

5,5,5-Trifluor-3-methyl-1-phenyl-4-trifluormethyl-3-aza-1-penten-phosphonsäure-dimethylester (5a)

5.34 g (20 mmol) (1a)^[3] werden mit 2.48 g (20 mmol) Trimethylphosphit (4a) fünf Tage bei Raumtemperatur stehengelassen. Danach wird aus CCl_4 umkristallisiert; Ausbeute 4.0 g (51%) (5a).

Eingegangen am 2. November 1971 [Z 571]

[1] Additionsreaktionen an trifluormethyl-substituierte 2-Aza-1,3-butadiene, 2. Mitteilung. – Als 1. Mitteilung gilt: K. Burger, G. George u. J. Fehn, Liebigs Ann. Chem., im Druck.

[2] K. Burger, vorgetragen beim 6. Internat. Symposium on Fluorine Chemistry, Juli 1971, Durham, England.

[3] K. Burger, G. Dirnsteiner u. J. Fehn, Liebigs Ann. Chem. 747, 45 (1971).

[4] K. Burger, J. Fehn u. E. Moll, Chem. Ber. 104, 1826 (1971).

[5] S. O. Grim u. J. H. Ambrus, J. Org. Chem. 33, 2993 (1968).

[6] A. J. Speziale u. K. W. Ratts, J. Org. Chem. 28, 465 (1963).

[7] G. George, Diplomarbeit, Technische Universität München 1971.

[8] Herrn Priv.-Doz. Dr. A. Schmidpeter, Universität München, danken wir für die Aufnahmen der ^{31}P -NMR-Spektren.

[9] F. Ramirez, O. P. Madan u. S. R. Heller, J. Amer. Chem. Soc. 87, 731 (1965).

[10] A. M. Aguiar u. D. Daigle, J. Org. Chem. 30, 3527 (1965); W. A. Anderson, R. Freeman u. C. A. Reilly, J. Chem. Phys. 39, 1518 (1963); S. Cawley u. S. S. Danyluk, J. Phys. Chem. 68, 1240 (1964); S. L. Manatt, G. L. Juinall u. D. D. Elleman, J. Amer. Chem. Soc. 85, 2664 (1963).

[11] F. Ramirez u. G. V. Loewengart, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2293 (1969).

[12] A. Michaelis u. R. Kaeche, Ber. dtsch. chem. Ges. 31, 1048 (1898); A. E. Arbusov, J. Russ. Phys. Chem. Soc. 38, 687 (1906).

[13] W. Gerrard u. W. J. Green, J. Chem. Soc. 1951, 2550.

[14] F. Weygand, W. Steglich, I. Lengyel, F. Fraunberger, A. Maierhofer u. W. Oettmeier, Chem. Ber. 99, 1944 (1966).

Verb.	Ausb. (%)	Fp (°C) des Rohprodukts
Boc-Ala-OCH ₃	80	33–34
Boc-Arg(NO ₂)	82	122–124
Boc-Cys[<i>p</i> -OCH ₃ (BzI)]-DCHA [a]	90	132
Boc-Glu(OBzI)-DCHA	87	139–140
Boc-Leu	94	Öl [c]
Boc-Lys(Z)-DCHA [b]	82	154–155
Boc-Met	100	Sirup
Boc-Phe	78	85–86
Boc-Pro	93	134–135
Boc-Ser(C ₄ H ₉)	100	Öl [c]

[a] BzI = Benzyl, DCHA = Dicyclohexylammonium.

[b] Z = Benzyloxycarbonyl.

[c] Erstarrt nach einigen Tagen.

