vollständig anders verläuft die Reaktion von (1) mit Ketonen (5), die in α -Stellung zur Carbonylgruppe eine Methylengruppe tragen. Durch Michael-Addition und anschließende Äthanolabspaltung bilden sich die stabilen Ylide (6). Für eine starke Beteiligung der mesomeren Form (6') spricht die Verschiebung der Carbonylbande nach 1582–1597 cm^{-1} bei (6a)–(6c) und nach 1645 cm^{-1} bei (6d). Für R=H ist das Signal dieses Protons durch Fernkopplung mit dem Phosphor in ein Dublett aufgespalten ($^4J_{PH} = 6.5$ Hz). Die Kopplung zwischen Phosphor und dem α -H-Atom ist temperaturabhängig^[2].

Die Alkylidientriphenylphosphorane (6) reagieren mit Aldehyden, z. B. Benzaldehyd, zu den Enoläthern (7) von 1,3-Dioxo-4-penten (C₆H₅-CH=CH: J_{HH} = 15.9 Hz), die sich durch Säuren in die freien Dicarboxylverbindungen (8) spalten lassen. Die Verbindungen (8) liegen nach den ¹H-NMR-Spektren praktisch vollständig als Enole (9) vor [$\tau = -5.37$ bis -6.72 (OH/s)]. Bei der Spaltung von (7d) tritt unter den angewendeten Bedingungen Verseifung und Decarboxylierung unter Bildung von Benzylidenaceton ein.

Arbeitsvorschrift:

Aus 2,2-Diäthoxy-vinyl-triphenylphosphonium-tetrafluoroborat^[1] stellt man nach der Natriumamidmethode eine salzfreie, benzolische Ylidlösung^[3] her und läßt dazu die äquivalente Menge des Ketons tropfen. Nach 20 Std. Rühren bei Raumtemperatur wird das Benzol im Vakuum abdestilliert und der Rückstand aus Essigester umkristallisiert.

Das so gewonnene rotbraune bis gelbe (6) wird in wasserfreiem Benzol gelöst, mit der äquivalenten Menge Benzaldehyd versetzt und 4 Std. unter Rückfluß gekocht. Nach Abdestillieren des Lösungsmittels digeriert man den Rückstand mit Petroläther, filtriert das ungelöste Triphenylphosphinoxid ab und destilliert vom Filtrat den Petroläther fort. Aus dem Rückstand erhält man durch Umkristallisieren aus Äthanol bei -30 bis -40 °C die Verbindung (7).

Der Enoläther (7) wird 30 min in heißer 25-proz. Schwefelsäure gerührt. Darauf filtriert man, löst die Kristalle in Methylchlorid, trocknet über MgSO₄, vertreibt das Lösungsmittel und kristallisiert die Verbindung (8) aus Äther oder Äthanol bei -60 °C um.

Eingegangen am 2. März 1970 [Z 172]

[*] Prof. Dr. H. J. Bestmann und
Dipl.-Chem. R. W. Saalfrank
Institut für Organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

[1] H. J. Bestmann, R. W. Saalfrank u. J. P. Snyder, *Angew. Chem.* 81, 227 (1969); *Angew. Chem. internat. Edit.* 8, 216 (1969).

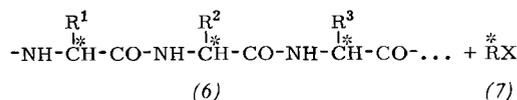
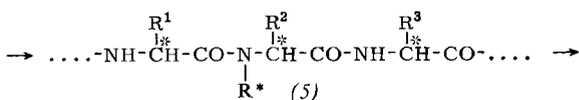
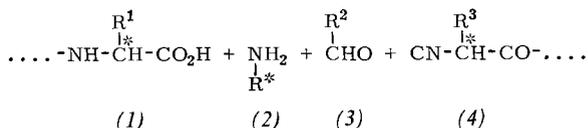
[2] Vgl. dazu H. J. Bestmann u. J. P. Snyder, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 3936 (1967); H. J. Bestmann, H. G. Liberda u. J. P. Snyder, *ibid.* 90, 2963 (1968).

[3] H. J. Bestmann, *Angew. Chem.* 77, 609, 651, 850 (1965); *Angew. Chem. internat. Edit.* 4, 583, 645, 830 (1965).

Sterisch gezielte Synthesen von planaren Chiroiden

Von Dieter Marquarding, Hans Klusacek, George Gokel, Peter Hoffmann und Ivar Ugi[*]

Das Gelingen von Peptid-Synthesen durch asymmetrisch induzierte Vierkomponenten-Kondensationen^[1-3] hängt in



hohem Maße von der Amin-Komponente (2) ab^[3]. An (2) sind in diesem Zusammenhang drei Forderungen zu stellen:

a) Die Kondensation von (2) mit (1), (3) und (4), gegebenenfalls über die Schiff-Base aus (2) und (3), soll rasch und in hoher Gesamtausbeute ablaufen^[2].

b) Bei der Kondensation muß (2) als asymmetrisch induzierende sterische Matrix dienen und bewirken, daß die entstehende Aminosäure-Einheit (5) weitgehend sterisch einheitlich in der gewünschten Konfiguration aufgebaut wird.

c) Der Rest R* muß unter schonenden Bedingungen, z. B. mit kalter Ameisensäure oder Trifluoressigsäure, aus (5) abspaltbar sein, und zwar möglichst so, daß (2) aus (7) regeneriert werden kann.

Unter allen bisher untersuchten^[2] Aminen (2) erfüllen nur die Amine vom Typ (2a) die Forderungen a)–c)^[4,5].