Arbeitsvorschrift:

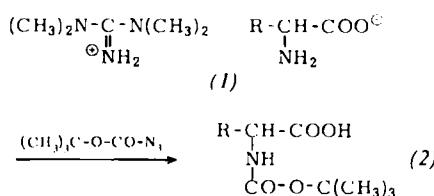
11.5 g (0.1 mol) Prolin wurden in 200 ml Dimethylformamid und 23 g (0.2 mol) 1,1,3,3-Tetramethylguanidin suspendiert. Zu dieser Mischung wurden unter Rühren und Kühlung im Eisbad 21.5 g (0.15 mol) tert.-Butyloxycarbonylazid innerhalb von 30 min getropft, wobei Lösung eintrat. Der Ansatz wurde noch drei Tage bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen und der Rückstand in 500 ml Äthylacetat und 200 ml 20-proz. Citronensäure-Lösung aufgenommen. Die wässrige Phase wurde abgetrennt, nochmals mit 300 ml Äthylacetat extrahiert und die vereinigten Auszüge dreimal mit je 200 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und im Vakuum eingeengt. Die Kristallisation des Rückstandes aus Äthylacetat/Petroläther ergab 20.0 g (93%) *N*-tert.-Butyloxycarbonylprolin.

Eingegangen am 3. November 1971 [Z 564]

Vereinfachte Synthese einiger Boc-Aminosäuren^{[1][]}**

Von Akhtar Ali, Falk Fahrenholz und Boris Weinstein^[1]

Bekanntlich sind tert.-Butyloxycarbonyl-(Boc)-Aminosäuren häufig verwendete Zwischenprodukte für die Peptidsynthese; es gibt mehrere Methoden für ihre Darstellung^[2]. Wir fanden jetzt, daß auch bei der Reaktion der 1,1,3,3-Tetramethylguanidinium-Salze einiger Aminosäuren (1) mit tert.-Butyloxycarbonylazid^[3] in Dimethylformamid als Lösungsmittel Boc-Aminosäuren (2) entstehen. Die hier wiedergegebene einfache Vorschrift erlaubt eine bequeme Aufarbeitung und ergibt eine Reihe von Boc-Aminosäuren (Tabelle) in ausgezeichneten Ausbeuten. Die Boc-Derivate von Ala, Asp, Asn, Glu, Gln und Tyr erhielten wir dagegen nur in mäßigen Ausbeuten.



[*] Dr. A. Ali, Dr. F. Fahrenholz und Prof. Dr. B. Weinstein
Department of Chemistry
University of Washington
Seattle, Washington 98195 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch Grant GM-12616 der National Institutes of Health, U.S. Department of Health, Education and Welfare, unterstützt.

Cyclovinyloge [2π → 2σ]-Photoadditionen^[]**

Von Gerd Kaupp^[1]

Vor kurzem wurde der zweistufige Verlauf formal symmetrieerlaubter [$\pi^2_s + \pi^2_s$]-Singulettphotoadditionen bei intramolekularen Modellen kinetisch nachgewiesen^[1]. Wir berichten jetzt über analoge Mechanismen bei einigen cyclovinylogen^[2] [2π → 2σ]-Photoadditionen.

Elektronenarme Alkene (2) lassen sich photochemisch im Sinne einer [4π + 2π]-Reaktion an Anthracen (1) zu (4) oder (5) addieren (s. Tabelle). Sie konkurrieren dabei mit der [4π + 4π]-Dimerisierung von (1) zu (6). Bei der selektiven Anregung von (1) ($\lambda > 330$ nm) bildet sich aus Fumar-[*trans*-(2b)] und Maleinsäure-dimethylester[*cis*-(2b)] überwiegend das stabilere *trans*-Addukt (4b) [(4b)/(5b) ≈ 98/2]^[2], mit Zimtsäure-methylester [*trans*-

[*] Dr. G. Kaupp
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg, Albertstraße 21

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.

(2c)] entsteht dasselbe Produkt (4c)^[3] wie beim Erhitzen der Komponenten auf 120°C [(1)/trans-(2c) = 1/10, 3 Tage, 67%]. Diese Ergebnisse schließen symmetrieerlaubte [π 4_s+ π 2_a]-Prozesse aus (vgl. z.B.^[4]) und belegen das Auftreten von Zwischenprodukten (3) mit Rotation um die ursprüngliche CC-Doppelbindung.

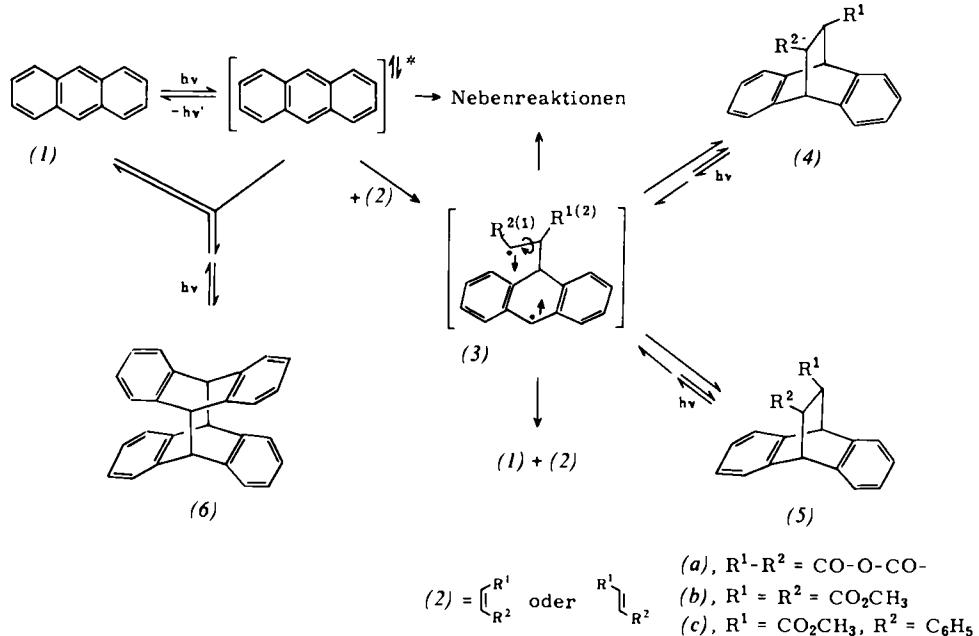


Tabelle. Ausbeuten [a] und Fluoreszenzlösung [b] bei der Reaktion von Anthracen (1) in Benzol unter N_2 bei 25°C mit Alkenen (2).

Alken	(2). cis:trans [c]	Produkt (%) (4)	Produkt (%) (6)	Fluoreszenz- lösung (%)
(2a)	—	72 [d]	13	65
trans-(2b)	4,96	40	12	48
cis-(2b)	92,8	25	65	26
trans-(2c)	18,82	19	34	12

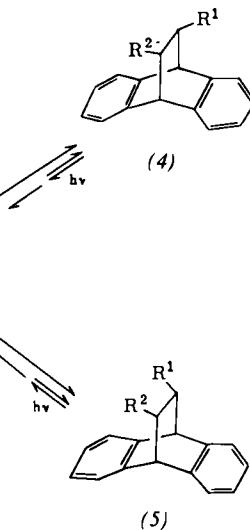
[a] $c_0 = 2.0 \cdot 10^{-3}$ mol (1)/l und $2.0 \cdot 10^{-2}$ mol (2)/l; $\lambda > 330$ nm.
 [b] $c = 2 \cdot 10^{-6}$ mol (1)/l und $2.0 \cdot 10^{-2}$ mol (2)/l; $\lambda_{ex} = 378$ nm; die Eigenlöschung von (1) kann vernachlässigt werden.

[c] Nach vollständiger Umwandlung von (1).
 [d] (5a).

Die Daten der Tabelle zeigen, daß die sterisch weniger anspruchsvollen, elektronenärmeren Alkene (2) erfolgreich mit (1) um elektronisch angeregtes Singulettanthracen konkurrieren können. (Das Ausmaß der damit verbundenen Fluoreszenzlösung kann wegen Neben- und Rückreaktionen allerdings nicht zur Bestimmung photochemischer Geschwindigkeitskonstanten herangezogen werden.) Bei elektronenreicherem Olefinen wie Cyclopenten, Cyclohexen oder Stilben läßt sich unter den Standardbedingungen weder eine Lösung der Anthracenfluoreszenz noch eine Bildung von Addukten des Typs (4) oder (5) nachweisen.

Zur weiteren Sicherung des Singulettmechanismus der [4π+2π]-Photoadditionen dienen äußere Schweratomeffekte, welche die Bildung von Triplettanthracen nachweislich begünstigen^[5]: In Äthylbromid sinkt unter Standardbedingungen die Ausbeute an (6) und (4) in allen Fällen unter 5%, und die Alkene (2b) und (2c) liegen bei Reaktionsabbruch zu mehr als 99% in der trans-Form vor^[6]. Auch die Addition von (2a) zu (5a) ist wie erwartet stark verlangsamt (Ausbeute unter Standardbedingungen: 26%).

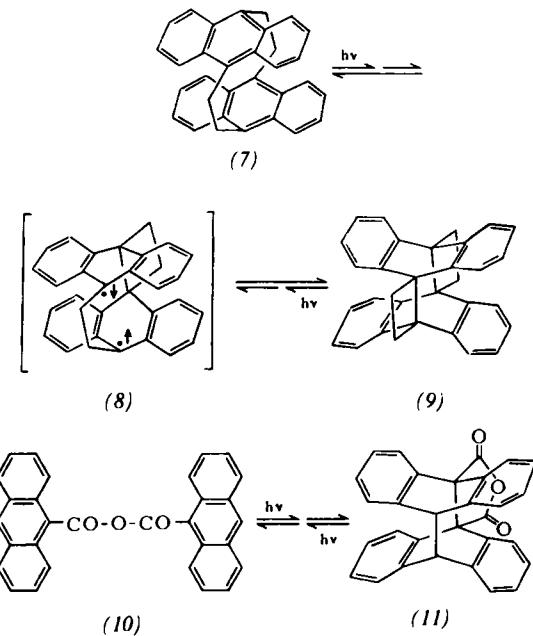
Die Singulett-[4π+4π]-Dimerisierung von Anthracen-derivaten^[7] läßt sich formal als symmetrieerlaubte [π 4_s+ π 4_s]-Reaktion deuten, wobei sich aus einem Excimeren (typischer Aromatenabstand ca. 3,3 Å) unter Umhybridisierung an den vier *méso*-Positionen die beiden neuen σ-Bindungen gleichzeitig bilden (Bindungslänge



ca. 1,6 Å; vgl. S. 320 in^[5]). Eine experimentelle Überprüfung dieser Vorstellungen gelingt durch Messung der Quantenausbeute von Hin- und Rückreaktion an einem Modell^[1,2], das bereits zwei Anthracenkerne im Molekül enthält.

[2.2](9,10)Anthracenophan (7)^[8] mit einem Abstand der Kerne von etwa 3 Å (Molekülmodelle sowie Vergleich mit [2.2]Paracyclophan^[9]) reagiert mit einer Quantenausbeute $\Phi = 0.30$ (CH_2Cl_2 oder C_2H_5Br ; 450, 365, 334 oder 282 nm; N_2 oder O_2)^[10] einheitlich und ohne nachweisbare Fluoreszenz (Absorptionsbeginn bei ca. 550 nm) zum Polycyclus (9)^[18], welcher durch 282 nm-Anregung mit $\Phi = 0.6$ wieder in (7) übergeht. Auch hierbei läßt sich keine Fluoreszenz nachweisen, obwohl bei längerer 282 nm-Belichtung uneinheitlich fluoreszierende Nebenprodukte entstehen. Die Summe der Quantenausbeuten $\Phi_{\text{hin}} + \Phi_{\text{rück}}$ bleibt unter dem Grenzwert 1 und steht daher im Einklang mit einem gemeinsamen Singulett-Zwischenprodukt (8), auch weil weder Sauerstoff noch Äthylbromid eine Änderung der Quantenausbeuten bewirken. Dieses Ergebnis legt nahe, daß auch zur Deutung der kinetischen Daten bei der Photodimerisierung von (1) und der Photospaltung von (6)^[2], abweichend von theoretischen Vorstellungen^[5], ein biradikalisches Zwischenprodukt [analog (8)] angenommen werden muß.

Die von beiden Seiten nahezu quantitative Bildung des Zwischenprodukts (8) (vgl.^[11]) zeigt, daß der photochemische Primärprozeß keine wesentliche Aktivierung erfordert. Dementsprechend verläuft die Photolyse von (7) sowie (9) in einem KBr-Preßling bei -190°C ebenfalls ohne erkennbare Lumineszenz^[11]. Im Gegensatz dazu verhält sich das Anhydrid (10)^[12], dessen langwellige Absorption bis etwa 470 nm reicht, mechanistisch weniger eindeutig, weil mehrere Konformationen von (10) denkbar sind und weil die Photozwischenprodukte aus (10) und (11)^[12] nicht identisch sein müssen.



Bei Ausschluß von Feuchtigkeit reagiert (10) einheitlich ($8 \cdot 10^{-5} - 2 \cdot 10^{-4}$ mol/l, CH_2Cl_2 , 25°C , 365 oder 334 nm, N_2 oder O_2 , $4 \cdot 10^{-7} - 5 \cdot 10^{-7}$ Einstein/min) mit der Quantenausbeute $\Phi = 0.031$ zu (11); es konkurriert eine verhältnismäßig intensive gelbgrüne Fluoreszenz (in CH_2Cl_2 , 365 nm, 25°C ; $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor.}} = 520 \text{ nm}$, $\Phi_{\text{Fl}} = 3.5 \cdot 10^{-3}$). Bei -190°C (CH_2Cl_2) sind nur 17% Umsatz (10) \rightarrow (11) erreichbar. Die Photoreaktion läßt sich in einem KBr-Preßling (25°C) intermolekular durchführen, jedoch ist kristallines (10) bei -190°C photostabil (IR-Nachweis).

Zur Deutung dieser Ergebnisse wird angenommen, daß nur ein geringer Anteil von gelöstem (10) in der für die Bildung der ersten σ -Bindung günstigen Konformation vorliegt und daß die thermische Nachlieferung dieses Konformeren bei -190°C eingefroren ist. Auch das Fehlen eines (bei der Dimerisierung von (1) beobachteten) Schweratomeffekts in Äthylbromid ($\Phi = 0.0315$; 25°C) spricht gegen die photochemische Erzeugung der reaktiven Konformation.

Eingegangen am 26. Oktober 1971 [Z 569]

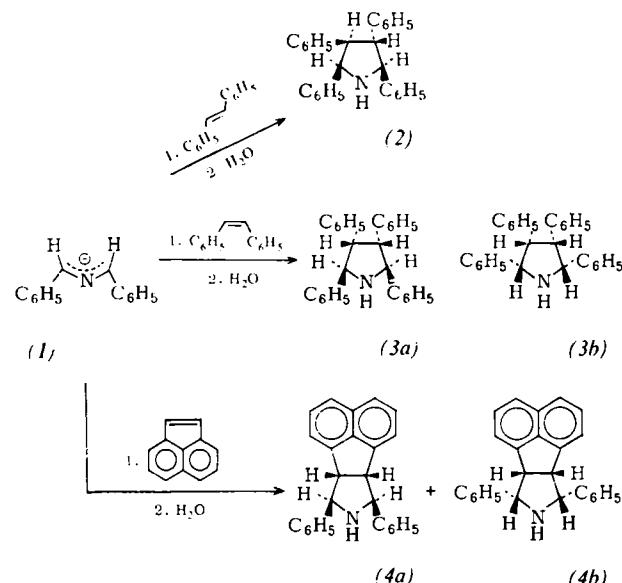
- [1] G. Kaupp, Angew. Chem. 83, 361 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 340 (1971).
- [2] G. Kaupp, Chimia 25, 230 (1971).
- [3] $\text{Fp} = 120^\circ\text{C}$; NMR (CDCl_3): $\tau = 2.5 - 3.1$ (11 H/m), 3.25 - 3.55 (2 H/m), 5.25 (1 H/d, $J = 2.5$), 5.8 (1 H/d, 6.4 (1 H/dAB, $J = 6.1, 2.5$), 6.45 (3 H/s), 7.0 ppm (1 H/dBA); UV (CH_3CN): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 220$ (16000) (sh), 254 (770) (sh), 259 (960), 265.5 (1220), 272.5 (1270), 286 nm (40) (sh); Fluoreszenz (Cyclohexan 220-272 nm): $\lambda_{\text{max}}^{\text{kor.}} = 286 \text{ nm}$; $\Phi_{\text{Fl}} = 0.38$.
- [4] D. R. Arnold, L. B. Gillis u. E. B. Whipple, Chem. Commun. 1969, 918; R. B. Woodward u. R. Hoffmann, Angew. Chem. 81, 797 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 781 (1969).
- [5] J. B. Birks: Photophysics of Aromatic Molecules. Interscience, New York 1970, S. 208ff. und 439ff.
- [6] Damit wird deutlich (s. auch Tabelle), daß sowohl ein Singulett- als auch ein Triplettsmechanismus für die sensibilisierte *cis/trans*-Isomerisierung elektronenärmer Alkene zutrifft.
- [7] E. J. Bowen, Advan. Photochem. 1, 23 (1963); D. O. Cowan u. W. W. Schmiegel, Angew. Chem. 83, 545 (1971); Angew. Chem. internat. Edit. 10, 517 (1971) (die experimentellen Daten schließen weitere Zwischenprodukte nicht aus; D. O. Cowan, persönliche Mitteilung, 25. Juni 1971).
- [8] J. H. Golden, J. Chem. Soc. 1961, 3741.
- [9] D. K. Lonsdale, H. J. Milledge u. K. V. K. Rao, Proc. Roy. Soc. A 255, 82 (1960).

- [10] Zur photokinetischen Bestimmung von Quantenausbeuten vgl. [2] sowie G. Kaupp u. H. Prinzbach, Helv. Chim. Acta 52, 956 (1969); Liebigs Ann. Chem. 725, 52 (1969); Chem. Ber. 104, 182 (1971).
- [11] Nach 1,2-Diphenyl- und 1-Methoxycarbonyl-2-phenyl-norbornadien (vgl. [1]) reagieren bei -190°C in einem Äther/Alkohol-Glas (2:1) ohne erkennbare Lumineszenz reversibel zu den Quadricyclanen.
- [12] F. D. Greene, S. L. Misrock u. J. R. Wolfe, J. Amer. Chem. Soc. 77, 3852 (1955).

Stereochemie der Cycloaddition von 1,3-Diphenyl-2-azallyllithium an Alkene bei 0°C ^{[11][**]}

Von Thomas Kauffmann und Edgar Köppelmann^[*]

Wir haben aus *N*-Benzyliden-benzylamin mit Lithium-diisopropylamid erzeugtes 1,3-Diphenyl-2-azallyllithium^[3] unter Stickstoff in THF (tiefrote Lösung) bei 0°C mit *trans*- und *cis*-Stilben sowie mit Acenaphthylen umgesetzt (Molverhältnis jeweils 1:1) und die Konfiguration der durch Hydrolyse erhaltenen Pyrrolidine NMR-spektroskopisch bestimmt^[4]. Die Resultate sind aus Formeln und Tabelle zu ersehen.



eingesetzt	erhaltene Pyrrolidine	Ausb. (%)	Fp (°C)
<i>trans</i> -Stilben	(2)	83	110-111
<i>cis</i> -Stilben	(3a) oder (3b)	21 [a]	113-114
Acenaphthylen	(4a) + (4b)	40 + 40	176 und 194

[a] Beim *cis*-Stilben, das zum großen Teil unumgesetzt blieb, wegen Lichtempfindlichkeit braunes Reaktionsgefäß.

Nach diesen Ergebnissen haben die durch [1,3]-anionische Cycloaddition^[2] erhaltenen Pyrrolidine im „Alken-Erbteil“ stets die Konfiguration des eingesetzten Alkens, was stereospezifische *cis*-Addition der Alkene beweist (keine Alternative beim Acenaphthylen). Im „2-Azallyl-Erbteil“ besitzen die Phenylreste der Pyrrolidine durchweg *cis*-Konfiguration, wodurch die stereospezifische Anlagerung immer des gleichen 1,3-Diphenyl-2-azallyl-Anions^[5] nahegelegt wird.

[*] Prof. Dr. Th. Kauffmann und Dr. E. Köppelmann
Organisch-Chemisches Institut der Universität
44 Münster, Orléans-Ring 23

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.